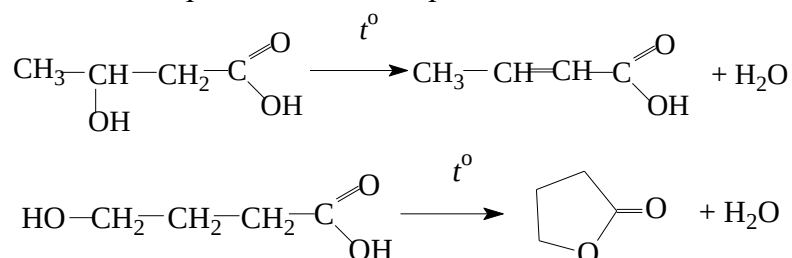


Решения заданий отборочного этапа олимпиады «Ломоносов» по химии 10 класс

Задача 1 (8 баллов)

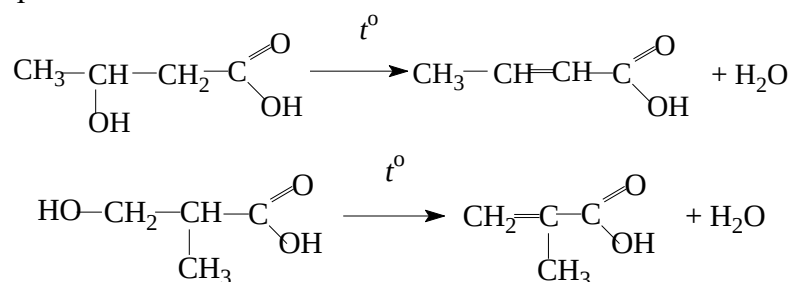
1.1. В результате дегидратации при нагревании двух изомерных гидроксикислот, отвечающих формуле $C_4H_8O_3$, образуются два изомера, относящиеся к разным классам органических соединений. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. 3-Гидроксипропановая и 4-гидроксипропановая кислоты являются изомерами, продукты их внутримолекулярной дегидратации – также изомеры, отвечающие формуле $C_4H_6O_2$. Продукты относятся к разным классам органических соединений:

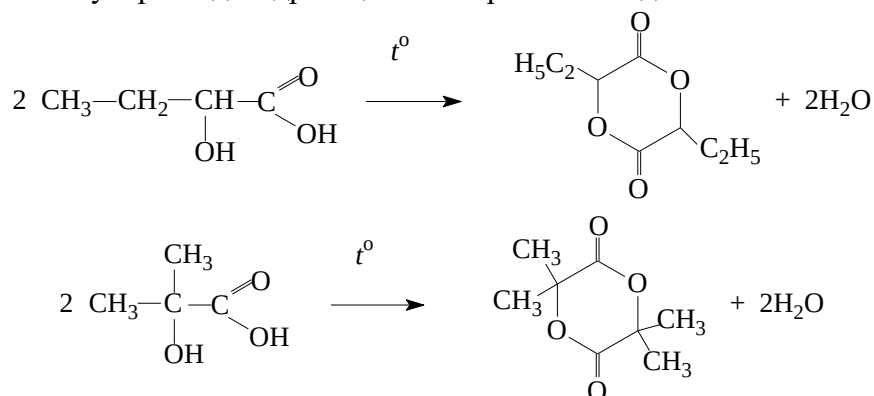


1.2. В результате дегидратации при нагревании двух изомерных гидроксикислот, отвечающих формуле $C_4H_8O_3$, образуются два изомера, относящиеся к одному классу органических соединений. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. 3-Гидроксипропановая и 3-гидрокси-2-метилпропановая кислоты – изомеры, продукты их внутримолекулярной дегидратации – также изомеры, отвечающие формуле $C_4H_6O_2$. Продукты реакций относятся к одному классу органических соединений – к одноосновным непредельным кислотам:

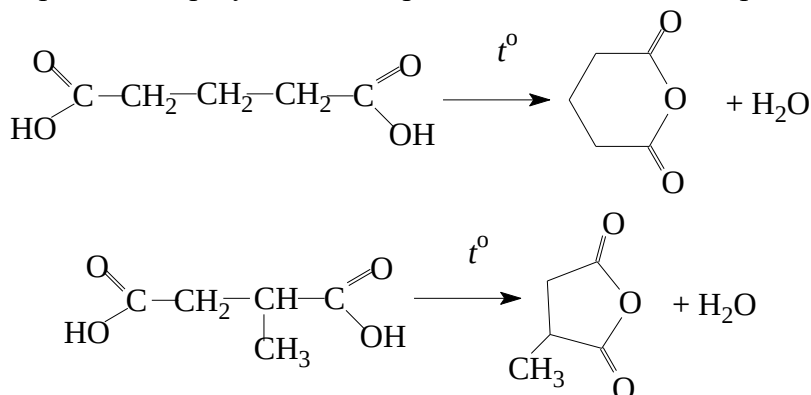


Еще один вариант решения – пара изомерных α -гидроксикислот, образующих в результате межмолекулярной дегидратации изомерные лактиды:



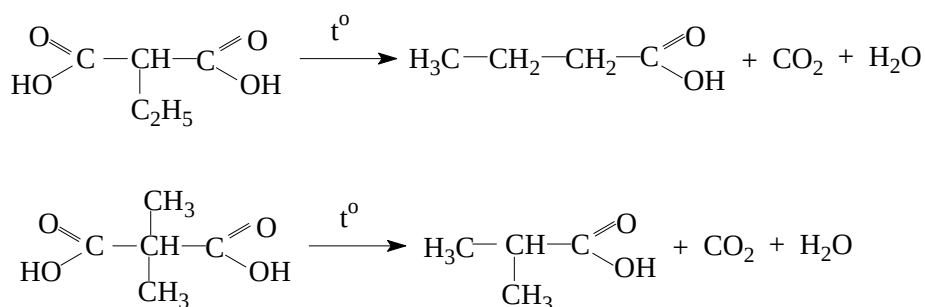
1.3. В результате дегидратации при нагревании двух изомерных карбоновых кислот, отвечающих формуле $C_5H_8O_4$, образуются два изомера. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. Дикарбоновые кислоты $C_5H_8O_4$ – глутаровая и метилянтарная – изомеры, в результате их дегидратации образуются изомерные циклические ангидриды:



1.4. В результате декарбоксилирования при нагревании двух изомерных карбоновых кислот, отвечающих формуле $C_5H_8O_4$, образуются два изомера. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций декарбоксилирования.

Решение. Дикарбоновые кислоты $C_5H_8O_4$ – этилмалоновая и диметилмалоновая – изомеры. В результате декарбоксилирования этих кислот образуются изомерные монокарбоновые кислоты, отвечающие формуле $C_4H_8O_2$:



Единая система оценивания для всех вариантов: правильные структуры двух изомерных кислот – по 2 балла каждая, правильные структуры изомерных продуктов при наличии реакций их получения – по 2 балла. Итого $2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 8$ баллов.

Задача 2 (8 баллов)

2.1. Водный раствор при 20 °С содержит ионов H^+ в тысячу раз больше, чем ионов OH^- . Найдите pH раствора.

Решение. По условию задачи, в растворе
 $[H^+] = 1000[OH^-]$.

Ионное произведение воды:

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2 / 1000 = 10^{-14}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= \sqrt{1000 \cdot 10^{-14}} = \sqrt{10^{-11}} = 10^{-5.5} \text{ (моль/л)}. \\
 \text{pH} &= -\lg[H^+] = -\lg(10^{-5.5}) = 5.5.
 \end{aligned}$$

Ответ: pH = 5.5.

2.2. Водный раствор при 20 °С содержит ионов H^+ в сто раз больше, чем ионов OH^- . Найдите pH раствора.

Решение. По условию задачи, в растворе

$$[\text{H}^+] = 100[\text{OH}^-].$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 / 100 = 10^{-14}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{100 \cdot 10^{-14}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-6}) = 6.$$

Ответ: pH = 6.

2.3. Водный раствор при 20 °С содержит ионов H^+ в тысячу раз меньше, чем ионов OH^- . Найдите pH раствора.

Решение. По условию задачи, в растворе

$$1000 [\text{H}^+] = [\text{OH}^-].$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1000[\text{H}^+]^2 = 10^{-14}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1000}} = \sqrt{10^{-17}} = 10^{-8.5} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-8.5}) = 8.5.$$

Ответ: pH = 8.5.

2.4. Водный раствор при 20 °С содержит ионов H^+ в сто раз меньше, чем ионов OH^- . Найдите pH раствора.

Решение. По условию задачи, в растворе

$$100[\text{H}^+] = [\text{OH}^-].$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 100[\text{H}^+]^2 = 10^{-14}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{100}} = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-8}) = 8.$$

Ответ: pH = 8.

Система оценивания для всех вариантов задачи одинаковая. Правильное значение концентрации H^+ – 5 баллов, правильное значение pH – 3 балла. Оценивается только подробно записанное решение (с промежуточным выкладками). За решение, состоящее только из записи правильных численных ответов – 0 баллов.

Задача 3 (12 баллов)

3.1. Автомобилист накачал колеса машины до давления 2 атм. За ночь похолодало, температура воздуха упала на десять градусов до -5°C , и на щитке приборов загорелся сигнал недопустимо низкого давления в шинах. Сколько времени потребуется, чтобы подкачать все шины до исходного давления, если объем камеры шины составляет 80 л и остается

постоянным, а производительность компрессора (скорость нагнетания воздуха при внешнем атмосферном давлении) равна 20 л/мин?

Решение. Количество вещества воздуха в шине с объемом камеры $V_{ш}$ при рабочем давлении p_1 (2 атм) и первоначальной температуре T_1 :

$$n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1}.$$

После того, как температура упала до T_2 и шину подкачали до исходного давления p_1 , общее число моль воздуха в шине составило

$$n_1 + n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2},$$

где n_x – число моль «докачиваемого» воздуха. Отсюда

$$n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}.$$

Тогда объем «докачиваемого» воздуха при внешнем атмосферном давлении p^0 (1 атм) и температуре T_2 составит

$$V_x = \frac{n_x RT_2}{p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2) RT_2}{RT_1 T_2 p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0}.$$

Время, необходимое, чтобы подкачать одно колесо при скорости нагнетания воздуха r :

$$t_1 = \frac{V_x}{r} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0 r} = \frac{2 \cdot 80 \cdot 10}{278 \cdot 1 \cdot 20} = 0.29 \text{ мин},$$

а время, необходимое, чтобы подкачать все четыре колеса автомобиля, составит

$$t = 4 \cdot t_1 = 4 \cdot 0.29 = 1.16 \text{ мин} = 1 \text{ мин } 10 \text{ с}.$$

Ответ: 1 мин 10 с.

Расчет количества воздуха в шине – 2 балла, оценка разности количества воздуха при разных температурах – 4 балла, расчет объема «докачиваемого» воздуха – 2 балла, правильный расчет времени на подкачку четырех колес автомобиля – 4 балла.

Всего $2 + 4 + 2 + 4 = 12$ баллов.

3.2. Автомобилист накачал колеса машины до давления 2.5 атм. На следующий день похолодало, температура воздуха упала до -15°C , и на щитке приборов загорелся сигнал недопустимо низкого давления в шинах. На сколько градусов упала температура, если объем камеры шины составляет 60 л и остается постоянным, производительность компрессора (скорость нагнетания воздуха при внешнем атмосферном давлении) равна 15 л/мин, и автомобилисту потребовалось 2 минуты 12 секунд, чтобы подкачать все шины до исходного давления?

Решение. Количество вещества воздуха в шине с объемом камеры $V_{ш}$ при рабочем давлении p_1 (2.5 атм) и первоначальной температуре T_1 :

$$n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1}.$$

После того, как температура упала до T_2 и шину подкачали до исходного давления p_1 , общее число моль воздуха в шине составило

$$n_1 + n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2},$$

где n_x – число моль «докачиваемого» воздуха. Отсюда

$$n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}.$$

Тогда объем «докачиваемого» воздуха при внешнем атмосферном давлении p^0 (1 атм) и температуре T_2 составит

$$V_x = \frac{n_x RT_2}{p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2) RT_2}{RT_1 T_2 p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0}.$$

Время, необходимое, чтобы подкачать одно колесо при скорости нагнетания воздуха r :

$$t_1 = \frac{V_x}{r} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0 r}.$$

Из условий задачи, время на подкачку одного колеса равно

$$t_1 = 2.2 / 4 = 0.55 \text{ мин.}$$

Тогда падение температуры составило

$$T_1 - T_2 = \frac{t_1 T_1 p^0 r}{p_1 V_{ш}} = \frac{0.55 \cdot 258 \cdot 1 \cdot 15}{2.5 \cdot 60} = 14.2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: температура понизилась на 14.2 °C.

Расчет количества воздуха в шине – 2 балла, оценка разности количества воздуха при разных температурах – 4 балла, расчет объема «докачиваемого» воздуха – 2 балла, правильный расчет падения температуры – 4 балла.

Всего 2 + 4 + 2 + 4 = 12 баллов.

3.3. Мотоциклист накачал колеса мотоцикла до давления 2.5 атм. За ночь похолодало, температура воздуха упала на десять градусов, и на щитке приборов загорелся сигнал недопустимо низкого давления в шинах. Определите температуру воздуха до похолодания, если объем камеры шины составляет 60 л и остается неизменным, производительность компрессора (скорость нагнетания воздуха при внешнем атмосферном давлении) равна 10 л/мин, и мотоциклисту потребовалось 1 мин 4 с, чтобы подкачать все шины до исходного давления.

Решение. Количество вещества воздуха в шине с объемом камеры $V_{ш}$ при рабочем давлении p_1 (2.5 атм) и первоначальной температуре T_1 :

$$n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1}.$$

После того, как температура упала до T_2 и шину подкачали до исходного давления p_1 , общее число моль воздуха в шине составило

$$n_1 + n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2},$$

где n_x – число моль «докачиваемого» воздуха. Отсюда

$$n_x = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - n_1 = \frac{p_1 V_{ш}}{RT_2} - \frac{p_1 V_{ш}}{RT_1} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}.$$

Тогда объем «докачиваемого» воздуха при внешнем атмосферном давлении p^0 (1 атм) и температуре T_2 составит

$$V_x = \frac{n_x RT_2}{p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2) RT_2}{RT_1 T_2 p^0} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0}.$$

Время, необходимое, чтобы подкачать одно колесо при скорости нагнетания воздуха r :

$$t_1 = \frac{V_x}{r} = \frac{p_1 V_{ш} (T_1 - T_2)}{T_1 p^0 r}.$$

Из условий задачи, время на подкачку одного колеса равно

$$t_1 = 1.066 / 2 = 0.533 \text{ мин.}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_w (T_1 - T_2)}{t_1 p^0 r} = \frac{2.5 \cdot 60 \cdot 10}{0.533 \cdot 1 \cdot 10} = 281 \text{ K} = 8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: 8 °С.

Расчет количества воздуха в шине – 2 балла, оценка разности количества воздуха при разных температурах – 4 балла, расчет объема «докачиваемого» воздуха – 2 балла, правильный расчет температуры – 4 балла.

Всего $2 + 4 + 2 + 4 = 12$ баллов.

3.4. Автомобилист накачал колеса машины до давления 2.5 атм. На следующий день похолодало, температура воздуха упала на десять градусов до $-3 \text{ }^\circ\text{C}$, и на щитке приборов загорелся сигнал недопустимо низкого давления в шинах. Автомобилисту потребовалось 1 мин 47 с, чтобы подкачать все шины до исходного давления. Определите производительность компрессора (скорость нагнетания воздуха при внешнем атмосферном давлении), если объем камеры шины составляет 50 л и остается неизменным.

Решение. Количество вещества воздуха в шине с объемом камеры V_w при рабочем давлении p_1 (2.5 атм) и первоначальной температуре T_1 :

$$n_1 = \frac{p_1 V_w}{RT_1}.$$

После того, как температура упала до T_2 и шину подкачали до исходного давления p_1 , общее число моль воздуха в шине составило

$$n_1 + n_x = \frac{p_1 V_w}{RT_2},$$

где n_x – число моль «докачиваемого» воздуха. Отсюда

$$n_x = \frac{p_1 V_w}{RT_2} - n_1 = \frac{p_1 V_w}{RT_2} - \frac{p_1 V_w}{RT_1} = \frac{p_1 V_w (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}.$$

Тогда объем «докачиваемого» воздуха при внешнем атмосферном давлении p^0 (1 атм) и температуре T_2 составит

$$V_x = \frac{n_x RT_2}{p^0} = \frac{p_1 V_w (T_1 - T_2) RT_2}{RT_1 T_2 p^0} = \frac{p_1 V_w (T_1 - T_2)}{T_1 p^0}.$$

Из условий задачи, время на подкачку одного колеса равно

$$t_1 = 1.78 / 4 = 0.445 \text{ мин.}$$

Тогда скорость нагнетания воздуха составит

$$r = \frac{V_x}{t_1} = \frac{p_1 V_w (T_1 - T_2)}{T_1 p^0 t_1} = \frac{2.5 \cdot 50 \cdot 10}{270 \cdot 1 \cdot 0.445} = 10 \text{ л/мин.}$$

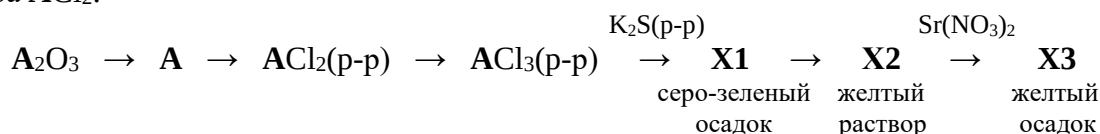
Ответ: 10 л/мин.

Расчет количества воздуха в шине – 2 балла, оценка разности количества воздуха при разных температурах – 4 балла, расчет объема «докачиваемого» воздуха – 2 балла, правильный расчет скорости нагнетания воздуха – 4 балла.

Всего $2 + 4 + 2 + 4 = 12$ баллов.

Задача 4 (14 баллов)

4.1. Определите металл **A** и состав соединений **X1** – **X3**. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску соединения A_2O_3 и водного раствора ACl_2 .

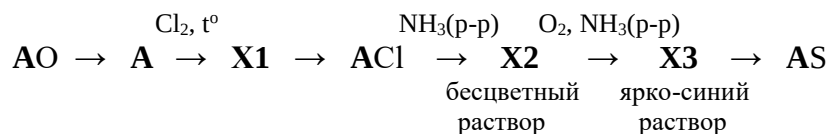


Решение. Металл **A** – хром. Уравнения возможных реакций:

- 1) $Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t} 2Cr + Al_2O_3$
- 2) $Cr + 2HCl(p-p) \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$
- 3) $4CrCl_2 + O_2 + 4HCl(p-p) \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$
- 4) $2CrCl_3 + 3K_2S + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6KCl$
- 5) $2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH(конц.) \xrightarrow{t} 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$
- 6) $K_2CrO_4 + Sr(NO_3)_2 \rightarrow SrCrO_4\downarrow + 2KNO_3$

Ответ: **A** – хром; **X1** – $Cr(OH)_3$, **X2** – K_2CrO_4 , **X3** – $SrCrO_4$; Cr_2O_3 – темно-зеленый, $CrCl_2$ – голубой раствор.

4.2. Определите металл **A** и состав соединений **X1** – **X3**. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску соединений ACl и AS .

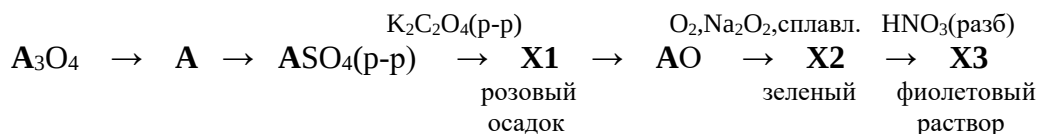


Решение. Металл **A** – медь. Уравнения возможных реакций:

- 1) $CuO + H_2 \xrightarrow{t} Cu + H_2O$
- 2) $Cu + Cl_2 \xrightarrow{t} CuCl_2(тв., безв.)$
- 3) $CuCl_2 + Cu \xrightarrow[t, HCl(конц.)]{} 2CuCl\downarrow$
- 4) $CuCl + 3NH_3 + H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_2]OH + NH_4Cl$
- 5) $4[Cu(NH_3)_2]OH + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O \rightarrow 4[Cu(NH_3)_4](OH)_2$
- 6) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2(NH_4)_2S + 2H_2O$

Ответ: **A** – медь; **X1** – $CuCl_2$ безв., **X2** – $[Cu(NH_3)_2]OH$, **X3** – $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $CuCl$ – белый, CuS – черный.

4.3. Определите металл **A** и состав соединений **X1** – **X3**. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску соединения AO и водного раствора ASO_4 .



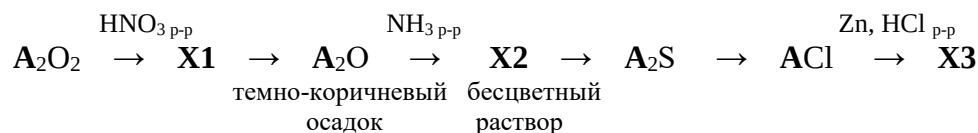
Решение. Металл **A** – марганец. Уравнения возможных реакций:

- 1) $3Mn_2O_3 + 8Al \xrightarrow{t} 9Mn + 4Al_2O_3$
- 2) $Mn + H_2SO_4(разб.) \rightarrow MnSO_4 + H_2\uparrow$

- 3) $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MnC}_2\text{O}_4\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$
 4) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} \text{MnO} + \text{CO}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ (в инертной атмосфере)
 5) $2\text{MnO} + \text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Na}_2\text{MnO}_4$ (сплавление)
 6) $3\text{Na}_2\text{MnO}_4 + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{NaMnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ответ: А – марганец; X1 – MnC_2O_4 , X2 – Na_2MnO_4 , X3 – NaMnO_4 ; раствор MnSO_4 – бледно-розовый, практически бесцветный, MnO – серо-зеленый.

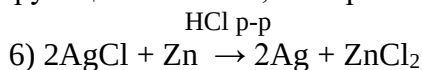
4.4. Определите металл А и состав соединений X1 – X3. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску соединений A_2O_2 и AgCl .



Решение. Металл А – серебро. Уравнения возможных реакций:

- $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NaCl} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Сульфид серебра чрезвычайно инертен (ПР порядка 10^{-50}), растворить его можно только в горячей концентрированной азотной кислоте. Хлорид серебра получают из сульфида хлорирующим обжигом, это промышленный метод.



Ответ: А – серебро; X1 – AgNO_3 , X2 – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, X3 – Ag ; Ag_2O_2 – черный, AgCl – белый.

Система оценивания одинаковая для всех вариантов задачи. Каждое из шести уравнений реакции, правильно записанное и уравненное, – 2 балла, цвет указанных в задаче двух соединений – по 1 баллу за каждое. Всего $2 \cdot 6 + 1 \cdot 2 = 14$ баллов.

Задача 5 (14 баллов)

5.1. Интегральная теплота растворения – количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) при растворении конечного количества вещества в определенном количестве чистого растворителя. Известны интегральные теплоты растворения гидроксида калия в воде при 25 °С и 1 атм (см. таблицу).

Число молей H_2O на 1 моль KOH	Q , кДж/моль	Число молей H_2O на 1 моль KOH	Q , кДж/моль
3	41.80	20	53.95
6	49.87	50	54.33
10	52.66	50000	55.31

1) Какое количество теплоты выделится при растворении 1 моль KOH в воде с образованием 13.6 %-ного (по массе) раствора?

2) Определите массу воды, взятой при 18 °С, которую можно испарить с помощью найденного в п. 1 количества теплоты. При расчете примите, что теплоемкость воды равна 75.3 Дж/(моль·К), а теплота испарения воды составляет 40.7 кДж/моль.

3) Рассчитайте тепловой эффект (на 1 моль КОН) разбавления 34%-ного (по массе) раствора гидроксида калия в 2.5 раза.

Решение. 1) Пусть масса раствора равна 100 г. Тогда в нем содержится 13.6 г КОН и 86.4 г H₂O. Количества вещества гидроксида и воды составляют

$$\nu(\text{KOH}) = 13.6 / 56 = 0.24 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 86.4 / 18 = 4.80 \text{ моль}.$$

Таким образом, в растворе на 1 моль КОН приходится 20 моль H₂O. В таблице для раствора данного состава находим $Q = 53.95$ кДж/моль.

2) Теплота Q расходуется на нагревание n моль воды от температуры T_1 до температуры T_2 и на ее последующее испарение. Запишем уравнение теплового баланса:

$$Q = n \cdot C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + n \cdot Q_{\text{исп}},$$

откуда получим

$$n = Q / (C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}) = 53950 / (75.3 \cdot (100 - 18) + 40700) = 1.15 \text{ моль}.$$

Поскольку в формуле стоит разность температур $T_2 - T_1$, то нет необходимости переводить значения температуры в градусы Кельвина (разность не изменится).

Масса испарившейся воды:

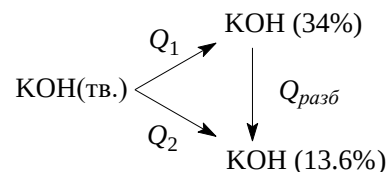
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 1.15 = 20.7 \text{ г}.$$

3) Выполняем расчет, аналогичный п. 1. В 100 г 34%-го раствора содержится $34/56 = 0.61$ моль КОН и $66/18 = 3.67$ моль H₂O. Таким образом, в растворе на 1 моль КОН приходится 6 моль H₂O. И тогда количество теплоты Q_1 , выделившейся при растворении 1 моль КОН в воде с образованием 34%-го раствора, равно 49.87 кДж/моль. При разбавлении этого раствора в 2.5 раза массовая доля щелочи в растворе понизится до $52/2.5 = 13.6\%$, для раствора такого состава теплота растворения $Q_2 = 53.95$ кДж/моль. Теплоту разбавления можно рассчитать по закону Гесса следующим образом (см. рис.):

$$Q_2 = Q_1 + Q_{\text{разб}},$$

$$Q_{\text{разб.}} = Q_2 - Q_1 = 53.95 - 49.87 = 4.08 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 1) 53.95 кДж/моль; 2) 20.7 г; 3) 4.08 кДж/моль.



5.2. Интегральная теплота растворения – количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) при растворении конечного количества вещества в определенном количестве чистого растворителя. Известны интегральные теплоты растворения серной кислоты в воде при 25 °С и 1 атм (см. таблицу).

Число молей H ₂ O на 1 моль H ₂ SO ₄	Q, кДж/моль
1	28.97
5	58.03
10	67.03

Число молей H ₂ O на 1 моль H ₂ SO ₄	Q, кДж/моль
15	70.17
50	73.35
50000	92.34

1) Какое количество теплоты выделится при растворении 1 моль H₂SO₄ в воде с образованием 9.8 %-ного (по массе) раствора?

2) Определите массу воды, взятой при 5 °С, которую можно испарить с помощью найденного в п. 1 количества теплоты. При расчете примите, что теплоемкость воды равна 75.3 Дж/(моль·К), а теплота испарения воды составляет 40.7 кДж/моль.

3) Рассчитайте тепловой эффект (на 1 моль H_2SO_4) разбавления 52%-ного (по массе) раствора серной кислоты в 5.3 раза.

Решение. 1) Пусть масса раствора равна 100 г. Тогда в нем содержится 9.8 г H_2SO_4 и 90.2 г H_2O . Количества вещества кислоты и воды составляют

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.8 / 98 = 0.10 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 90.2 / 18 = 5.01 \text{ моль}.$$

Таким образом, в растворе на 1 моль H_2SO_4 приходится 50 моль H_2O . В таблице для раствора данного состава находим $Q = 73.35$ кДж/моль.

2) Теплота Q расходуется на нагревание n моль воды от температуры T_1 до температуры T_2 и на ее последующее испарение. Запишем уравнение теплового баланса:

$$Q = n \cdot C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + n \cdot Q_{\text{исп}}$$

откуда получим

$$n = Q / (C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}) = 73350 / (75.3 \cdot (100 - 5) + 40700) = 1.53 \text{ моль}.$$

Поскольку в формуле стоит разность температур $T_2 - T_1$, то нет необходимости переводить значения температуры в градусы Кельвина (разность не изменится).

Масса испарившейся воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 1.53 = 27.5 \text{ г}.$$

3) Выполняем расчет, аналогичный п. 1. В 100 г 52%-го раствора содержится $52 / 98 = 0.53$ моль H_2SO_4 и $48 / 18 = 2.67$ моль H_2O . Таким образом, в растворе на 1 моль H_2SO_4 приходится 5 моль H_2O . И тогда количество теплоты Q_1 , выделившейся при растворении 1 моль H_2SO_4 в воде с образованием 52 %-ного раствора, равно 58.03 кДж/моль. При разбавлении этого раствора в 5.3 раза массовая доля кислоты в растворе понизится до $52 / 5.3 = 9.8\%$, для раствора такого состава $Q_2 = 73.35$ кДж/моль. Теплоту разбавления можно рассчитать по закону Гесса следующим образом (см. рис. к задаче 5.1):

$$Q_{\text{разб.}} = Q_2 - Q_1 = 73.35 - 58.03 = 15.32 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 1) 73.35 кДж/моль; 2) 27.5 г; 3) 15.32 кДж/моль.

5.3. Интегральная теплота растворения – количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) при растворении конечного количества вещества в определенном количестве чистого растворителя. Известны интегральные теплоты растворения гидроксида натрия в воде при 25 °С и 1 атм (см. таблицу).

Число молей H_2O на 1 моль NaOH	Q , кДж/моль	Число молей H_2O на 1 моль NaOH	Q , кДж/моль
3	28.89	20	42.87
6	39.87	50	42.53
15	42.84	50000	42.80

1) Какое количество теплоты выделится при растворении 1 моль NaOH в воде с образованием 10.0 %-ного (по массе) раствора?

2) Определите массу воды, взятой при 14 °С, которую можно испарить с помощью найденного в п. 1 количества теплоты. При расчете примите, что теплоемкость воды равна 75.3 Дж/(моль·К), а теплота испарения воды составляет 40.7 кДж/моль.

3) Рассчитайте тепловой эффект (на 1 моль NaOH) разбавления 27 %-ного (по массе) раствора гидроксида натрия в 2.7 раза.

Решение. 1) Пусть масса раствора равна 100 г. Тогда в нем содержится 10.0 г NaOH и 90.0 г H_2O . Количества вещества гидроксида и воды составляют

$$\nu(\text{NaOH}) = 10.0 / 40 = 0.25 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 90.0 / 18 = 5.0 \text{ моль}.$$

Таким образом, в растворе на 1 моль NaOH приходится 20 моль H_2O . В таблице для раствора данного состава находим $Q = 42.87$ кДж/моль.

2) Теплота Q расходуется на нагревание n моль воды от температуры T_1 до температуры T_2 и на ее последующее испарение. Запишем уравнение теплового баланса:

$$Q = n \cdot C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + n \cdot Q_{\text{исп}}$$

откуда получим

$$n = Q / (C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}) = 42870 / (75.3 \cdot (100 - 14) + 40700) = 0.91 \text{ моль.}$$

Поскольку в формуле стоит разность температур $T_2 - T_1$, то нет необходимости переводить значения температуры в градусы Кельвина (разность не изменится).

Масса испарившейся воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0.91 = 16.4 \text{ г.}$$

3) Выполняем расчет, аналогичный п. 1. В 100 г 27%-го раствора содержится $27/40 = 0.675$ моль NaOH и $73/18 = 4.06$ моль H_2O . Таким образом, в растворе на 1 моль NaOH приходится 6 моль H_2O . И тогда количество теплоты Q_1 , выделившейся при растворении 1 моль NaOH в воде с образованием 27%-го раствора, равно 39.87 кДж/моль. При разбавлении этого раствора в 2.7 раза массовая доля щелочи в растворе понизится до $27/2.7 = 10\%$, для раствора такого состава теплота растворения $Q_2 = 42.87$ кДж/моль. Теплоту разбавления можно рассчитать по закону Гесса следующим образом (см. рис. к задаче 5.1):

$$Q_{\text{разб.}} = Q_2 - Q_1 = 42.87 - 39.87 = 3.0 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 1) 42.87 кДж/моль; 2) 16.4 г; 3) 3.0 кДж/моль.

5.4. Интегральная теплота растворения – количество теплоты, которое выделяется (или поглощается) при растворении конечного количества вещества в определенном количестве чистого растворителя. Известны интегральные теплоты растворения азотной кислоты в воде при 25 °С и 1 атм (см. таблицу).

Число молей H_2O на 1 моль HNO_3	Q , кДж/моль	Число молей H_2O на 1 моль HNO_3	Q , кДж/моль
2	20.08	20	32.67
6	29.84	52	32.74
15	32.46	50000	33.27

1) Какое количество теплоты выделится при растворении 1 моль HNO_3 в воде с образованием 6.5 %-ного (по массе) раствора?

2) Определите массу воды, взятой при 23 °С, которую можно испарить с помощью найденного в п. 1 количества теплоты. При расчете примите, что теплоемкость воды равна 75.3 Дж/(моль·К), а теплота испарения воды составляет 40.7 кДж/моль.

3) Рассчитайте тепловой эффект (на 1 моль HNO_3) разбавления 36.8 %-ного (по массе) раствора азотной кислоты в 5.7 раза.

Решение. 1) Пусть $m_{\text{р-ра}} = 100$ г. Тогда в растворе содержится 6.5 г HNO_3 и 93.5 г воды. Количества вещества кислоты и воды составляют

$$\nu(\text{HNO}_3) = 6.5 / 63 = 0.10 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 93.5 / 18 = 5.19 \text{ моль.}$$

Таким образом, в растворе на 1 моль HNO_3 приходится ~52 моль H_2O . В таблице для раствора данного состава находим $Q = 32.74$ кДж/моль.

2) Теплота Q расходуется на нагревание n моль воды от температуры T_1 до температуры T_2 и на ее последующее испарение. Запишем уравнение теплового баланса:

$$Q = n \cdot C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + n \cdot Q_{\text{исп}}$$

откуда получаем

$$n = Q / (C(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}) = 32740 / (75.3 \cdot (100 - 23) + 40700) = 0.7 \text{ моль.}$$

Поскольку в формуле стоит разность температур $T_2 - T_1$, то нет необходимости переводить значения температуры в градусы Кельвина (разность не изменится).

Масса испарившейся воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0.7 = 12.6 \text{ г.}$$

3) Выполняем расчет, аналогичный п. 1. В 100 г 36.8 %-го раствора содержится $36.8 / 63 = 0.58$ моль HNO_3 и $63.2 / 18 = 3.51$ моль H_2O . Таким образом, в растворе на 1 моль HNO_3 приходится 6 моль H_2O . И тогда количество теплоты Q_1 , выделившейся при растворении 1 моль HNO_3 в воде с образованием 36.8 %-ного раствора, равно 29.84 кДж/моль. При разбавлении этого раствора в 5.7 раза массовая доля кислоты в растворе понизится до $36.8 / 5.7 = 6.5\%$, для раствора такого состава теплота растворения $Q_2 = 32.74$ кДж/моль. Теплоту разбавления можно рассчитать по закону Гесса следующим образом (см. рис. к задаче 5.1):

$$Q_{\text{разб.}} = Q_2 - Q_1 = 32.74 - 29.84 = 2.9 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 1) 32.74 кДж/моль; 2) 12.6 г; 3) 2.9 кДж/моль.

Система оценивания для всех вариантов задачи одинаковая: пункт 1) 4 балла, пункт 2) 5 баллов, пункт 3) 5 баллов ($4 + 5 + 5 = 14$ баллов). За неправильную размерность или ее отсутствие – минус 1 балл (не более 1 раза).

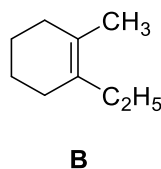
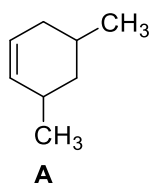
Задача 6 (20 баллов)

6.1. В результате дегидрирования и последующего окисления углеводорода **A** была получена изофталевая (1,3-бензолдикарбоновая) кислота, а из углеводорода **B** – фталева (1,2-бензолдикарбоновая) кислота. Для окисления 3.85 г **A** требуется 224 мл подкисленного 0.25 М раствора перманганата калия. Такой же объём перманганата калия окисляет 8.68 г **B**. Установите строение **A** и **B**, напишите уравнения упомянутых реакций и укажите условия их протекания.

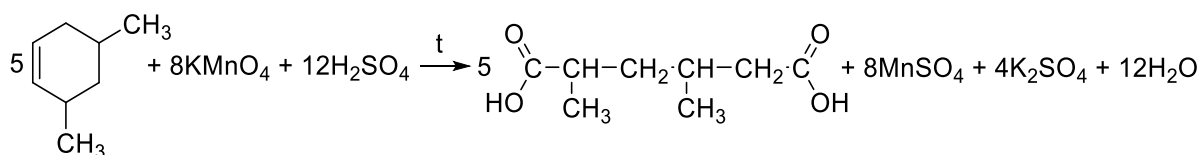
Решение. Углеводороды **A** и **B** – непредельные. Для их окисления было использовано перманганата калия

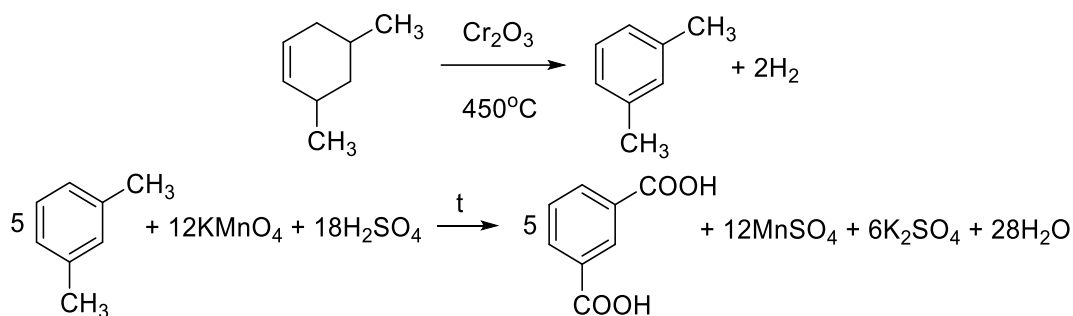
$$v(\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0.25 \cdot 0.224 = 0.056 \text{ моль,}$$

следовательно, неизвестных углеводородов могло бы быть 0.035, 0.047 или 0.07 моль в зависимости от строения исходного непредельного углеводорода. Для углеводорода **A** подходит 0.035 моль, что соответствует молярной массе **A** 110 г/моль, а для углеводорода **B** – 0.07 моль, что соответствует молярной массе **B** 124 г/моль. Единственным решением для таких молярных масс является $14n - 2$, что соответствует алкинам, диенам или циклоалкенам. Принимая во внимание, что при дегидрировании и последующем окислении из углеводорода **A** образуется изофталева, а из углеводорода **B** – фталева кислота, можно предположить следующие структурные формулы.

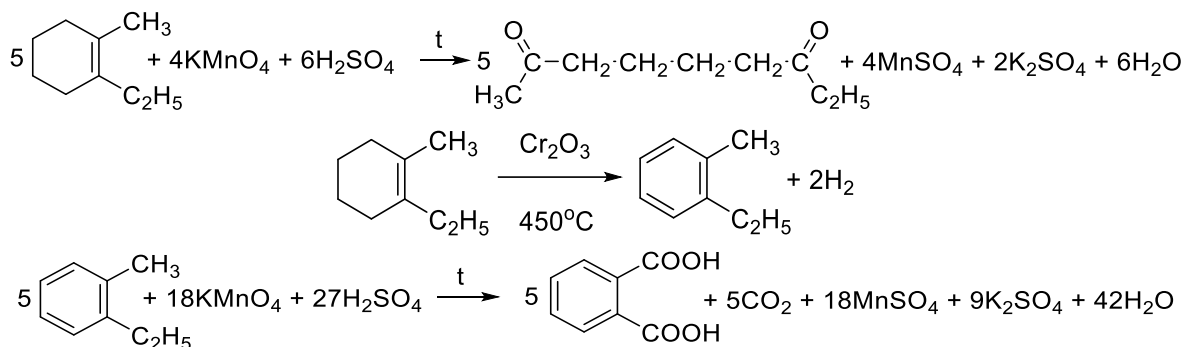


Уравнения протекающих реакций для углеводорода **A**:





Уравнения протекающих реакций для углеводорода **В**:

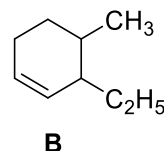
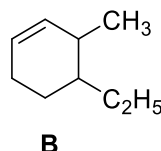
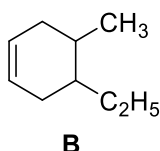
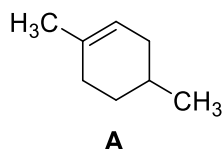


6.2. В результате дегидрирования и последующего окисления углеводорода **А** была получена терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая) кислота, а из углеводорода **В** – фталевая (1,2-бензолдикарбоновая) кислота. Для окисления 5.28 г **А** требуется 192 мл подкисленного 0.25 М раствора дихромата калия. Такой же объём дихромата калия окисляет 4.464 г **В**. Установите строение **А** и **В**, напишите уравнения упомянутых реакций и укажите условия их протекания.

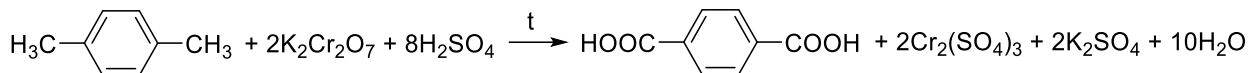
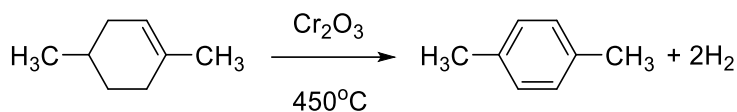
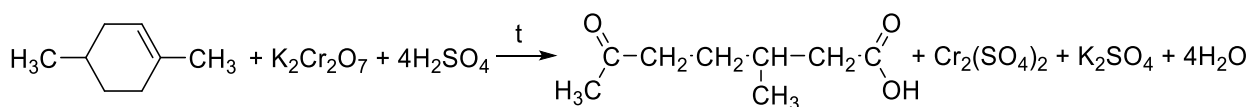
Решение. Углеводороды **А** и **В** – непредельные. Для их окисления было использовано дихромата калия

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c \cdot V = 0.25 \cdot 0.192 = 0.048 \text{ моль,}$$

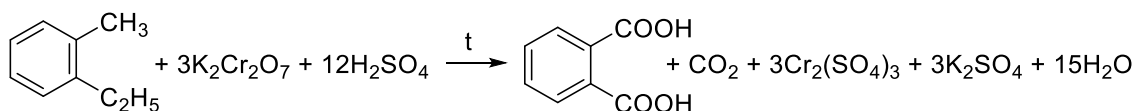
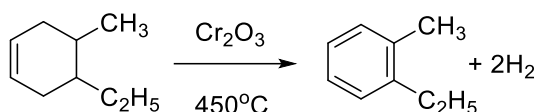
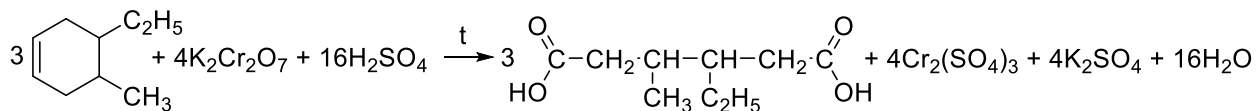
следовательно, неизвестных углеводородов могло бы быть 0.036, 0.048 или 0.072 моль в зависимости от строения исходного непредельного углеводорода. Для углеводорода **А** подходит 0.048 моль, что соответствует молярной массе **А** 110 г/моль, а для углеводорода **В** – 0.072 моль, что соответствует молярной массе **В** 124 г/моль. Единственным решением для таких молярных масс является выражение $14n - 2$, что соответствует алкинам, диенам или циклоалкенам. Принимая во внимание, что при дегидрировании и последующем окислении из углеводорода **А** образуется терефталевая, а из углеводорода **В** – фталевая кислота, можно предположить следующие структурные формулы.



Уравнения протекающих реакций для углеводорода **А**:



Уравнения протекающих реакций для углеводорода **В** (одна из возможных структур):

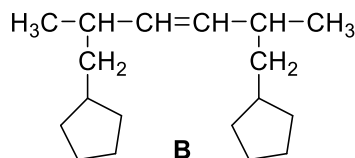
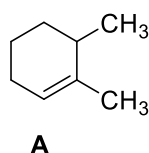


6.3. В результате дегидрирования и последующего окисления углеводорода **А** была получена фталевая (1,2-бензолдикарбоновая) кислота, а из углеводорода **В** – терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая) кислота. Для окисления 6.6 г **А** требуется 300 мл подкисленного 0.2 М раствора дихромата калия. Такой же объём дихромата калия окисляет 11.16 г **В**. Установите строение **А** и **В**, напишите уравнения упомянутых реакций и укажите условия их протекания.

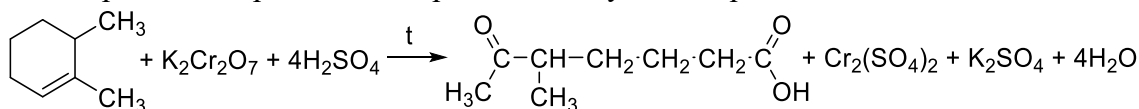
Решение. Углеводороды **А** и **В** – непредельные. Для их окисления было использовано дихромата калия

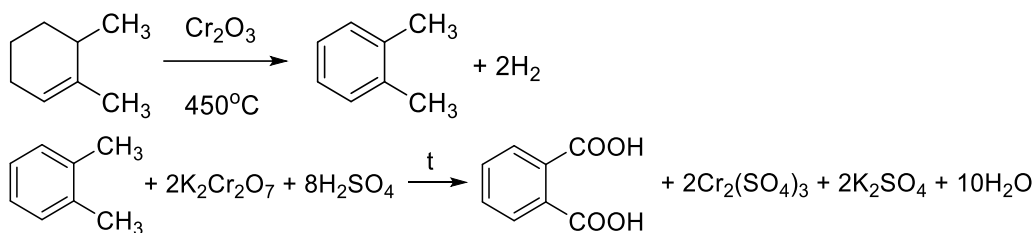
$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c \cdot V = 0.2 \cdot 0.3 = 0.06 \text{ моль,}$$

следовательно, неизвестных углеводородов могло бы быть 0.045, 0.06 или 0.09 моль в зависимости от строения исходного непредельного углеводорода. Для углеводорода **А** подходит 0.06 моль, что соответствует молярной массе **А** 110 г/моль, а для углеводорода **В** – 0.045 моль, что соответствует молярной массе **В** 124 г/моль. Единственным решением для таких молярных масс является выражение $14n - 2$, что соответствует алкинам, диенам или циклоалкенам. Принимая во внимание, что при дегидрировании и последующем окислении из углеводорода **А** образуется фталевая, а из углеводорода **В** – терефталевая кислота, можно предположить следующие структурные формулы.

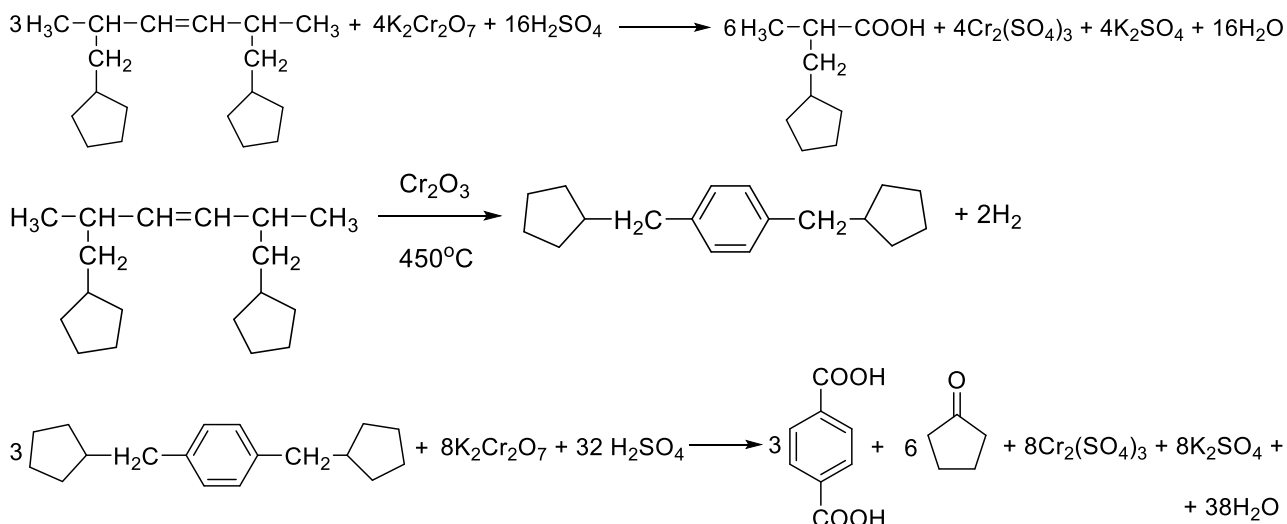


Уравнения протекающих реакций для углеводорода **А**:





Уравнения протекающих реакций для углеводорода **В**:

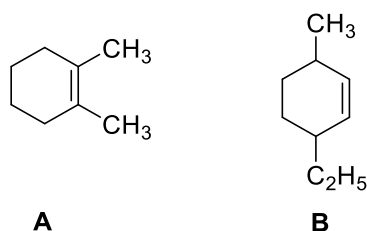


6.4. В результате дегидрирования и последующего окисления углеводорода **А** была получена фталевая (1,2-бензолдикарбоновая) кислота, а из углеводорода **В** – терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая) кислота. Для окисления 4.95 г **А** требуется 180 мл подкисленного 0.2 М раствора перманганата калия. Такой же объём перманганата калия окисляет 2.79 г **В**. Установите строение **А** и **В**, напишите уравнения упомянутых реакций и укажите условия их протекания.

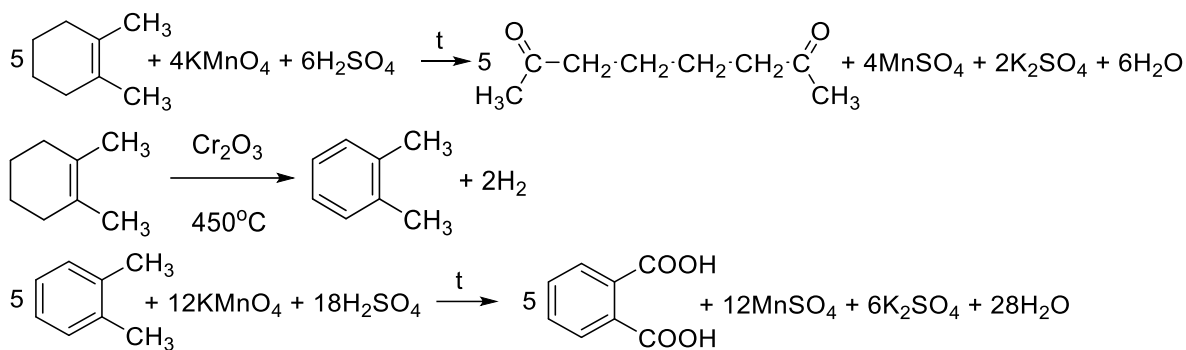
Решение. Углеводороды **А** и **В** – непредельные. Для их окисления было использовано перманганата калия

$$v(\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0.2 \cdot 0.180 = 0.036 \text{ моль,}$$

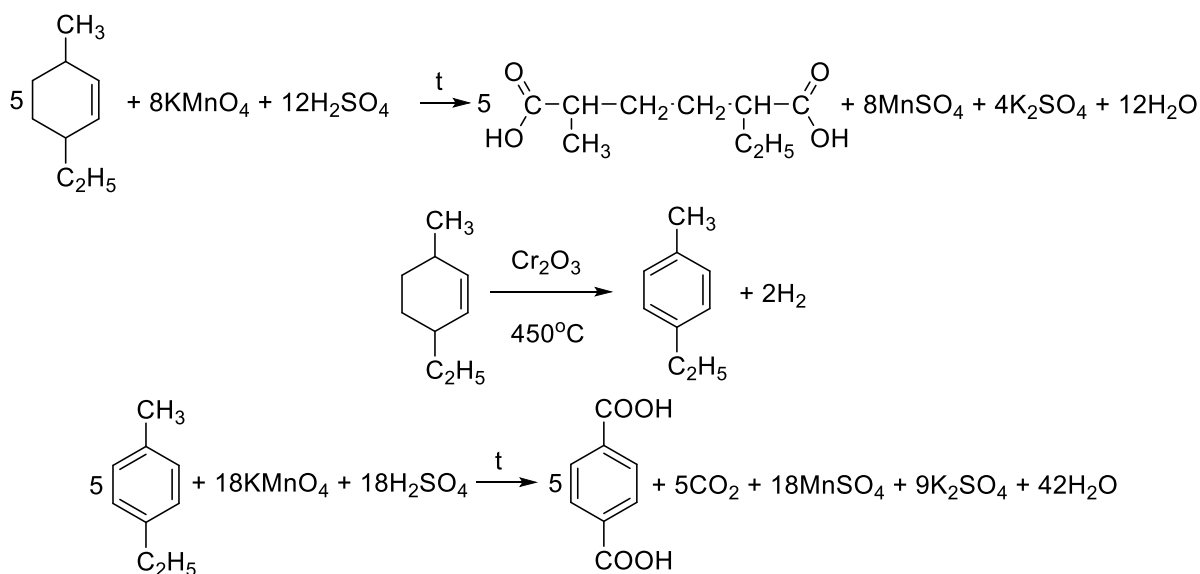
следовательно, неизвестных углеводородов могло бы быть 0.0225, 0.03 или 0.045 моль в зависимости от строения исходного непредельного углеводорода. Для углеводорода **А** подходит 0.045 моль, что соответствует молярной массе **А** 110 г/моль, а для углеводорода **В** – 0.0225 моль, что соответствует молярной массе **В** 124 г/моль. Единственным решением для таких молярных масс является выражение $14n - 2$, что соответствует алкинам, диенам или циклоалкенам. Принимая во внимание, что при дегидрировании и последующем окислении из углеводорода **А** образуется фталевая, а из углеводорода **В** – терефталевая кислота, можно предположить следующие структурные формулы.



Уравнения протекающих реакций для углеводорода **А**:



Уравнения протекающих реакций для углеводорода **B**:



Система оценивания единая для всех вариантов задачи: по 4 балла за правильные структуры **A** и **B**, подтвержденные расчетами, по 2 балла за правильно записанные и уравненные реакции для веществ **A** и **B**. Всего $4 \cdot 2 + 2 \cdot 6 = 20$ баллов.

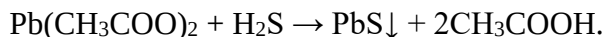
Задача 7 (24 балла)

7.1. В двух баллонах содержатся газы (газовые смеси) с одинаковой относительной плотностью по воздуху. При пропускании газа из первого баллона через 800 мл 0.05 М раствора ацетата свинца(II) образуется 9.56 г черного осадка. При пропускании газа из второго баллона через избыток раствор гидроксида бария образуется 21.70 г осадка, способного прореагировать с 1 М раствором пероксида водорода объемом 100 мл. Известно, что газ из второго баллона был поглощен раствором лишь частично, его объем при этом уменьшился в 2.0 раза. Определите состав непоглощенного газа. Укажите, возможно ли взаимодействие осадка, полученного в растворе ацетата свинца, с перекисью водорода. Определите состав газов (газовых смесей). Напишите уравнения всех перечисленных реакций. Подтвердите свои выводы и ответ расчетами.

Решение. Если предположить, что количество ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ равно количеству образовавшегося осадка, то, зная массу осадка, можно рассчитать его молярную массу:

$$\begin{aligned}
 M(\text{осадка}) &= m(\text{осадка}) / \nu(\text{осадка}) = m(\text{осадка}) / (c \cdot V) = 9.56 / (0.8 \cdot 0.5) = 239 \text{ г/моль,} \\
 M(\text{аниона}) &= M(\text{осадка}) - M(\text{Pb}) = 239 - 207 = 32 \text{ г/моль.}
 \end{aligned}$$

Анион – сульфид-ион S^{2-} , черный осадок – PbS , а газ из первого баллона – сероводород H_2S :



Газ из второго баллона реагирует с гидроксидом бария, проявляя кислотные свойства, а также окисляется пероксидом водорода, следовательно, является восстановителем. Найдем количество восстановленного пероксида водорода:

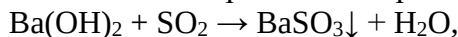
$$v(H_2O_2) = c \cdot V = 1 \cdot 0.1 = 0.1 \text{ моль.}$$

Рассмотрим вариант, когда соль бария реагирует с пероксидом водорода в молярном соотношении 1 : 1. Если $v(\text{соли бария}) = v(H_2O_2) = 0.1 \text{ моль}$, тогда

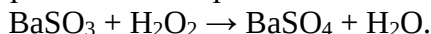
$$M(\text{соли бария}) = m / v = 21.7 / 0.1 = 217 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{аниона}) = 217 - 137 = 80 \text{ г/моль,}$$

что соответствует аниону SO_3^{2-} . Реакция с гидроксидом бария:



окисление продукта реакции пероксидом водорода:



Количество сернистого газа равно количеству вещества образовавшегося сульфита (0.1 моль). Относительные плотности по воздуху газов (смесей) из обоих баллонов одинаковы, следовательно, одинаковы и их молярные массы:

$$M_{cp.}(\text{смеси 2}) = M(H_2S) = 34 \text{ г/моль.}$$

В случае с сернистым газом известно, что газ реагирует не полностью, т. е. есть, как минимум, еще один компонент.

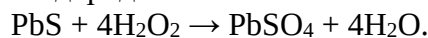
По условию, $V(SO_2) = V(\text{газа})$, следовательно, $v(\text{газа}) = v(SO_2) = 0.1 \text{ моль}$.

$$(0.1 \cdot 64 + 0.1 \cdot M(\text{газа})) / 0.2 = 34,$$

$$6.4 + 0.1 \cdot M(\text{газа}) = 6.8,$$

$$M(\text{газа}) = 4, \text{ этот газ – гелий He.}$$

Реакция PbS с пероксидом водорода:



Ответ: баллон 1 – H_2S , баллон 2 – SO_2 и He в равных количествах.

7.2. В двух баллонах содержатся газы (газовые смеси) с одинаковой относительной плотностью по воздуху. При пропускании газов через порции 0.05 М раствора нитрата серебра объемом 120 мл каждая образование светло-желтого осадка массой 1.41 г происходит только в случае газа из первого баллона, при этом непоглощенный остается 87.1% исходного объема пропускаемого газа. При пропускании равных объемов газов (объем измерен при одинаковых температуре и давлении) через избыточные порции раствора нитрата свинца осадки образуются в обоих случаях, отношение масс осадков равно 4.12. Определите состав газов (газовых смесей). Укажите, возможно ли взаимодействие осадка, полученного из раствора нитрата серебра, с концентрированным раствором азотной кислоты. Напишите уравнения всех перечисленных реакций. Подтвердите свои выводы и ответ расчетами.

Решение. Количество вещества нитрата серебра

$$v(AgNO_3) = c \cdot V = 0.05 \cdot 0.12 = 0.006 \text{ моль.}$$

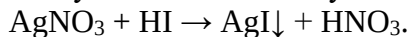
Если предположить, что количество вещества осадка равно количеству нитрата серебра, то можно определить молярную массу осадка:

$$M(\text{осадка}) = m(\text{осадка}) / v(\text{осадка}) = 1.41 / 0.006 = 235 \text{ г/моль.}$$

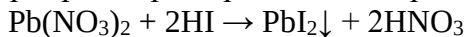
Тогда молярная масса аниона

$$M(A) = 235 - M(Ag) = 235 - 108 = 127 \text{ г/моль.}$$

Анион – иодид-ион (соответствует светло-желтому цвету осадка), газ – иодоводород:



При пропускании газа через раствор нитрата свинца протекает реакция



Если количества газов, пропускаемых из каждого баллона, равны 1 моль, то иодоводорода пропускается

$$v(\text{HI}) = 1 \cdot (1 - 0.871) = 0.129 \text{ моль},$$

количество осадка $0.129 / 2 = 0.0645$ моль, масса осадка равна

$$m(\text{осадка 1}) = 0.0645 \cdot (207 + 127 \cdot 2) = 29.7345 \text{ г}.$$

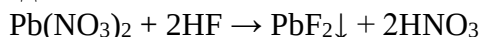
Масса осадка при пропускании 1 моль газа из второго баллона (происходит полное поглощение газа) будет больше и составит

$$m(\text{осадка 2}) = 29.7345 \cdot 4.12 = 122.5 \text{ г}.$$

Если стехиометрия взаимодействия такая же, то количество будет равно половине прореагировавшего газа, т. е. 0.5 моль. Молярная масса осадка составит $122.5 / 0.5 = 245$ г/моль,

$$M(\text{аниона}) = (245 - M(\text{Pb})) / 2 = (245 - 207) / 2 = 38 / 2 = 19 \text{ г/моль}.$$

Анионом является фторид-ион:



Реакция между концентрированной азотной кислотой и первым осадком:



Определим второй газ, содержащийся в первом баллоне. Средняя молярная масса смеси:

$$M(\text{смеси}) = x(\text{HI}) \cdot M(\text{HI}) + x(\text{газа}) \cdot M(\text{газа}) = M(\text{HF}),$$

$$0.129 \cdot 128 + 0.871 \cdot M(\text{газа}) = 20,$$

$$M(\text{газа}) = 4 \text{ г/моль, этим газом является гелий He}.$$

Ответ: баллон 1 – иодоводород и гелий, баллон 2 – фтороводород.

7.3. В двух баллонах содержатся газы (газовые смеси) с одинаковой относительной плотностью по воздуху. При пропускании газов через избыточные порции раствора гидроксида кальция происходит образование осадков двух веществ **A** и **B**, молярные массы которых различаются в 1.20 раза. Заметим, что при пропускании газа из второго баллона через раствор гидроксида кальция остается непоглощенным 23% его исходного объема. Полученные осадки **A** и **B** по-разному реагируют с раствором, содержащим 15.8 г перманганата калия и 29.4 г серной кислоты. При реакции **A** происходит полное обесцвечивание раствора, а при реакции **B** выделяется газ. При взаимодействии 5 г **B** с указанным раствором максимально может выделиться 1.12 л (н. у.) газа. Определите состав газов (газовых смесей). Напишите уравнения всех перечисленных реакций. Подтвердите свои выводы и ответ расчетами.

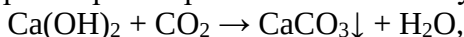
Решение. Из описания реакции с перманганатом калия можно сделать вывод, что газ из первого баллона проявляет восстановительные свойства, а газ из второго баллона восстановителем не является, но ему соответствует слабая кислота, поэтому происходит его выделение из кислого раствора.

Если предположить, что протекает реакция $\text{B} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{газ}$

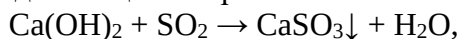
$$M(\text{B}) = m(\text{B}) / v(\text{B}) = m(\text{B}) / v(\text{газ}) = 5 / (1.12 / 22.4) = 5 / 0.05 = 100 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{аниона в B}) = 100 - M(\text{Ca}) = 100 - 40 = 60 \text{ г/моль}.$$

Этим анионом может являться карбонат-ион, а газ из второго баллона и выделяющийся при реакции с подкисленным раствором перманганата калия – углекислый газ:



Молярная масса осадка **A** – 83.3 г/моль или 120 г/моль. Если молярная масса осадка **A** составляет 120 г/моль, то молярная масса аниона $120 - 40 = 80$ г/моль, что соответствует сульфит-иону, который проявляется восстановительные свойства, а сульфит может быть получен при реакции гидроксида кальция с сернистым газом:



Определим второй газ, содержащийся во втором баллоне. Средняя молярная масса смеси:

$$\begin{aligned} M(\text{смеси}) &= x(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) + x(\text{газа}) \cdot M(\text{газа}) = M(\text{SO}_2), \\ 0.77 \cdot 44 + 0.23 \cdot M(\text{газа}) &= 64, \\ M(\text{газа}) &= 131 \text{ г/моль} - \text{этим газом является ксенон Xe.} \end{aligned}$$

Ответ: баллон 1 – SO₂, баллон 2 – CO₂ и Xe.

7.4. В двух баллонах содержатся газы (газовые смеси) с одинаковой относительной плотностью по воздуху. При пропускании 100.00 мл газа из первого баллона через концентрированный раствор азотной кислоты непоглощенным остается 25.37 мл (объемы газов измерены при одинаковых температуре и давлении, окраска газа не меняется и остается бесцветной). Напишите уравнение реакции, протекающей при нагревании кристаллов соединения, образующегося в данном растворе. При пропускании 784 мл (н. у.) газа из второго баллона через избыток концентрированного раствора азотной кислоты выделяется 6.272 л (н. у.) бурого газа. При пропускании газов через порции раствора хлорида алюминия осадок образуется только в случае газа из первого баллона: при пропускании через раствор 900.44 мл газа (н. у.) получается 0.78 г осадка; часть газа, как и в случае с азотной кислотой, остается непоглощенной. Определите состав газов (газовых смесей). Напишите уравнения всех перечисленных реакций. Подтвердите свои выводы и ответ расчетами.

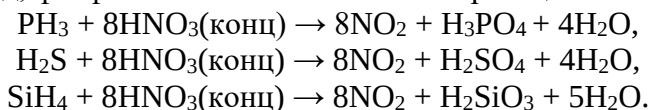
Решение. При пропускании газа из второго баллона через раствор азотной кислоты образуется бурый газ:

$$v(\text{NO}_2) = 6.272 / 22.4 = 0.28 \text{ моль},$$

количество исходного газа

$$v(\text{газа}) = 0.784 / 22.4 = 0.035 \text{ моль},$$

т. е. количество выделяющегося NO₂ больше количества исходного газа в $0.28 / 0.035 = 8$ раз, что означает, что пропускаемый газ отдает 8 электронов в расчете на 1 молекулу. Таким газом могут быть сероводород, фосфин или силан. Возможные реакции:



При пропускании через раствор хлорида алюминия газ не реагирует, что справедливо для любого из вышеперечисленных газов.

Газ из первого баллона способен реагировать с азотной кислотой без ОВР, а также он осаждает гидроксид алюминия из раствора его хлорида. Это означает, что раствор газа в воде имеет щелочную реакцию, с азотной кислотой он образует соль.

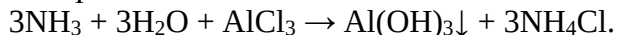
Количество гидроксида алюминия

$$v(\text{Al}(\text{OH})_3) = m(\text{Al}(\text{OH})_3) / M = 0.78 / 78 = 0.01 \text{ моль}.$$

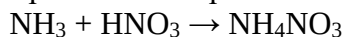
Количество пропускаемого газа, который вступает в реакцию с хлоридом алюминия

$$v(\text{газа}) = (0.90044 \cdot (100 - 25.37) / 100) / 22.4 = 0.03 \text{ моль}.$$

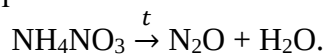
Соотношение газа и хлорида алюминия 3 : 1. Одним из таких газов может быть аммиак:



С азотной кислотой реакция протекает с образованием соли:



Термическое разложение нитрата аммония:



Средняя молярная масса смеси:

$$\begin{aligned} M(\text{смеси}) &= x(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) + x(\text{газа}) \cdot M(\text{газа}) = M(\text{PH}_3), \\ 0.7463 \cdot 17 + 0.2537 \cdot M(\text{газа}) &= 34. \\ M(\text{газа}) &= 84 \text{ г/моль} - \text{этим газом является криптон Kr.} \end{aligned}$$

Ответ: баллон 1 – Kr и аммиак NH₃, баллон 2 – фосфин (или сероводород, или силан).

Система оценивания одинаковая для всех вариантов задачи: установление состава газов (газовых смесей) с расчетами – 8 баллов, по 2 балла за каждую из четырех реакций, установление состава осадков – 8 баллов. Всего $8 + 2 \cdot 4 + 8 = 24$ балла.