

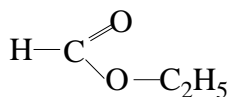
Решение заданий отборочного тура олимпиады «Ломоносов» по химии (10-11 классы)

Задача 1 (6 баллов)

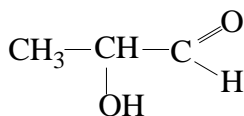
1.1. Приведите структурные формулы двух соединений различных классов, отвечающих брутто-формуле $C_3H_6O_2$ и реагирующих с аммиачным раствором оксида серебра. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. С аммиачным раствором оксида серебра могут реагировать представители разных классов органических веществ: альдегиды и муравьиная кислота, которые вступают в реакцию «серебряного зеркала», терминальные алкины, кроме того, органические кислоты могут растворять оксид серебра и образовывать соли с серебром.

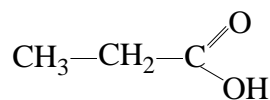
Брутто-формула $C_3H_6O_2$ может принадлежать следующим веществам, реагирующим с аммиачным раствором оксида серебра:



этилформиат

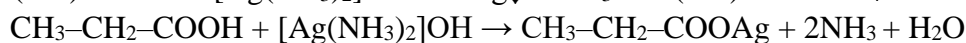
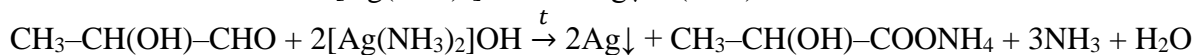
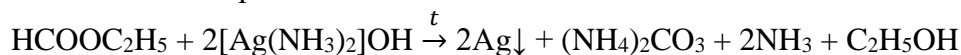


2-гидроксипропаналь
(возможен и 3-гидроксипропаналь)



пропионовая кислота

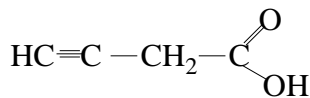
Уравнения возможных реакций:



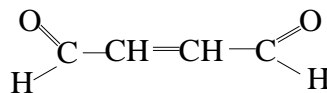
1.2. Приведите структурные формулы двух соединений различных классов, отвечающих брутто-формуле $C_4H_4O_2$ и реагирующих с аммиачным раствором оксида серебра. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. С аммиачным раствором оксида серебра могут реагировать представители разных классов органических веществ: альдегиды и муравьиная кислота, которые вступают в реакцию «серебряного зеркала», терминальные алкины, кроме того, органические кислоты могут растворять оксид серебра и образовывать соли с серебром.

Брутто-формула $C_4H_4O_2$ может принадлежать следующим веществам, реагирующим с аммиачным раствором оксида серебра:

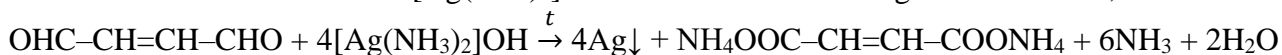
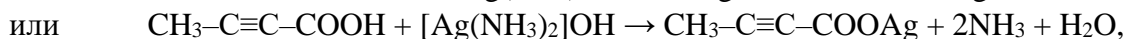
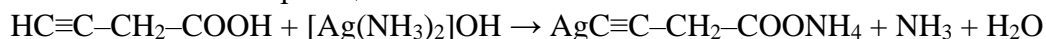


3-бутиновая кислота
(возможна 2-бутиновая кислота)



2-бутендиаль

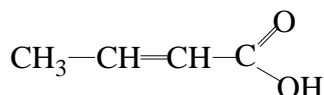
Уравнения возможных реакций:



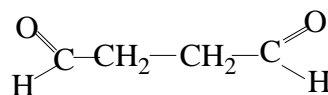
1.3. Приведите структурные формулы двух соединений различных классов, отвечающих брутто-формуле $C_4H_6O_2$ и реагирующих с раствором брома в воде. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. С раствором брома в воде могут реагировать представители разных классов органических веществ: соединения, имеющие кратные C–C связи, присоединяющие бром, а также соединения, способные окисляться бромом, например, альдегиды.

Брутто-формула $C_4H_6O_2$ может принадлежать следующим веществам, реагирующим с раствором брома в воде:

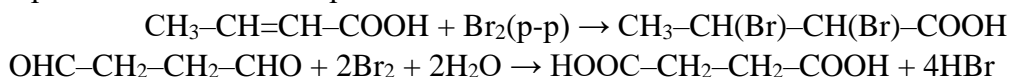


2-бутеновая кислота
(возможна 3-бутеновая кислота)



бутандиаль

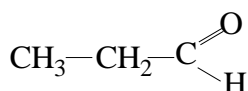
Уравнения возможных реакций:



1.4. Приведите структурные формулы двух соединений различных классов, отвечающих брутто-формуле C_3H_6O и реагирующих с раствором брома в воде. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. С раствором брома в воде могут реагировать представители разных классов органических веществ: соединения, имеющие кратные C–C связи, присоединяющие бром, а также соединения, способные окисляться бромом, например, альдегиды.

Брутто-формула C_3H_6O может принадлежать следующим веществам, реагирующим с раствором брома в воде:

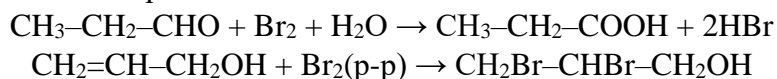


пропаналь



аллиловый спирт

Уравнения возможных реакций:



Задача 2 (12 баллов)

2.1. Препарат радиоактивного ^{125}I , предназначенный для лечения онкозаболеваний, содержит примесный радионуклид ^{124}I . В момент выделения радионуклидов из мишени их молярное соотношение составляло $^{125}\text{I} : ^{124}\text{I} = 25$. Какое время нужно хранить препарат, чтобы количество вещества примесного радионуклида стало в 100 раз меньше количества ^{125}I ? Периоды полураспада ^{125}I и ^{124}I равны 59.4 и 4.18 суток соответственно.

Решение. Закон радиоактивного распада можно записать как для массы, так и для количества вещества радионуклида:

$$v(t) = v_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}}$$

где v_0 – исходное количество радионуклида, $v(t)$ – количество, оставшееся к моменту времени t , τ – время полураспада данного радионуклида.

Запишем закон радиоактивного распада для обоих радионуклидов (^{125}I обозначим индексом 1, ^{124}I – индексом 2):

$$v_1(t) = v_{0,1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{59.4}}$$
$$v_2(t) = v_{0,2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{4.18}}$$

Разделим первое выражение на второе:

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{59.4} - \frac{t}{4.18}} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 2^{\frac{t}{4.18} - \frac{t}{59.4}}$$

По условию, молярное соотношение в начальный момент составляло 25, а в момент $t = 100$. Подставим эти величины в формулу:

$$100 = 25 \cdot 2^{\frac{t}{4.18} - \frac{t}{59.4}}$$

$$4 = 2^2 = 2^{\frac{t}{4.18} - \frac{t}{59.4}}$$

отсюда

$$2 = t \cdot \frac{59.4 - 4.18}{4.18 \cdot 59.4},$$
$$t = 8.98 \text{ сут.}$$

Можно решать эту задачу, зная, что радиоактивный распад описывается кинетикой реакций первого порядка:

$$N(t) = N_0 \exp(-kt)$$

где N_0 – исходное число атомов (ядер) радионуклида, $N(t)$ – число атомов (ядер) в момент времени t , k – константа радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада радионуклида τ соотношением

$$k = \ln 2 / \tau.$$

Найдем величины констант распада для ^{125}I (индекс 1) и ^{124}I (индекс 2):

$$k_1 = \ln 2 / 59.4 = 0.01167 \text{ сут}^{-1},$$

$$k_2 = \ln 2 / 4.18 = 0.1658 \text{ сут}^{-1}.$$

На момент $t = 0$ отношение чисел атомов (ядер) по условию составляло

$$N_{0,1}/N_{0,2} = 25,$$

а после хранения в течение t суток

$$N_1 / N_2 = \frac{N_{0,1} \exp(-0.01167t)}{N_{0,2} \exp(-0.1658t)} = 100,$$

$$25 \exp((0.1658 - 0.01167)t) = 100.$$

Отсюда

$$t = \ln 4 / (0.1658 - 0.01167) = 8.99 \text{ (сут.)}.$$

Ответ: 8.98 сут.

2.2. Препарат радиоактивного ^{123}I , предназначенный для диагностики заболеваний щитовидной железы, содержит примесный радионуклид ^{121}I . Через 6.6 часа после выделения радионуклидов из мишени их мольное соотношение составляло $^{123}\text{I} : ^{121}\text{I} = 24.5$. Рассчитайте мольное соотношение радионуклидов через 13.2 часа после выделения из мишени. Периоды полураспада ^{123}I и ^{121}I равны 13.2 и 2.12 ч соответственно.

Решение. Закон радиоактивного распада можно записать как для массы, так и для количества вещества радионуклида:

$$v(t) = v_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}}$$

где v_0 – исходное количество радионуклида, $v(t)$ – количество, оставшееся к моменту времени t , τ – время полураспада данного радионуклида.

Запишем закон радиоактивного распада для обоих радионуклидов (^{123}I обозначим индексом 1, ^{121}I – индексом 2):

$$v_1(t) = v_{0,1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{13.2}}$$

$$v_2(t) = v_{0,2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{2.12}}$$

Разделим первое выражение на второе:

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{13.2} - \frac{t}{2.12}} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 2^{\frac{t}{2.12} - \frac{t}{13.2}}$$

Примем момент времени $t = 6.6$ ч за начальный момент, тогда интересующему нас моменту соответствует время $t = 13.2 - 6.6 = 6.6$ ч. По условию, мольное соотношение радионуклидов в начальный момент составляло 24.5. Подставим эти величины в формулу:

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = 24.5 \cdot 2^{\frac{6.6}{2.12} - \frac{6.6}{13.2}} = 24.5 \cdot 6.118 = 149.9.$$

Можно решать эту задачу, зная, что радиоактивный распад описывается кинетикой реакций первого порядка:

$$N(t) = N_0 \exp(-kt)$$

где N_0 – исходное число атомов (ядер) радионуклида, $N(t)$ – число атомов (ядер) в момент времени t , k – константа радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада радионуклида τ соотношением

$$k = \ln 2 / \tau.$$

Константы распада для ^{123}I (индекс 1) и ^{121}I (индекс 2):

$$k_1 = \ln 2 / 13.2 = 0.0525 \text{ ч}^{-1},$$

$$k_2 = \ln 2 / 2.12 = 0.3270 \text{ ч}^{-1}.$$

Примем момент времени $t = 6.6$ ч за начальный момент ($t = 0$), тогда интересующему нас моменту соответствует время $t = 13.2 - 6.6 = 6.6$ ч. На момент $t = 0$ отношение чисел атомов (ядер) по условию составляло

$$N_{0,1}/N_{0,2} = 24.5,$$

а после хранения в течение 6.6 ч

$$N_1 / N_2 = \frac{N_{0,1} \exp(-0.0525 \cdot 6.6)}{N_{0,2} \exp(-0.3270 \cdot 6.6)} = 149.9.$$

Ответ: 149.9.

2.3. В препарате радиоактивной серы, предназначенном для химико-биологических исследований, через 10 суток после приготовления количество вещества основного компонента ^{35}S в 180 раз превышало количество примесного радионуклида ^{32}P . Рассчитайте, каково было мольное отношение $^{35}\text{S} : ^{32}\text{P}$ в момент приготовления препарата. Периоды полураспада ^{35}S и ^{32}P составляют 87 и 14.4 суток соответственно.

Решение. Закон радиоактивного распада можно записать как для массы, так и для количества вещества радионуклида:

$$v(t) = v_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}}$$

где v_0 – исходное количество радионуклида, $v(t)$ – количество, оставшееся к моменту времени t , τ – время полураспада данного радионуклида.

Запишем закон радиоактивного распада для обоих радионуклидов (^{35}S обозначим индексом 1, ^{32}P – индексом 2):

$$v_1(t) = v_{0,1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{10}{87.0}}$$

$$v_2(t) = v_{0,2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{10}{14.4}}$$

Разделим первое выражение на второе:

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{10}{87.0} - \frac{10}{14.4}} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 2^{\frac{10}{14.4} - \frac{10}{87.0}} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 1.4943$$

По условию, через 10 суток молярное соотношение составляло

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = 180.$$

Подставим эту величину в формулу:

$$180 = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 1.4943,$$

отсюда

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = 120.5.$$

Можно решать эту задачу, зная, что радиоактивный распад описывается кинетикой реакций первого порядка:

$$N(t) = N_0 \exp(-kt)$$

где N_0 – исходное число атомов (ядер) радионуклида, $N(t)$ – число атомов (ядер) в момент времени t , k – константа радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада радионуклида τ соотношением

$$k = \ln 2 / \tau.$$

Найдем величины констант распада для ^{35}S (индекс 1) и ^{32}P (индекс 2):

$$k_1 = \ln 2 / 87 = 0.00797 \text{ сут}^{-1},$$

$$k_2 = \ln 2 / 14.4 = 0.0481 \text{ сут}^{-1}.$$

На момент времени t отношение чисел атомов составляет

$$N_1 / N_2 = \frac{N_{0,1} \exp(-0.00797t)}{N_{0,2} \exp(-0.0481t)},$$

На момент $t = 10$ сут отношение чисел атомов по условию равно

$$N_1 / N_2 = \frac{N_{0,1} \exp(-0.00797 \cdot 10)}{N_{0,2} \exp(-0.0481 \cdot 10)} = 180,$$

отсюда

$$N_{0,1} / N_{0,2} = 120.5.$$

Ответ: в 120.5 раза.

2.4. Радиоактивный препарат, предназначенный для изучения механизмов химических реакций, на момент приготовления содержал $2.2 \cdot 10^{-4}$ мкмоль ^{32}P и $1.76 \cdot 10^{-4}$ мкмоль ^{35}S . Какое время следует хранить препарат, чтобы количества вещества этих радионуклидов стали одинаковы? Периоды полураспада ^{35}S и ^{32}P составляют 87 и 14.4 суток соответственно.

Решение. Закон радиоактивного распада можно записать как для массы, так и для количества вещества радионуклида:

$$v(t) = v_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}}$$

где v_0 – исходное количество радионуклида, $v(t)$ – количество, оставшееся к моменту времени t , τ – время полураспада данного радионуклида.

Запишем закон радиоактивного распада для обоих радионуклидов (^{35}S обозначим индексом 1, ^{32}P – индексом 2):

$$v_1(t) = v_{0,1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{87.0}}$$

$$v_2(t) = v_{0,2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{14.4}}$$

Разделим первое выражение на второе:

$$\frac{v_1(t)}{v_2(t)} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{87.0} - \frac{t}{14.4}} = \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \cdot 2^{\frac{t}{14.4} - \frac{t}{87.0}}$$

По условию, мольное соотношение в момент t должно равняться 1, а в начальный момент оно составляло

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = \frac{1.76 \cdot 10^{-4}}{2.2 \cdot 10^{-4}} = 0.8$$

Подставим эти величины в формулу:

$$1 = 0.8 \cdot 2^{\frac{t}{14.4} - \frac{t}{87.0}}$$

$$1.25 = 2^{\frac{t}{14.4} - \frac{t}{87.0}}$$

Отсюда, прологарифмировав, получим

$$\lg 1.25 = t \cdot \frac{87.0 - 14.4}{14.4 \cdot 87.0} \cdot \lg 2,$$

$$t = 5.56 \text{ (сут).}$$

Можно решать эту задачу, зная, что радиоактивный распад описывается кинетикой реакций первого порядка:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-kt)$$

где N_0 – исходное число атомов (ядер) радионуклида, $N(t)$ – число атомов (ядер) в момент времени t , k – константа радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада радионуклида τ соотношением

$$k = \ln 2 / \tau.$$

Найдем величины констант распада для ^{35}S (индекс 1) и ^{32}P (индекс 2):

$$k_1 = \ln 2 / 87 = 0.00797 \text{ сут}^{-1},$$

$$k_2 = \ln 2 / 14.4 = 0.0481 \text{ сут}^{-1}.$$

На момент $t = 0$ отношение чисел атомов (ядер) составляет

$$N_{0,1}/N_{0,2} = 1.76 / 2.2 = 0.8,$$

а после хранения в течение t суток

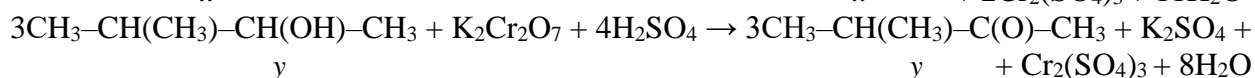
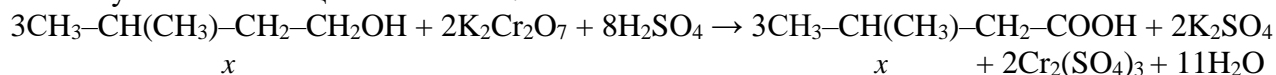
$$N_1 / N_2 = \frac{N_{0,1} \exp(-0.00797t)}{N_{0,2} \exp(-0.0481t)} = 1,$$

$$0.8 \exp((0.0481 - 0.00797)t) = 1,$$

$$t = 5.56 \text{ (сут).}$$

Ответ: 5.56 сут.

Решение. 1) Логично предположить, что 3-метилбутановая кислота была получена из 3-метилбутанола-1, тогда вторым изомерным спиртом с разветвленным скелетом может быть 3-метилбутанол-2. Реакции окисления:



Равенство масс:

$$88x + 88y = 102x + 86y$$

$$7x = y$$

Поскольку спирты – изомеры, в смеси их мольные доли равны массовым:

$$\omega(3\text{-метилбутанол-1}) = 1 / 8 = 0.125 (12.5\%),$$

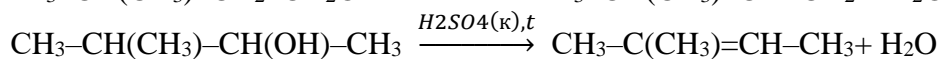
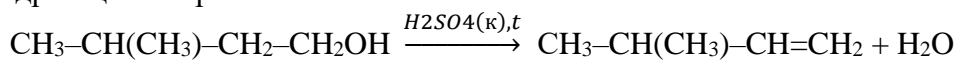
$$\omega(3\text{-метилбутанол-2}) = 7 / 8 = 0.875 (87.5\%).$$

В конечной смеси:

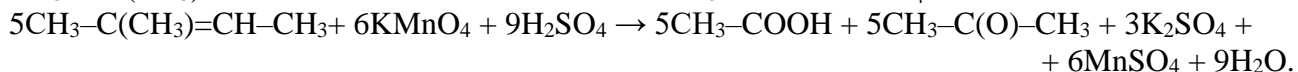
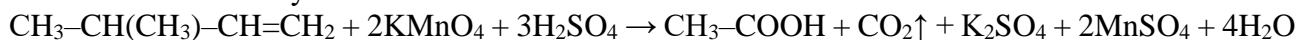
$$\omega(\text{кислоты}) = 102 \cdot 0.125 / 88 = 0.1449 (14.49\%),$$

$$\omega(\text{кетона}) = 0.8551 (85.51\%).$$

2) Дегидратация спиртов:



Окисление полученных алкенов:



Ответ. Исходная смесь: 12.5% 3-метилбутанола-1, 87.5% 3-метилбутанола-2, конечная смесь: 14.49% 3-метилбутановой кислоты, 85.51% 3-метилбутанона-2.

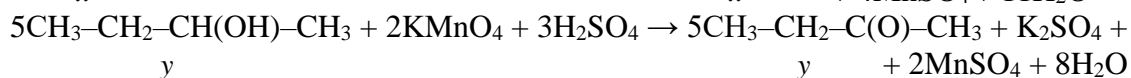
3.3. Смесь двух изомерных спиртов обработали избытком подкисленного раствора перманганата калия. Масса органических продуктов окисления (выход реакции 100%) оказалась равна массе исходных спиртов, а одним из продуктов была метилпропановая кислота.

1) Установите качественный и количественный (в % по массе) состав исходной и конечной смесей.

2) Какие органические вещества образуются, если исходную смесь спиртов сначала нагреть с концентрированной серной кислотой до 200°C, а затем образовавшиеся органические продукты обработать избытком подкисленного раствора дихромата калия?

Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Решение. 1) Логично предположить, что метилпропановая кислота была получена из метилпропанола-1, тогда вторым изомерным спиртом может быть бутанол-2. Реакции окисления:



Равенство масс:

$$74x + 74y = 88x + 72y$$

$$7x = y$$

Поскольку спирты – изомеры, в смеси их мольные доли равны массовым:

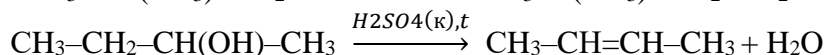
$$\omega(\text{метилпропанол-1}) = 1 / 8 = 0.125 (12.5\%),$$

$$\omega(\text{бутанол-2}) = 7 / 8 = 0.875 (87.5\%).$$

В конечной смеси:

$$\omega(\text{кислоты}) = 88 \cdot 0.125 / 88 = 0.1449 (14.49\%),$$

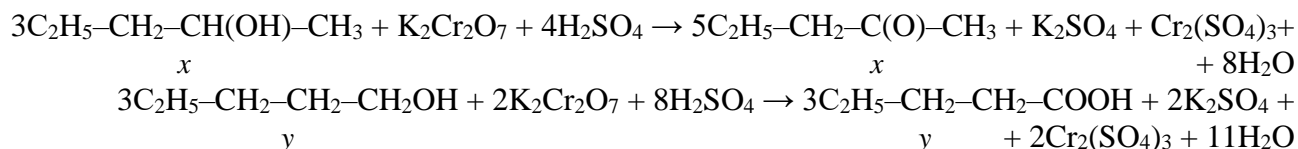
2) Дегидратация спиртов:


$$\begin{aligned} 3\text{CH}_3\text{--C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + 4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 3\text{CH}_3\text{--C}(\text{O})\text{--CH}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \\ &\quad + 4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 19\text{H}_2\text{O}, \\ 3\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3 + 4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 6\text{CH}_3\text{--COOH} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

3.4. Смесь двух изомерных спиртов с неразветвленным углеродным скелетом обработали избытком подкисленного раствора дихромата калия. Масса органических продуктов окисления (выход реакции 100%) оказалась равна массе исходных спиртов, а одним из продуктов был пентанон-2.

2) Какие органические вещества образуются, если исходную смесь спиртов сначала нагреть с концентрированной серной кислотой до 200°C, а затем образовавшиеся органические продукты обработать избытком подкисленного раствора перманганата калия?

Решение. 1) Логично предположить, что пентанон-2 был получен из пентанола-2, тогда вторым изомерным спиртом с неразветвленным скелетом может быть только пентанол-1. Реакции окисления:



Поскольку спирты – изомеры, в их смеси мольные доли равны массовым:

$$\omega(\text{пентанол-1}) = 1 / 8 = 0.125 \text{ (12.5\%)}. \quad (1)$$

$$\omega(\text{кислоты}) = 0.145 \text{ (14.5\%)}. \quad \text{---}$$
$$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH} \xrightarrow{H_2SO_4(\kappa), t} \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\begin{aligned} 5\text{C}_2\text{H}_5\text{--CH=CH--CH}_3 + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 5\text{C}_2\text{H}_5\text{--COOH} + 5\text{CH}_3\text{--COOH} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \\ &\quad + 8\text{MnSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--COOH} + \text{CO}_2\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \\ &\quad + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

9

Задача 4 (14 баллов)

4.1. Смесь хлороводорода и азота объемом 35.69 л (1 атм, 17°C) с плотностью по водороду 15.275 пропустили последовательно через сосуд с 265.0 г 10%-ного водного раствора карбоната натрия, а затем – через сосуд с 178.6 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2.80 моль/л (плотность 1.120 г/мл). Определите массовые доли веществ в каждом сосуде после пропускания газовой смеси.

Решение. Средняя молярная масса газовой смеси

$$M(\text{ср}) = 2 \cdot 15.275 = 30.55 \text{ (г/моль)},$$

суммарное количество вещества газов

$$\nu(\text{смеси}) = 101.3 \cdot 35.69 / (8.314 \cdot 290) = 1.5 \text{ моль.}$$

Пусть в смеси содержится x моль хлороводорода и $(1.5 - x)$ моль азота, тогда масса смеси

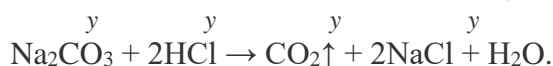
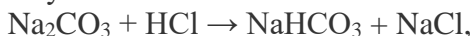
$$36.5x + 28(1.5 - x) = 30.55 \cdot 1.5,$$

$$x = 0.45 \text{ моль.}$$

В первом сосуде содержится карбоната натрия

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 265 \cdot 0.1 / 106 = 0.25 \text{ моль.}$$

При таком соотношении хлороводорода и карбоната натрия в первом сосуде образуется как гидрокарбонат натрия, так и углекислый газ:



$$\begin{array}{ccccccc} 0.25-y & & 2(0.25-y) & & 0.25-y & & 2(0.25-y) \end{array}$$

$$y + 2(0.25 - y) = 0.45,$$

$$y = 0.05 \text{ моль.}$$

Таким образом, в первом сосуде полностью поглощается хлороводород, образуются соли NaHCO_3 в количестве 0.05 моль, NaCl в количестве 0.45 моль и выделяется 0.20 моль углекислого газа.

Масса раствора в первом сосуде после пропускания газовой смеси

$$m_1 = 265 + 36.5 \cdot 0.45 - 44 \cdot 0.2 = 272.6 \text{ г,}$$

массовые доли солей составляют

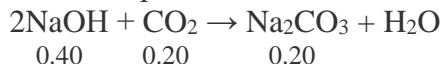
$$\omega(\text{NaHCO}_3) = 84 \cdot 0.05 / 272.6 = 0.0154 \text{ (или 1.54\%)},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 58.5 \cdot 0.45 / 272.6 = 0.0966 \text{ (или 9.66\%)}. \quad \text{}$$

Во втором сосуде содержится гидроксид натрия

$$\nu(\text{NaOH}) = 2.80 \cdot 0.1786 = 0.50 \text{ моль.}$$

Выделившийся в первом сосуде углекислый газ полностью поглощается во втором, при этом образуется 0.20 моль карбоната натрия:



и остается непрореагировавший гидроксид натрия

$$\nu(\text{NaOH})_{\text{изб.}} = 0.50 - 0.40 = 0.10 \text{ моль.}$$

Масса раствора во втором сосуде после поглощения углекислого газа равна

$$m_2 = 178.6 \cdot 1.12 + 44 \cdot 0.20 = 208.8 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ во втором растворе:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 0.20 / 208.8 = 0.1015 \text{ (или 10.2\%)},$$

$$\omega(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0.10 / 208.8 = 0.0192 \text{ (или 1.9\%)}. \quad \text{}$$

Ответ: 1) 1.54% NaHCO_3 , 9.66% NaCl ; 2) 10.2% Na_2CO_3 , 1.9% NaOH .

4.2. Смесь бромоводорода и аргона объемом 29.05 л (1 атм, 22°C) с плотностью по гелию 12.99 пропустили последовательно через сосуд со 156.0 г 11.5%-ного водного раствора карбоната калия, а затем – через сосуд с 238.1 мл водного раствора гидроксида калия с концентрацией 0.84 моль/л (плотность 1.050 г/мл). Определите массовые доли веществ в каждом сосуде после пропускания газовой смеси.

Решение. Средняя молярная масса газовой смеси

$$M(\text{cp}) = 4 \cdot 12.99 = 51.96 \text{ (г/моль)},$$

суммарное количество вещества газов

$$\nu(\text{смеси}) = 101.3 \cdot 29.05 / (8.314 \cdot 295) = 1.2 \text{ моль}.$$

Пусть в смеси x моль бромоводорода и $(1.2 - x)$ моль аргона, тогда масса смеси

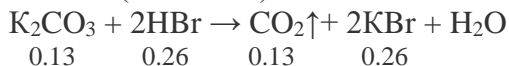
$$81x + 40(1.2 - x) = 51.96 \cdot 1.2,$$

$$x = 0.35 \text{ моль}.$$

В первом сосуде содержится карбоната калия

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = 156 \cdot 0.115 / 138 = 0.13 \text{ моль}.$$

При таком соотношении бромоводорода и карбоната калия образуется углекислый газ в количестве 0.13 моль, бромид калия (0.26 моль):



и остается в растворе непрореагировавший бромоводород:

$$\nu(\text{HBr})_{\text{изб.}} = 0.35 - 0.26 = 0.09 \text{ моль}.$$

Масса раствора в первом сосуде после пропускания газовой смеси

$$m_1 = 156.0 + 81 \cdot 0.35 - 44 \cdot 0.13 = 178.6 \text{ г},$$

массовые доли веществ составляют

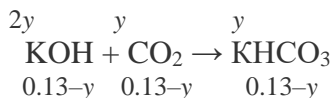
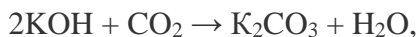
$$\omega(\text{KBr}) = 119 \cdot 0.26 / 178.6 = 0.1732 \text{ (или 17.3\%)},$$

$$\omega(\text{HBr}) = 81 \cdot 0.09 / 178.6 = 0.0408 \text{ (или 4.1\%)}. \quad \omega(\text{CO}_2) = 44 \cdot 0.13 / 178.6 = 0.0322 \text{ (или 1.8\%)},$$

Во втором сосуде содержится гидроксида калия

$$\nu(\text{KOH}) = 0.84 \cdot 0.2381 = 0.20 \text{ моль}.$$

При таком соотношении гидроксида калия и углекислого газа образуются как карбонат калия, так и гидрокарбонат калия:



$$2y + (0.13 - y) = 0.20,$$

$$y = 0.07 \text{ моль}.$$

Во втором сосуде полностью поглощается углекислый газ, образуются соли K_2CO_3 в количестве 0.07 моль и KHCO_3 (0.06 моль).

Масса раствора во втором сосуде после поглощения углекислого газа равна

$$m_2 = 238.1 \cdot 1.050 + 44 \cdot 0.13 = 255.7 \text{ г}.$$

Массовые доли веществ во втором растворе:

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \cdot 0.07 / 255.7 = 0.0378 \text{ (или 3.8\%)},$$

$$\omega(\text{KHCO}_3) = 100 \cdot 0.06 / 255.7 = 0.0235 \text{ (или 2.4\%)}. \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0.07 / 255.7 = 0.0049 \text{ (или 0.5\%)},$$

Ответ: 1) 17.3% KBr, 4.1% HBr; 2) 3.8% K_2CO_3 , 2.4% KHCO_3 .

4.3. Смесь хлороводорода и аргона объемом 15.63 л (1 атм, 20°C) с плотностью по водороду 19.325 пропустили последовательно через сосуд с 157.5 г 12%-ного водного раствора сульфита натрия, а затем – через сосуд с 113.6 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 2.2 моль/л (плотность 1.09 г/мл). Определите массовые доли веществ в каждом сосуде после пропускания газовой смеси.

Решение. Средняя молярная масса газовой смеси

$$M(\text{ср}) = 2 \cdot 19.325 = 38.65 \text{ г/моль},$$

суммарное количество вещества газов

$$\nu(\text{смеси}) = 101.3 \cdot 15.63 / (8.314 \cdot 293) = 0.65 \text{ моль}.$$

Пусть в смеси содержится x моль HCl и $(0.65 - x)$ моль аргона, тогда масса смеси

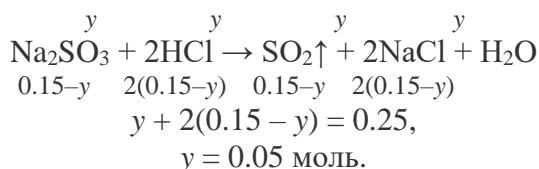
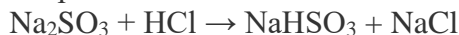
$$36.5x + 40(0.65 - x) = 38.65 \cdot 0.65,$$

$$x = 0.25 \text{ моль}.$$

В первом сосуде содержится сульфита натрия

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 157.5 \cdot 0.12 / 126 = 0.15 \text{ моль}.$$

При таком соотношении хлороводорода и сульфита натрия в первом сосуде образуется как гидросульфит натрия, так и сернистый газ:



Таким образом, первом сосуде полностью поглощается хлороводород, образуются соли NaHSO₃ в количестве 0.05 моль, NaCl (0.25 моль) и выделяется 0.10 моль сернистого газа.

Масса раствора в первом сосуде после пропускания газовой смеси

$$m_1 = 157.5 + 36.5 \cdot 0.25 - 64 \cdot 0.1 = 160.2 \text{ г},$$

массовые доли солей составляют

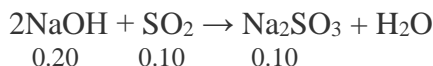
$$\omega(\text{NaHSO}_3) = 104 \cdot 0.05 / 160.2 = 0.0324 \text{ (или 3.2\%)},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 58.5 \cdot 0.25 / 160.2 = 0.0913 \text{ (или 9.1\%)}. \quad \omega(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0.05 / 129.1 = 0.0155 \text{ (или 1.6\%)}. \quad \omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126 \cdot 0.10 / 129.1 = 0.0976 \text{ (или 9.8\%)},$$

Во втором сосуде содержится гидроксида натрия

$$\nu(\text{NaOH}) = 2.2 \cdot 0.1136 = 0.25 \text{ моль}.$$

Выделившийся в первом сосуде сернистый газ полностью поглощается во втором, при этом образуется сульфит натрия в количестве 0.10 моль:



и остается непрореагировавший гидроксид натрия

$$\nu(\text{NaOH})_{\text{изб.}} = 0.25 - 0.20 = 0.05 \text{ моль}.$$

Масса раствора во втором сосуде после поглощения сернистого газа

$$m_2 = 113.6 \cdot 1.08 + 64 \cdot 0.10 = 129.1 \text{ г},$$

массовые доли веществ в растворе составляют

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126 \cdot 0.10 / 129.1 = 0.0976 \text{ (или 9.8\%)},$$

$$\omega(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0.05 / 129.1 = 0.0155 \text{ (или 1.6\%)}. \quad \omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126 \cdot 0.10 / 129.1 = 0.0976 \text{ (или 9.8\%)},$$

Ответ: 1) 3.2% NaHSO₃, 9.1% NaCl; 2) 9.8% Na₂SO₃, 1.6% NaOH.

4.4. Смесь бромоводорода и криптона объемом 30.15 л (1 атм, 21°C) с плотностью по гелию 20.76 пропустили последовательно через сосуд со 218.4 г 12.3%-ного водного раствора сульфита калия, а затем – через сосуд с 315.8 мл водного раствора гидроксида калия с концентрацией 0.95 моль/л (плотность 1.040 г/мл). Определите массовые доли веществ в каждом сосуде после пропускания газовой смеси.

Решение. Средняя молярная масса газовой смеси

$$M_{\text{смеси}} = 4 \cdot 20.76 = 83.04 \text{ г/моль},$$

суммарное количество вещества газов

$$\nu(\text{смеси}) = 101.3 \cdot 30.15 / (8.314 \cdot 294) = 1.25 \text{ моль}.$$

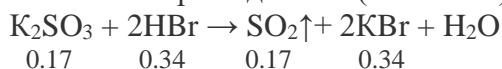
Пусть в смеси содержится x моль бромоводорода и $(1.25 - x)$ моль криптона, тогда масса смеси

$$81x + 84(1.25 - x) = 83.04 \cdot 1.25, \\ x = 0.4 \text{ моль}.$$

В первом сосуде содержится сульфита калия

$$\nu(\text{K}_2\text{SO}_3) = 218.4 \cdot 0.123 / 158 = 0.17 \text{ моль}.$$

При таком соотношении бромоводорода и сульфита калия в первом сосуде образуется сернистый газ в количестве 0.17 моль и бромид калия (0.34 моль):



и остается в растворе непрореагировавший бромоводород:

$$\nu(\text{HBr})_{\text{изб.}} = 0.4 - 0.34 = 0.06 \text{ моль}.$$

Масса раствора в первом сосуде после пропускания газовой смеси

$$m_1 = 218.4 + 81 \cdot 0.4 - 64 \cdot 0.17 = 239.9 \text{ г},$$

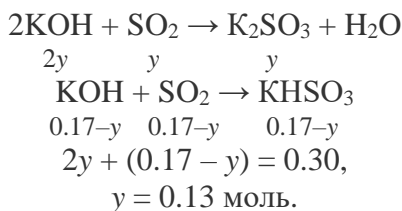
массовые доли веществ составляют

$$\omega(\text{KBr}) = 119 \cdot 0.34 / 239.9 = 0.1686 \text{ (или 16.9\%)}, \\ \omega(\text{HBr}) = 81 \cdot 0.06 / 239.9 = 0.0202 \text{ (или 2.0\%)}. \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0.17 / 239.9 = 0.1272 \text{ (или 12.7\%)}$$

Во втором сосуде содержится гидроксида калия

$$\nu(\text{KOH}) = 0.95 \cdot 0.3158 = 0.30 \text{ моль}.$$

При таком соотношении гидроксида калия и сернистого газа образуются как сульфит калия, так и гидросульфит калия:



Во втором сосуде полностью поглощается сернистый газ, образуются соли K_2SO_3 в количестве 0.13 моль и KHSO_3 (0.04 моль).

Масса раствора во втором сосуде после поглощения сернистого газа

$$m_2 = 315.8 \cdot 1.040 + 64 \cdot 0.17 = 339.3 \text{ г},$$

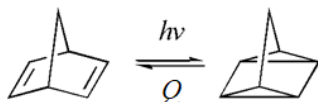
массовые доли веществ в растворе составляют

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_3) = 158 \cdot 0.13 / 339.3 = 0.0605 \text{ (или 6.0\%)}, \\ \omega(\text{KHSO}_3) = 120 \cdot 0.04 / 339.3 = 0.0141 \text{ (или 1.4\%)}. \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 0.17 / 339.3 = 0.0091 \text{ (или 0.9\%)}$$

Ответ: 1) 16.9% KBr, 2.0% HBr; 2) 6.0% K_2SO_3 , 1.4% KHSO_3 .

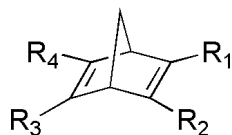
Задача 5 (12 баллов)

5.1. Норборнадиен – перспективный объект для превращения солнечной энергии в тепловую. Под действием ультрафиолетового излучения норборнадиен изомеризуется в квадрициклан, содержащий высоконапряженные циклопропановые и циклобутановый фрагменты. Аккумулированная солнечная энергия высвобождается в обратной каталитической реакции:



1) Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в обратной реакции на 1 кг вещества (удельную теплоотдачу), если теплоты образования норборнадиена и квадрициклана составляют -241.5 и -334.0 кДж/моль, соответственно.

2) Существенный недостаток норборнадиена – слишком коротковолновое (до 300 нм) поглощение, тогда как максимум световой энергии приходится на область 400-600 нм. Поэтому для аккумуляции солнечной энергии предлагается использовать производные норборнадиена, у которых длинноволновая граница поглощения смещена в область максимума солнечной энергии. Однако эти вещества обладают заметно меньшими удельными величинами теплоотдачи. Оцените, какие из трех приведенных ниже производных норборнадиена (соединения **1** – **3**) пригодны для аккумуляции солнечной энергии, если обратная реакция должна характеризоваться теплоотдачей не менее 300 кДж/кг. Примите, что при расчете вклады различных групп и заместителей в величины теплот образования суммируются (они аддитивны).



1: $R_1 = R_2 = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$

2: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$

3: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_4 = \text{CN}$

Решение. 1) Тепловой эффект обратной реакции по закону Гесса составляет

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{норборнадиен}) - Q_{\text{обр}}(\text{квадрициклан}) = -241.5 - (-334.0) = 92.5 \text{ кДж/моль},$$

молярные массы изомеров 92 г/моль, поэтому удельный тепловой эффект (на 1 кг) равен

$$Q = 92.5 \cdot 1000 / 92 = 1005 \text{ кДж/кг}.$$

2) Поскольку вклады различных замещающих групп в величину теплоты образования по условию задачи аддитивны, величина $Q = 92.5$ кДж/моль останется неизменной для всех трех соединений, а удельная энергия будет определяться их молярной массой. Рассчитаем молярные массы всех трех веществ:

$$M_1 = 360 \text{ г/моль}, M_2 = 244 \text{ г/моль}, M_3 = 193 \text{ г/моль}.$$

Определим удельные тепловые эффекты реакции для трех соединений:

$$Q_1 = 92.5 \cdot 1000 / 360 = 256.9 \text{ кДж/кг},$$

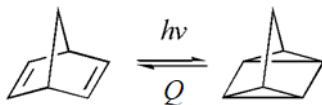
$$Q_2 = 92.5 \cdot 1000 / 244 = 379.0 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_3 = 92.5 \cdot 1000 / 193 = 479.3 \text{ кДж/кг}.$$

Таким образом, наибольшую теплоотдачу дает третье соединение, и его можно рекомендовать для практического применения. Также условию $Q > 300$ кДж/кг отвечает второе соединение, а соединение **1** оказалось неэффективным для практического использования.

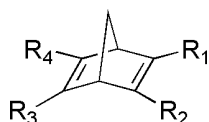
Ответ: 1005 кДж/кг, соединения **3** и **2**.

5.2. Норборнадиен – перспективный объект для превращения солнечной энергии в тепловую. Под действием ультрафиолетового излучения норборнадиен изомеризуется в квадрициклан, содержащий высоконапряженные циклопропановые и циклобутановый фрагменты. Аккумулированная солнечная энергия высвобождается в обратной каталитической реакции:



1) Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в обратной реакции на 1 кг вещества (удельную теплоотдачу), если теплоты образования норборнадиена и квадрициклана составляют -241.5 и -334.0 кДж/моль, соответственно.

2) Существенный недостаток норборнадиена – слишком коротковолновое (до 300 нм) поглощение, тогда как максимум световой энергии приходится на область 400-600 нм. Поэтому для аккумуляции солнечной энергии предлагается использовать производные норборнадиена, у которых длинноволновая граница поглощения смещена в область максимума солнечной энергии. Однако эти вещества обладают заметно меньшими удельными величинами теплоотдачи. Оцените, какие из трех приведенных ниже производных норборнадиена (соединения **1** – **3**) пригодны для аккумуляции солнечной энергии, если обратная реакция должна характеризоваться теплоотдачей не менее 300 кДж/кг. Примите, что при расчете вклады различных групп и заместителей в величины теплот образования суммируются (они аддитивны).



1: $R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = CN$

2: $R_1 = R_2 = CN, R_3 = R_4 = C_6H_5$

3: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C(O)OCH_3$

Решение. 1) Тепловой эффект обратной реакции по закону Гесса составляет

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{норборнадиен}) - Q_{\text{обр}}(\text{квадрициклан}) = -241.5 - (-334.0) = 92.5 \text{ кДж/моль},$$

молярные массы изомеров 92 г/моль, поэтому удельный тепловой эффект (на 1 кг) равен

$$Q = 92.5 \cdot 1000 / 92 = 1005 \text{ кДж/кг}.$$

2) Поскольку вклады различных замещающих групп в величину теплоты образования по условию задачи аддитивны, величина $Q = 92.5$ кДж/моль останется неизменной для всех трех соединений, а удельная энергия будет определяться их молярной массой. Рассчитаем молярные массы всех трех веществ:

$$M_1 = 142 \text{ г/моль}, M_2 = 294 \text{ г/моль}, M_3 = 324 \text{ г/моль}.$$

Определим удельные тепловые эффекты реакции для трех соединений:

$$Q_1 = 92.5 \cdot 1000 / 142 = 651.4 \text{ кДж/кг},$$

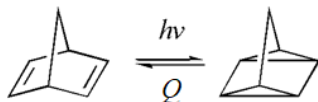
$$Q_2 = 92.5 \cdot 1000 / 294 = 314.6 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_3 = 92.5 \cdot 1000 / 324 = 285.5 \text{ кДж/кг}.$$

Таким образом, наибольшую теплоотдачу дает первое соединение, и его можно рекомендовать для практического применения. Также условию $Q > 300$ кДж/кг отвечает второе соединение, а третье соединение оказалось неэффективным для практического использования.

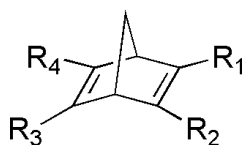
Ответ: 1005 кДж/кг, соединения **1** и **2**.

5.3. Норборнадиен – перспективный объект для превращения солнечной энергии в тепловую. Под действием ультрафиолетового излучения норборнадиен изомеризуется в квадрициклан, содержащий высоконапряженные циклопропановые и циклобутановый фрагменты. Аккумулированная солнечная энергия высвобождается в обратной каталитической реакции:



1) Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в обратной реакции на 1 кг вещества (удельную теплоотдачу), если теплоты образования норборнадиена и квадрициклана составляют -241.5 и -334.0 кДж/моль, соответственно.

2) Существенный недостаток норборнадиена – слишком коротковолновое (до 300 нм) поглощение, тогда как максимум световой энергии приходится на область 400-600 нм. Поэтому для аккумуляции солнечной энергии предлагается использовать производные норборнадиена, у которых длинноволновая граница поглощения смещена в область максимума солнечной энергии. Однако эти вещества обладают заметно меньшими удельными величинами теплоотдачи. Оцените, какие из трех приведенных ниже производных норборнадиена (соединения **1** – **3**) пригодны для аккумуляции солнечной энергии, если обратная реакция должна характеризоваться теплоотдачей не менее 300 кДж/кг. Примите, что при расчете вклады различных групп и заместителей в величины теплот образования суммируются (они аддитивны).



1: $R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = C(O)OCH_3$

2: $R_1 = R_2 = H, R_3 = CN, R_4 = C(O)OCH_3$

3: $R_1 = H, R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5$

Решение. 1) Тепловой эффект обратной реакции по закону Гесса составляет

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{норборнадиен}) - Q_{\text{обр}}(\text{квадрициклан}) = -241.5 - (-334.0) = 92.5 \text{ кДж/моль},$$

молярные массы изомеров 92 г/моль, поэтому удельный тепловой эффект (на 1 кг) равен

$$Q = 92.5 \cdot 1000 / 92 = 1005 \text{ кДж/кг}.$$

2) Поскольку вклады различных замещающих групп в величину теплоты образования по условию задачи аддитивны, величина $Q = 92.5$ кДж/моль останется неизменной для всех трех соединений, а удельная энергия будет определяться их молярной массой. Рассчитаем молярные массы всех трех веществ:

$$M_1 = 208 \text{ г/моль}, M_2 = 157 \text{ г/моль}, M_3 = 320 \text{ г/моль}.$$

Рассчитываем удельные тепловые эффекты реакции для трех соединений:

$$Q_1 = 92.5 \cdot 1000 / 208 = 447.7 \text{ кДж/кг},$$

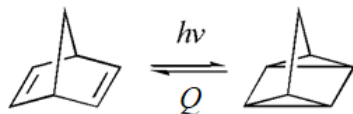
$$Q_2 = 92.5 \cdot 1000 / 157 = 589.2 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_3 = 92.5 \cdot 1000 / 320 = 289.1 \text{ кДж/кг}.$$

Таким образом, наибольшую теплоотдачу дает второе соединение, и его можно рекомендовать для практического применения. Также условию $Q > 300$ кДж/кг отвечает первое соединение, а третье соединение неэффективно для практического использования.

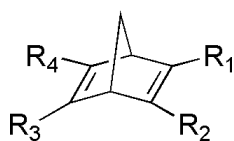
Ответ: 1005 кДж/кг, соединения **2** и **1**.

5.4. Норборнадиен – перспективный объект для превращения солнечной энергии в тепловую. Под действием ультрафиолетового излучения норборнадиен изомеризуется в квадрициклан, содержащий высоконапряженные циклопропановые и циклобутановый фрагменты. Аккумулированная солнечная энергия высвобождается в обратной каталитической реакции:



1) Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в обратной реакции на 1 кг вещества (удельную теплоотдачу), если теплоты образования норборнадиена и квадрициклана составляют -241.5 и -334.0 кДж/моль, соответственно.

2) Существенный недостаток норборнадиена – слишком коротковолновое (до 300 нм) поглощение, тогда как максимум световой энергии приходится на область 400-600 нм. Поэтому для аккумуляции солнечной энергии предлагается использовать производные норборнадиена, у которых длинноволновая граница поглощения смещена в область максимума солнечной энергии. Однако эти вещества обладают заметно меньшими удельными величинами теплоотдачи. Оцените, какие из трех приведенных ниже производных норборнадиена (соединения **1** – **3**) пригодны для аккумуляции солнечной энергии, если обратная реакция должна характеризоваться теплоотдачей не менее 300 кДж/кг. Примите, что при расчете вклады различных групп и заместителей в величины теплот образования суммируются (они аддитивны).



1: $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{C(O)OCH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$

2: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CN}$, $R_4 = \text{C(O)OCH}_3$

3: $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$

Решение. 1) Тепловой эффект обратной реакции по закону Гесса составляет

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{норборнадиен}) - Q_{\text{обр}}(\text{квадрициклан}) = -241.5 - (-334.0) = 92.5 \text{ кДж/моль},$$

молярные массы изомеров 92 г/моль, поэтому удельный тепловой эффект (на 1 кг) равен

$$Q = 92.5 \cdot 1000 / 92 = 1005 \text{ кДж/кг}.$$

2) Поскольку вклады различных замещающих групп в величину теплоты образования по условию задачи аддитивны, величина $Q = 92.5$ кДж/моль останется неизменной для всех трех соединений, а удельная энергия будет определяться их молярной массой. Рассчитаем молярные массы всех трех веществ:

$$M_1 = 327 \text{ г/моль}, M_2 = 175 \text{ г/моль}, M_3 = 345 \text{ г/моль}.$$

Рассчитываем удельные тепловые эффекты реакции для трех соединений:

$$Q_1 = 92.5 \cdot 1000 / 327 = 282.9 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_2 = 92.5 \cdot 1000 / 175 = 528.6 \text{ кДж/кг},$$

$$Q_3 = 92.5 \cdot 1000 / 345 = 268.1 \text{ кДж/кг}.$$

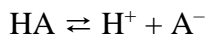
Таким образом, наибольшую теплоотдачу дает второе соединение, и его можно рекомендовать для практического применения. Соединения **1** и **3** неэффективны для практического использования.

Ответ: 1005 кДж/кг, соединение **2**.

Задача 6 (14 баллов)

6.1. При разбавлении в 10 раз 0.01 М раствора одноосновной кислоты значение рН изменилось на 0.598. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

Решение. Одноосновная кислота диссоциирует обратимо



Константа диссоциации кислоты равна

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]},$$

где c – концентрация раствора кислоты, $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов H^+ в растворе.

Концентрация ионов H^+ связана со значением рН раствора следующим соотношением:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Обозначим концентрацию ионов водорода в первом растворе как x_1 , во втором – x_2 . Тогда

$$x_1 = 10^{-\text{pH}_1},$$

$$x_2 = 10^{-\text{pH}_2}.$$

При разбавлении раствора кислоты рН возрастает, поэтому

$$0.598 = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$$

и
$$x_1 / x_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} = 10^{0.598} = 3.963,$$

отсюда получаем соотношение
$$x_1 = 3.963x_2.$$

Запишем выражения для константы диссоциации кислоты HA для обоих растворов и приравняем правые части выражений:

$$K = \frac{x_1^2}{0.01 - x_1},$$

$$K = \frac{x_2^2}{0.001 - x_2},$$

$$\frac{x_1^2}{0.01 - x_1} = \frac{x_2^2}{0.001 - x_2},$$

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{0.01 - x_1}{0.001 - x_2}.$$

Подставим полученное ранее соотношение и найдем концентрацию ионов водорода во втором растворе:

$$3.963^2 = (0.01 - 3.963x_2) / (0.001 - x_2),$$

$$x_2 = 4.86 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем значение константы диссоциации, воспользовавшись формулой, записанной для второго раствора:

$$K = (4.86 \cdot 10^{-4})^2 / (0.001 - 4.86 \cdot 10^{-4}) = 4.59 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $4.59 \cdot 10^{-4}$.

6.2. При разбавлении в 15 раз 0.02 М раствора одноосновной кислоты значение рН изменилось на 0.700. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

Решение. Одноосновная кислота диссоциирует обратимо



Константа диссоциации кислоты

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]},$$

где c – концентрация раствора кислоты, $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов H^+ в растворе.

Концентрация ионов H^+ связана со значением рН раствора следующим соотношением:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Обозначим концентрацию ионов водорода в первом растворе как x_1 , во втором – x_2 . Тогда

$$x_1 = 10^{-\text{pH}_1},$$

$$x_2 = 10^{-\text{pH}_2}.$$

При разбавлении раствора кислоты рН возрастает, поэтому

$$0.7 = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$$

и

$$x_1 / x_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} = 10^{0.7} = 5.012,$$

отсюда получаем соотношение $x_1 = 5.012x_2$.

Запишем выражения для константы диссоциации кислоты НА для двух растворов и приравняем правые части выражений:

$$\begin{aligned} K &= \frac{x_1^2}{0.02 - x_1}, \\ K &= \frac{x_2^2}{0.00133 - x_2}, \\ \frac{x_1^2}{0.02 - x_1} &= \frac{x_2^2}{0.00133 - x_2}, \\ \frac{x_1^2}{x_2^2} &= \frac{0.02 - x_1}{0.00133 - x_2}. \end{aligned}$$

Подставим полученное ранее соотношение и найдем концентрацию ионов водорода во втором растворе:

$$\begin{aligned} 5.012^2 &= (0.02 - 5.012x_2) / (0.00133 - x_2), \\ x_2 &= 6.71 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Рассчитаем значение константы диссоциации, воспользовавшись формулой, записанной для второго раствора:

$$K = (6.71 \cdot 10^{-4})^2 / (0.00133 - 6.71 \cdot 10^{-4}) = 6.8 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $6.8 \cdot 10^{-4}$.

6.3. При разбавлении в 20 раз 0.05 М раствора одноосновной кислоты значение рН изменилось на 0.664. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

Решение. Одноосновная кислота диссоциирует обратимо



Константа диссоциации кислоты равна

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]},$$

где c – концентрация раствора кислоты, $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов H^+ в растворе.

Концентрация ионов H^+ связана со значением рН раствора следующим соотношением:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Обозначим концентрацию ионов водорода в первом растворе как x_1 , во втором – x_2 . Тогда

$$\begin{aligned} x_1 &= 10^{-\text{pH}_1}, \\ x_2 &= 10^{-\text{pH}_2}. \end{aligned}$$

При разбавлении раствора кислоты рН возрастает, поэтому

$$0.664 = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$$

и

$$x_1 / x_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} = 10^{0.664} = 4.613,$$

отсюда получаем соотношение

$$x_1 = 4.613x_2.$$

Запишем выражения для константы диссоциации НА для двух растворов и приравняем правые части выражений:

$$\begin{aligned} K &= \frac{x_1^2}{0.05 - x_1}, \\ K &= \frac{x_2^2}{0.0025 - x_2}, \\ \frac{x_1^2}{0.05 - x_1} &= \frac{x_2^2}{0.0025 - x_2}, \\ \frac{x_1^2}{x_2^2} &= \frac{0.05 - x_1}{0.0025 - x_2}. \end{aligned}$$

Подставим полученное ранее соотношение и найдем концентрацию ионов водорода во втором растворе:

$$4.613^2 = (0.05 - 4.613x_2) / (0.0025 - x_2),$$

$$x_2 = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

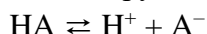
Рассчитаем значение константы диссоциации, воспользовавшись формулой, записанной для второго раствора:

$$K = (1.98 \cdot 10^{-4})^2 / (0.0025 - 1.98 \cdot 10^{-4}) = 1.7 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $1.7 \cdot 10^{-5}$.

6.4. При разбавлении в 25 раз 0.06 М раствора одноосновной кислоты значение pH изменилось на 0.778. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

Решение. Одноосновная кислота диссоциирует обратимо



Константа диссоциации кислоты равна

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]},$$

где c – концентрация раствора кислоты, $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов H^+ в растворе.

Концентрация ионов H^+ связана со значением pH раствора следующим соотношением:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Обозначим концентрацию ионов водорода в первом растворе как x_1 , во втором – x_2 . Тогда

$$x_1 = 10^{-\text{pH}_1},$$

$$x_2 = 10^{-\text{pH}_2}.$$

При разбавлении раствора кислоты pH возрастает, поэтому

$$0.598 = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$$

и

$$x_1 / x_2 = 10^{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} = 10^{0.778} = 5.998,$$

отсюда получаем соотношение

$$x_1 = 5.998x_2.$$

Запишем выражения для константы диссоциации HA для двух растворов и приравняем правые части выражений:

$$K = \frac{x_1^2}{0.06 - x_1},$$

$$K = \frac{x_2^2}{0.0024 - x_2},$$

$$\frac{x_1^2}{0.06 - x_1} = \frac{x_2^2}{0.0024 - x_2},$$

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{0.06 - x_1}{0.0024 - x_2}.$$

Подставим полученное ранее соотношение и найдем концентрацию ионов водорода во втором растворе:

$$5.998^2 = (0.06 - 5.998x_2) / (0.0024 - x_2),$$

$$x_2 = 8.804 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

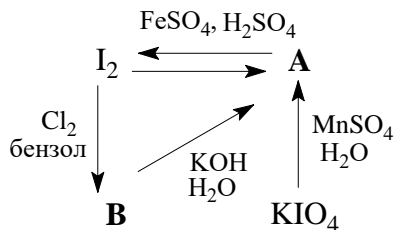
Рассчитаем значение константы диссоциации, воспользовавшись формулой, записанной для второго раствора:

$$K = (8.804 \cdot 10^{-4})^2 / (0.0024 - 8.804 \cdot 10^{-4}) = 5.1 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $5.1 \cdot 10^{-4}$.

Задача 7 (15 баллов)

7.1. Запишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Определите вещества **A** и **B**, содержащие иод.

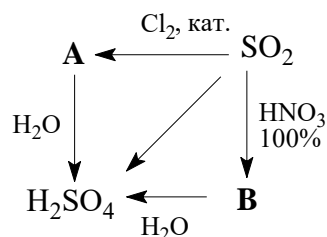


Решение.

- 1) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KIO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 2) $3\text{I}_2 + 6\text{KOH}(\text{p-p}) \rightarrow \text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{I}_2 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{бензол}} 2\text{ICl}_3$
- 4) $3\text{ICl}_3 + 12\text{KOH}(\text{p-p}) \rightarrow 2\text{KIO}_3 + \text{KI} + 9\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 5) $5\text{KIO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{KIO}_3 + 2\text{HMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Ответ: **A** – KIO_3 , **B** – ICl_3 .

7.2. Запишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Определите вещества **A** и **B**, содержащие серу.

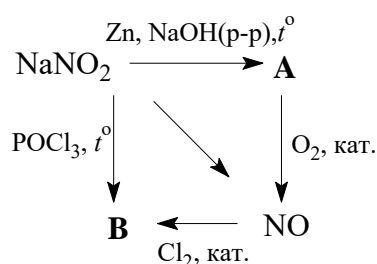


Решение.

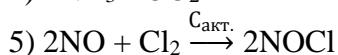
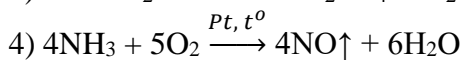
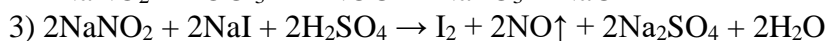
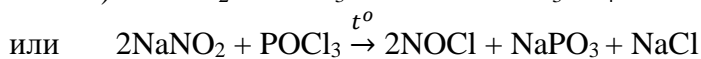
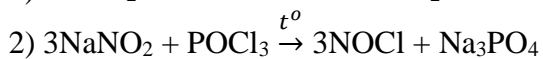
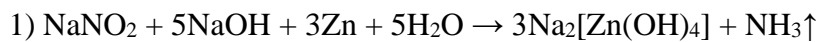
- 1) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{камфара}} \text{SO}_2\text{Cl}_2$
- 2) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- 3) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- 4) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3(100\%) \rightarrow \text{NOHSO}_4$
- 5) $2\text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$

Ответ: **A** – SO_2Cl_2 , **B** – NOHSO_4 .

7.3. Запишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Определите вещества **A** и **B**, содержащие азот.

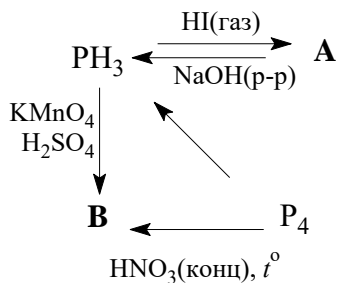


Решение.

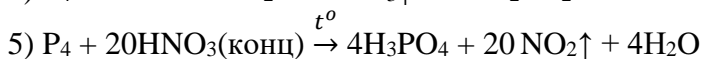
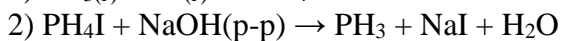


Ответ: **A** – NH_3 , **B** – NOCl .

7.4. Запишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Определите вещества **A** и **B**, содержащие фосфор.



Решение.



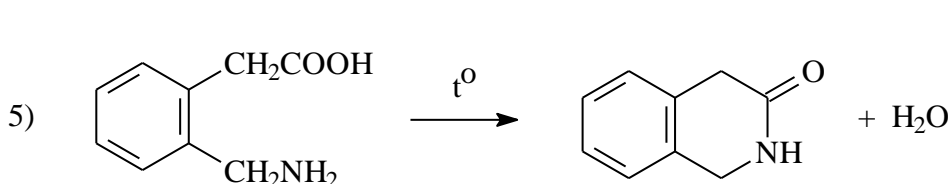
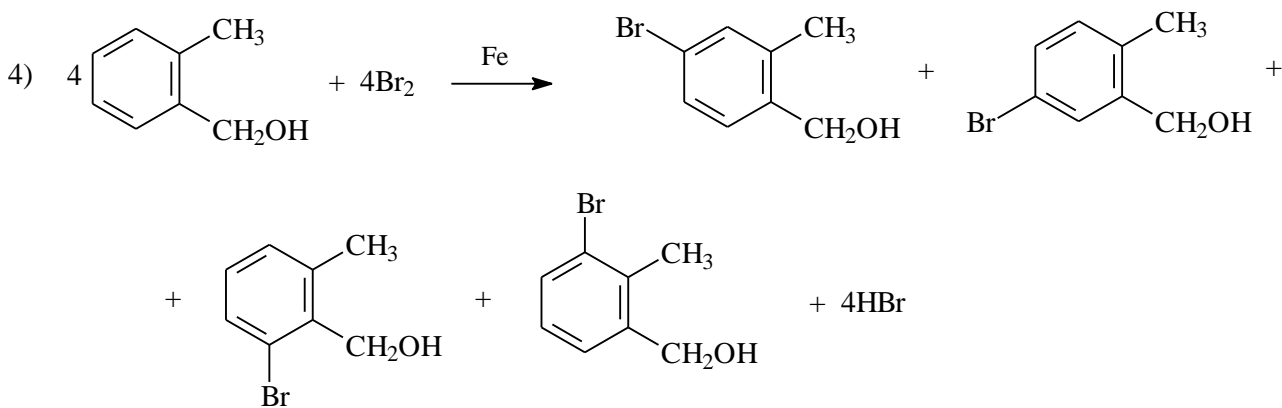
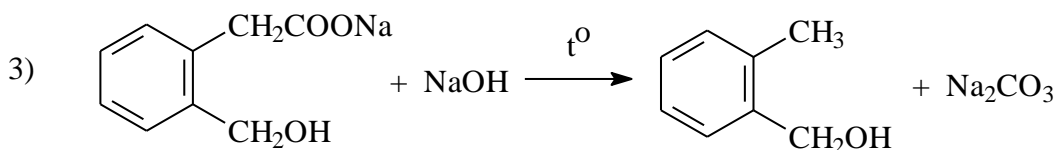
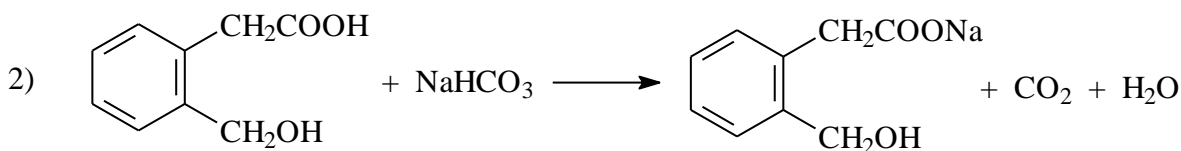
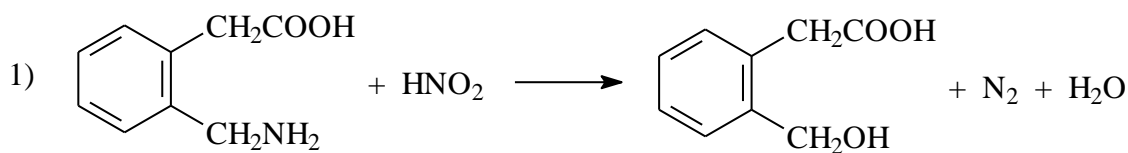
Ответ: **A** – PH_4I , **B** – H_3PO_4 .

Задача 8 (15 баллов)

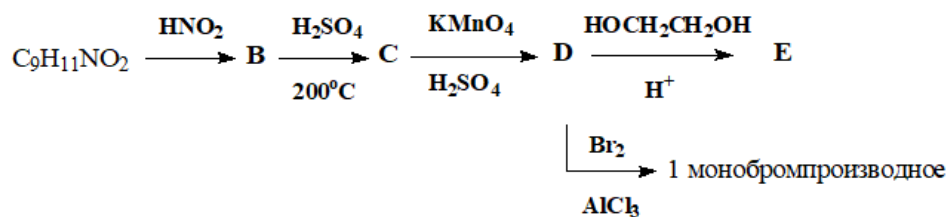
8.1. Напишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Укажите условия их протекания.



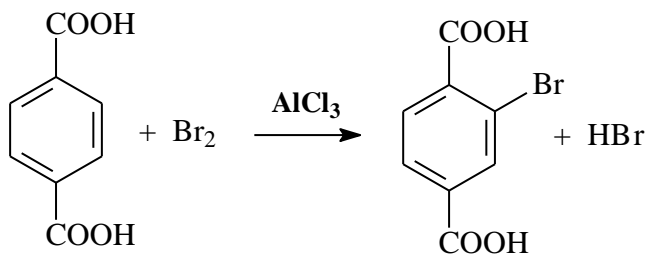
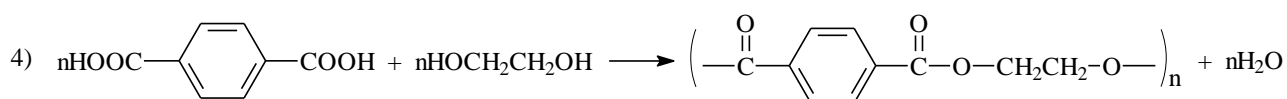
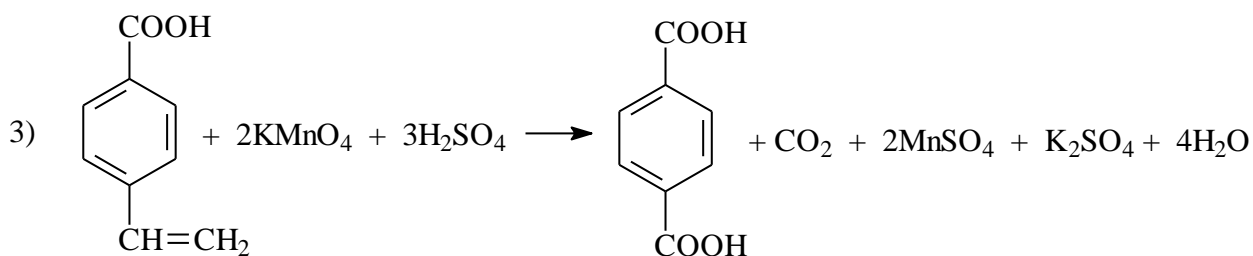
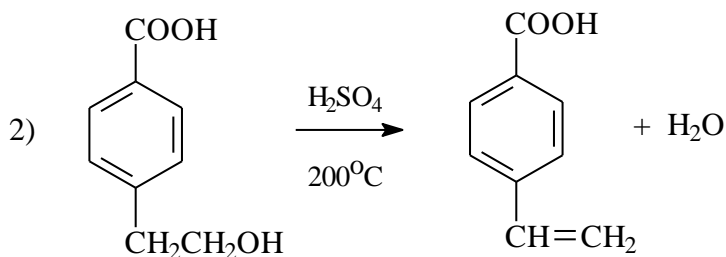
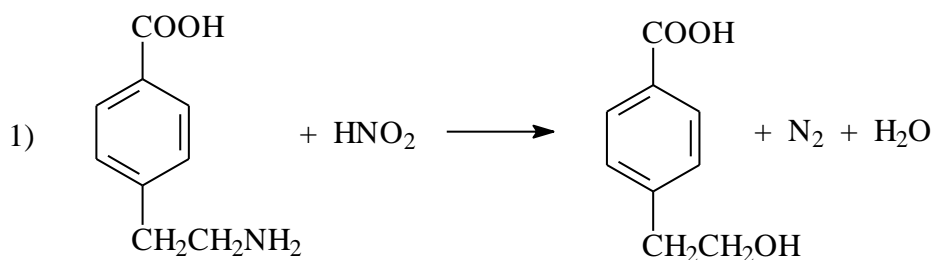
Решение.



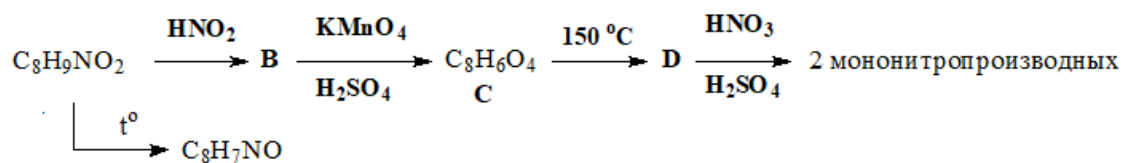
8.2. Напишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Укажите условия их протекания.



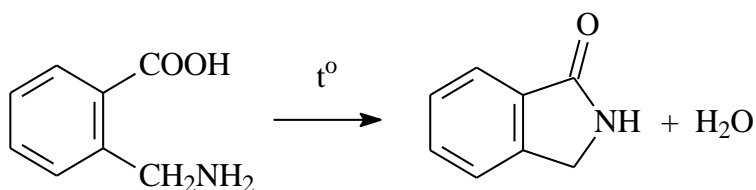
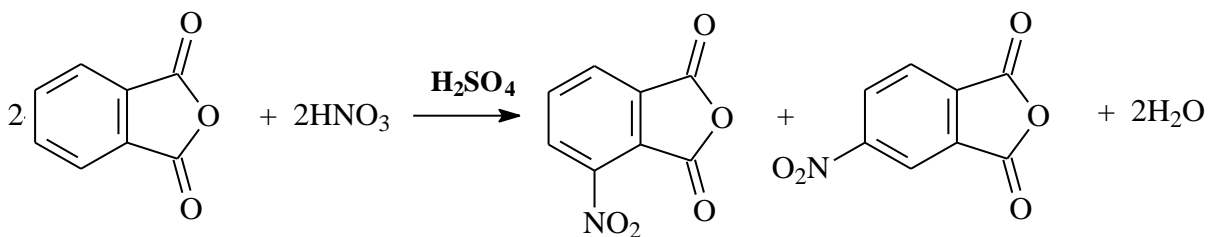
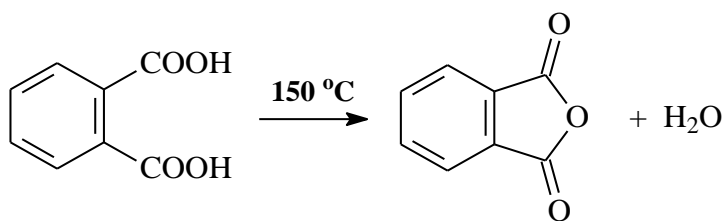
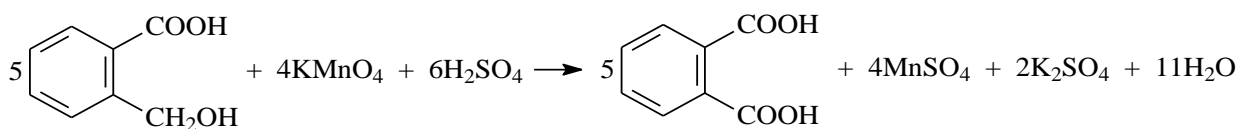
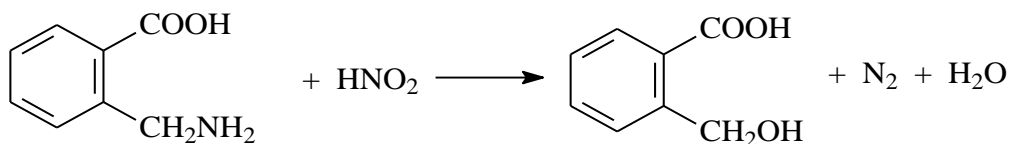
Решение.



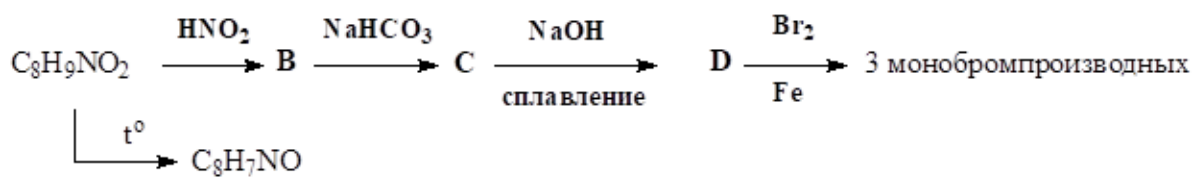
8.3. Напишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Укажите условия их протекания.



Решение.



8.4. Напишите уравнения пяти реакций, соответствующих следующей схеме. Укажите условия их протекания.



Решение.

