

Вариант 1

1.6. Химический элемент **X** имеет нечетный номер в таблице Менделеева. В основном состоянии в атоме **X** число пар спаренных электронов в четыре раза превышает число неспаренных электронов. Приведите пример **X**, запишите электронную конфигурацию атома **X** и иона X^{2+} . (6 баллов)

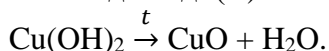
Решение. ${}_{27}\text{Co}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
 $\text{Co}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

У атома кобальта (нечетный номер 27 в таблице Менделеева) три неспаренных электрона и двенадцать пар спаренных электронов.

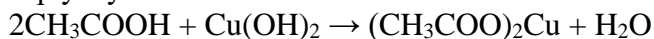
2.6. Бесцветные водные растворы уксусной кислоты, уксусного альдегида и ацетона находятся в пробирках, зашифрованных номерами **I** – **III**. На основе явлений, наблюдаемых при добавлении реактивов к этим растворам, определите номер, соответствующий каждому соединению. Напишите уравнения протекающих реакций. (8 баллов)

Реактив	I	II	III
Свежеосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$	черный осадок при нагревании	растворение осадка, образование голубого раствора	красный осадок при нагревании
Раствор NaHCO_3	без изменений	выделение газа	без изменений

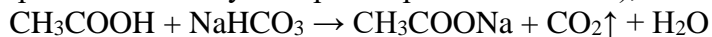
Решение. В пробирке **I** находится раствор ацетона, который не реагирует ни с гидроксидом меди(II), ни с раствором соды. При нагревании происходит разложение голубого студенистого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием черного оксида меди(II):



В пробирке **II** – раствор уксусной кислоты:



(растворение осадка с образованием голубого раствора ацетата меди),



(реакция сопровождается выделением газа).

В пробирке **III** – раствор уксусного альдегида, который не реагирует с содой, но реагирует со свежеосажденным гидроксидом меди(II) с образованием красного осадка Cu_2O при нагревании:



Ответ: **I** – ацетон, **II** – CH_3COOH , **III** – CH_3CHO .

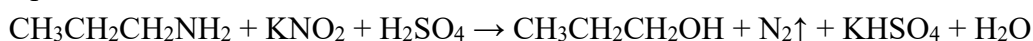
3.2. Смесь газообразных при 60°C соединений **A** и **B** имеет плотность по азоту 2.107. При пропускании смеси через избыток раствора, содержащего нитрит калия и разбавленную серную кислоту, получили два изомерных соединения **C** и **D**, окисление которых подкисленным раствором дихромата калия дает вещества **E** и **F**, принадлежащие к разным классам. Определите строение неизвестных соединений и напишите уравнения протекающих реакций. (10 баллов)

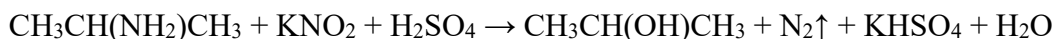
Решение. Так как соединения **A** и **B** реагируют с подкисленным раствором нитрита натрия (по сути, с азотистой кислотой), они являются аминами (возможно, первичными). Поскольку в результате реакции образуются изомерные соединения, а реакция не сопровождается изменением углеродного скелета, **A** и **B** – также изомеры. Средняя молярная масса смеси равна

$$M_{\text{ср.}} = 2.107 \cdot 28 = 59 \text{ г/моль},$$

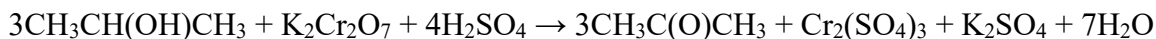
что соответствует первичным аминам: 1-аминопропану и 2-аминопропану.

Уравнения реакций:





(или вариант с образованием средней соли)

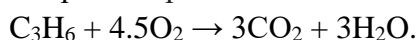


Полученные соединения принадлежат к разным классам (карбоновая кислота и кетон).

Ответ: **A** – 1-аминопропан, **B** – 2-аминопропан, **C** – пропанол-1, **D** – пропанол-2, **E** – пропионовая кислота, **F** – ацетон.

4.5. Сколько литров пропена (при 30.0°C и 710 мм рт. ст.) нужно сжечь, чтобы нагреть 3.276 кг воды от 23.0 до 92.0 °C? Теплоты образования пропена, углекислого газа и воды равны –20.4, 393.5 и 285.8 кДж/моль, теплоёмкость воды составляет 75.31 Дж/(моль·K). **(12 баллов)**

Решение. Уравнение реакции сгорания пропена:



По закону Гесса, теплота сгорания пропена составляет

$$\begin{aligned} Q_{\text{сгор}}(\text{C}_3\text{H}_6) &= 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 3Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_6) = \\ &= 3 \cdot 393.5 + 3 \cdot 285.8 - (-20.40) = 2058 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Количество вещества воды, которую требуется нагреть:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3276 / 18 = 182 \text{ моль}.$$

Теплота, необходимая для нагревания воды:

$$Q_{\text{нагр}} = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \nu(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) = 75.31 \cdot 182 \cdot (92 - 23) = 945743 \text{ Дж} = 945.7 \text{ кДж}.$$

Количество вещества пропена, необходимого для нагревания:

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = Q_{\text{нагр}} / Q_{\text{сгор}}(\text{C}_3\text{H}_6) = 945.7 / 2058 = 0.459 \text{ моль}.$$

Давление в кПа:

$$p = 101.325 \cdot 710 / 760 = 94.66 \text{ кПа}.$$

Объём пропена при указанных условиях:

$$V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{0.459 \cdot 8.314 \cdot 303}{94.66} = 12.2 \text{ л}.$$

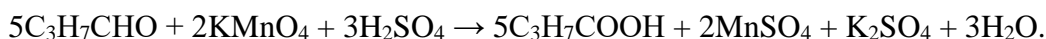
Ответ: 12.2 л.

5.1. Массовая доля углерода в нециклическом насыщенном альдегиде **A** равна 66.67%. При действии на **A** подкисленного раствора перманганата калия получили соединение **B**. В результате реакции **B** со спиртом **C** образовалось соединение **D**, в котором массовые доли элементов оказались такими же, как в **A**. Известно, что **D** не содержит разветвленных углеводородных радикалов. Установите строение веществ **A–D**. Предложите способ получения пентановой кислоты с использованием в качестве органических реагентов только **A**, **B**, **C** или **D**. Напишите уравнения соответствующих реакций. **(14 баллов)**

Решение. Общая формула гомологического ряда насыщенных нециклических альдегидов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Тогда массовая доля углерода в **A**:

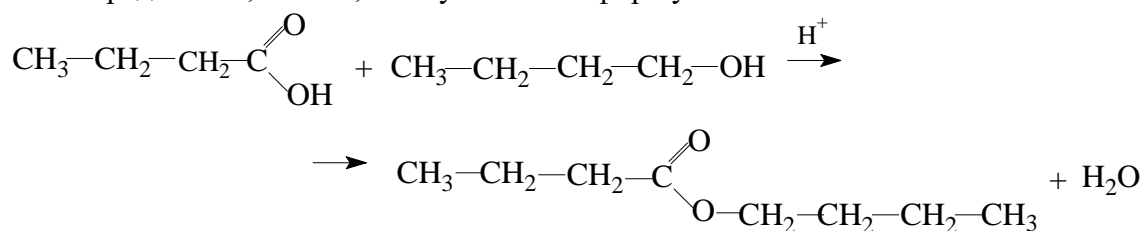
$$\begin{aligned} \omega(\text{C}) &= 12n / (14n + 16) = 0.6667, \\ n &= 4. \end{aligned}$$

Альдегид **A** с неразветвленным скелетом – $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ (бутаналь), его реакция с перманганатом:



Соединение **B** – бутановая кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

В результате реакции **В** со спиртом **С** образуется сложный эфир **Д**, в котором массовые доли углерода, водорода и кислорода такие же, как в **А**. Общая формула сложных эфиров $C_mH_{2m}O_2$. Сравнение формул альдегида $C_nH_{2n}O$ и сложного эфира $C_mH_{2m}O_2$ показывает, что $m = 2n$, т. е. формула **Д** $C_8H_{16}O_2$, или $C_3H_7COOC_4H_9$. По условию задачи, он не содержит разветвленных радикалов, значит, это бутиловый эфир бутановой кислоты:



Один из возможных способов получения пентановой кислоты из бутанола (вещество **С**):

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{KBr}$
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Ответ: **А** – бутаналь, **В** – бутановая кислота, **С** – бутан-1-ол, **Д** – бутиловый эфир бутановой кислоты.

6.1. Насыщенный раствор карбоната натрия приготовили, добавив необходимое количество $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ к 183.7 мл воды при 20°C. Раствор разлили в две колбы. В первую колбу прилили избыток раствора сульфата железа(III), во вторую добавили 200 г раствора азотной кислоты, также взятой в избытке. Объем газа, выделившегося из второй колбы, оказался в два раза больше объема газа, выделившегося из первой (при одинаковых условиях). Определите массовую долю нитрата натрия в конечном растворе во второй колбе. Растворимость безводного карбоната натрия при 20°C составляет 21.8 г на 100 г воды. **(14 баллов)**

Решение. Концентрация насыщенного раствора при 20°C:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21.8 / 121.8 = 0.1790.$$

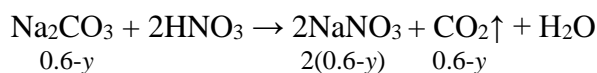
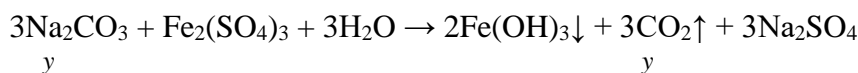
Пусть x моль – количество $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которое необходимо добавить к 183.7 мл воды, чтобы получить насыщенный раствор карбоната натрия. Учтя, что $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль, получаем

$$\begin{aligned} 0.1790 &= 106x / (183.7 + 286x), \\ x &= 0.6 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Масса насыщенного раствора составляет

$$m = 183.7 + 286 \cdot 0.6 = 355.3 \text{ г.}$$

Пусть в первую колбу налили часть раствора, которая содержит y моль Na_2CO_3 , тогда во второй содержится $(0.6 - y)$ моль.



По условию, объем газа (а, соответственно, и количество вещества) газа во второй реакции в 2 раза больше, чем в первой:

$$\begin{aligned} 0.6 - y &= 2y, \\ y &= 0.2 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

Значит, в первую колбу поместили третью часть приготовленного раствора, а во вторую – две трети:

$$m(\text{р-ра } 2) = 355.3 \cdot 2 / 3 = 236.9 \text{ г.}$$

После добавления азотной кислоты масса раствора во второй колбе составила

$$m(\text{р-ра } 2, \text{ конечн.}) = 236.9 + 200 - 44 \cdot 0.4 = 419.3 \text{ г.}$$

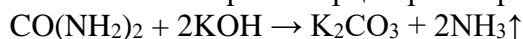
$$m(\text{NaNO}_3) = 2 \cdot 0.4 \cdot 85 = 68 \text{ г,}$$

$$\omega(\text{NaNO}_3) = 68 / 419.3 = 0.162 \text{ (или } 16.2\%).$$

Ответ: 16.2% NaNO₃.

7.2. 200 мл раствора мочевины H₂NCONH₂ разделили на две части. К первой при нагревании добавили избыток раствора гидроксида калия, выделившийся газ А поглотили раствором HBr объемом 300 мл и концентрацией 1.03 моль/л. Объем раствора при этом не изменился, а pH составил 1.52. При добавлении ко второй части избытка раствора азотистой кислоты также выделился газ, который пропустили через трубку с избытком пероксида бария. Объем непоглощенного газа оказался в два раза меньше объема А (при одинаковых условиях). Вычислите молярную концентрацию мочевины в исходном растворе. Напишите уравнения протекающих реакций (все реакции идут с выходом 100%). **(18 баллов)**

Решение. Реакция с выделением газа в первой порции раствора мочевины:



Газ А – это аммиак, его реакция с HBr:



Исходное количество HBr:

$$\nu(\text{HBr}) = c \cdot V = 1.03 \cdot 0.3 = 0.309 \text{ моль.}$$

После реакции среда раствора осталась кислотной (pH=1.52), значит, кислота была взята в избытке. Рассчитаем количество HBr, оставшегося после реакции:

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.52} = 0.03 \text{ моль/л,}$$

$$\nu(\text{HBr}) = c \cdot V = 0.03 \cdot 0.3 = 0.009 \text{ моль.}$$

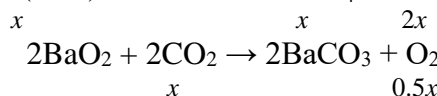
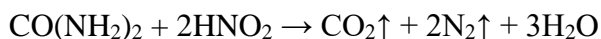
Отсюда количество HBr, прореагировавшего с аммиаком, составляет

$$\nu(\text{HBr})_{\text{реак.}} = 0.309 - 0.009 = 0.3 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{HBr})_{\text{реак.}} = 0.3 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{мочевины}) = \nu(\text{NH}_3) / 2 = 0.15 \text{ моль.}$$

Реакции второй порции раствора мочевины:



Непоглощенный газ (газ на выходе из трубки с пероксидом бария) – это смесь азота и кислорода. Тогда

$$2.5x = 0.3 / 2 = 0.15 \text{ моль,}$$

$$x = 0.06 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{мочевины}) = 0.06 \text{ моль.}$$

Суммарное количество мочевины в двух порциях исходного раствора

$$\nu = 0.15 + 0.06 = 0.21 \text{ моль.}$$

$$c = \nu / V = 0.21 / 0.2 = 1.05 \text{ моль/л.}$$

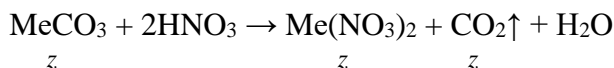
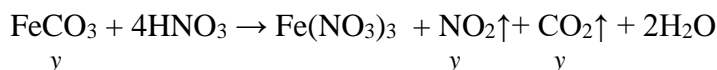
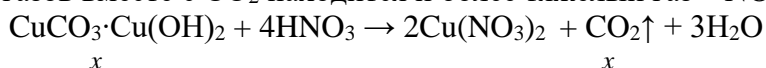
Ответ: 1.05 моль/л.

8.5. Смесь природных карбонатов малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, сидерита FeCO_3 и минерала MeCO_3 (Me – щелочноземельный металл) массой 146.7 г полностью растворили в концентрированной азотной кислоте. Выделившийся газ с плотностью 1.816 г/л занял объем 30.56 л (1 атм, 25°C). Добавление к полученному азотнокислomu раствору избытка раствора сульфата натрия привело к выпадению 68.8 г соли (дигидрата). В избытке водного раствора аммиака то же количество исходной смеси карбонатов растворяется лишь частично, масса нерастворившегося остатка составляет 69.0 г. Определите состав неизвестного минерала и массу чистой меди, которую можно получить из содержащегося в смеси малахита при восстановлении угарным газом. Напишите уравнения всех реакций. **(18 баллов)**

Решение. Рассчитаем среднюю молярную массу смеси газов, выделившихся после обработки карбонатов концентрированной азотной кислотой.

$$M_{\text{ср.}} = \rho RT / p = 1.816 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.325 = 44.40 \text{ г/моль} > 44$$

Значит, в смеси газов вместе с CO_2 находится и более тяжелый газ – NO_2 :



$$v(\text{газов}) = 101.325 \cdot 30.56 / (8.314 \cdot 298) = 1.25 \text{ моль.}$$

В смеси содержатся

$$v(\text{CO}_2) = x + y + z = 1.25 - y \text{ (моль),}$$

$$v(\text{NO}_2) = y \text{ (моль).}$$

Средняя молярная масса смеси

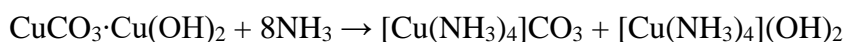
$$M_{\text{ср.}} = (44 \cdot (1.25 - y) + 46y) / 1.25 = 44.40,$$

$$y = 0.25 \text{ моль,}$$

$$m(\text{FeCO}_3) = 116y = 116 \cdot 0.25 = 29.0 \text{ г.}$$

$$x + z = 1.25 - 0.25 \cdot 2 = 0.75 \text{ моль.}$$

При обработке исходной смеси водным раствором аммиака растворяется только малахит, в нерастворившемся остатке – FeCO_3 и MeCO_3 :



Значит, в смеси содержалось малахита:

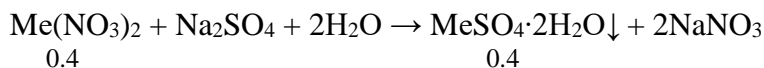
$$m(\text{малахита}) = 146.7 - 69.0 = 77.7 \text{ г,}$$

$$x = 77.7 / 222 = 0.35 \text{ моль.}$$

Тогда

$$z = 0.75 - 0.35 = 0.4 \text{ моль.}$$

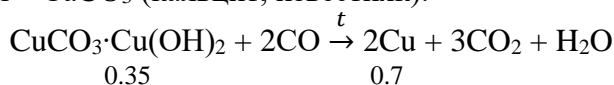
При добавлении сульфата натрия к азотнокислomu раствору выпадает дигидрат сульфата щелочноземельного металла:



$$M(\text{MeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 68.8 / 0.4 = 172 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{Me}) = 40 \text{ г/моль (кальций).}$$

Неизвестный минерал – CaCO_3 (кальцит, известняк).



(старый способ получения меди)

$$m(\text{Cu}) = 64 \cdot 0.7 = 44.8 \text{ г.}$$

Ответ: CaCO_3 , 44.8 г.