

Вариант 2

1.4. Химический элемент **X** имеет четный номер в таблице Менделеева. В основном состоянии в атоме **X** число пар спаренных электронов в пять раз превышает число неспаренных электронов. Приведите пример **X**, запишите электронную конфигурацию атома **X** и иона **X²⁺**. (6 баллов)

Решение. ${}_{22}\text{Ti}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
 $\text{Ti}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$

У атома титана (четный номер 22 в таблице Менделеева) два неспаренных электрона и десять пар спаренных электронов.

Есть и другие варианты ответа, например, ${}_{44}\text{Ru}$.

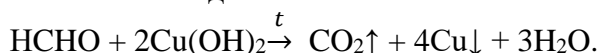
2.1. Бесцветные водные растворы пропионовой кислоты, формальдегида и ацетона находятся в пробирках, зашифрованных номерами **I** – **III**. На основе явлений, наблюдаемых при добавлении реактивов к этим растворам, определите номер, соответствующий каждому соединению. Напишите уравнения протекающих реакций.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

Реактив	I	II	III
Свежеосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$	красный осадок при нагревании, выделение газа	черный осадок при нагревании	растворение осадка, образование голубого раствора
Раствор KMnO_4 , подкисленный H_2SO_4	обесцвечивание раствора, выделение газа	без изменений	без изменений

Решение. В пробирке **I** находится раствор формальдегида. При взаимодействии формальдегида со свежеосажденным гидроксидом меди(II) возможно протекание двух реакций: с образованием красного осадка Cu_2O при нагревании:



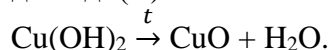
с образованием красной металлической меди:



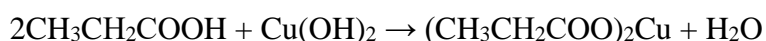
Реакция с перманганатом калия в кислой среде приводит к выделению газа и обесцвечиванию розового раствора:



В пробирке **II** содержится раствор ацетона, который не реагирует ни с гидроксидом меди(II), ни с раствором KMnO_4 . При нагревании происходит разложение голубого студенистого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием черного оксида меди(II):



В пробирке **III** – раствор пропионовой кислоты, которая реагирует с гидроксидом меди:



(растворение осадка с образованием голубого раствора соли меди).

С перманганатом калия пропионовая кислота не взаимодействует.

Ответ: **I** – формальдегид, **II** – ацетон, **III** – пропионовая кислота.

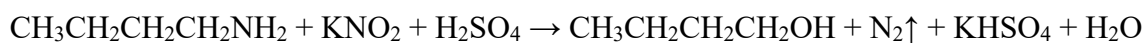
3.6. Смесь газообразных при 80°C соединений **A** и **B** имеет плотность по азоту 2.607. При пропускании смеси через избыток раствора, содержащего нитрит калия и разбавленную серную кислоту, получили два изомерных соединения **C** и **D**, окисление которых подкисленным раствором перманганата калия дает вещества **E** и **F**, принадлежащие к одному классу. 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 составляет

$$M_{\text{ср.}} = 2.607 \cdot 28 = 73 \text{ г/моль,}$$

что соответствует аминам с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$: 1-аминобутану и 2-метил-1-аминопропану. Такой выбор обусловлен получением соединений, принадлежащих к одному классу, в результате окисления спиртов **C** и **D**.

Уравнения реакций:



(возможно и получение средней соли),

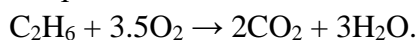


Вещества **E** и **F**, бутановая и 2-метилпропановая кислоты, принадлежат к одному классу.

Ответ: **A** – 1-аминобутан, **B** – 2-метил-1-аминопропан, **C** – бутанол-1, **D** – 2-метилпропанол-1, **E** – бутановая кислота, **F** – 2-метилпропановая кислота.

4.2. Сколько литров этана (при 15.0 °C и 730 мм рт. ст.) нужно сжечь, чтобы нагреть 1.179 кг воды от 24.0 до 98.0 °C? Теплоты образования этана, углекислого газа и воды равны 84.7, 393.5 и 285.8 кДж/моль, теплоёмкость воды составляет 75.31 Дж/(моль·K). **(12 баллов)**

Решение. Уравнение реакции сгорания этана:



По закону Гесса теплота сгорания этана составляет

$$\begin{aligned} Q_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_6) &= 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 3Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ &= 2 \cdot 393.5 + 3 \cdot 285.8 - 84.7 = 1560 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Количество вещества воды, которую требуется нагреть:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1179 / 18 = 65.5 \text{ моль.}$$

Теплота, необходимая для нагревания воды:

$$Q_{\text{нагр}} = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \nu(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) = 75.31 \cdot 65.5 \cdot (98 - 24) = 365028 \text{ Дж} = 365.0 \text{ кДж.}$$

Количество вещества этана, необходимого для нагревания:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = Q_{\text{нагр}} / Q_{\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 365.0 / 1560 = 0.234 \text{ моль.}$$

Давление в кПа:

$$p = 101.325 \cdot 730 / 760 = 97.33 \text{ кПа.}$$

Объём этана при указанных условиях:

$$V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{0.234 \cdot 8.314 \cdot 288}{97.33} = 5.76 \text{ л.}$$

Ответ: 5.76 л.

5.5. Массовая доля водорода в нециклическом насыщенном альдегиде **A** равна 10.35%. 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**. Установите строение веществ **A – D**. Предложите способ получения пропилового эфира 2-аминопропионовой 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 $C_nH_{2n}O$. Тогда массовая доля водорода в **A**:

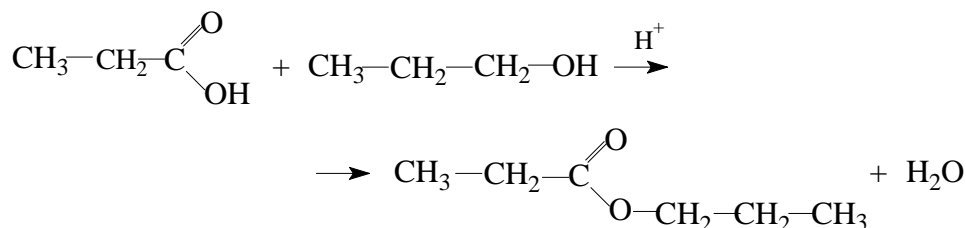
$$\omega(H) = 2n / (14n + 16) = 0.1035, \\ n = 3.$$

Альдегид **A** – CH_3CH_2CHO (пропаналь), его реакция с перманганатом:

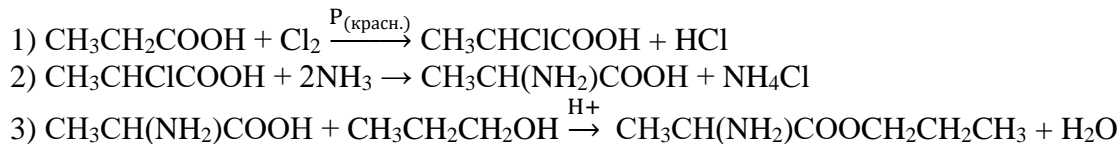


Соединение **B** – пропионовая кислота CH_3CH_2COOH .

В результате реакции **B** со спиртом **C** образуется сложный эфир **D**, в котором массовые доли углерода, водорода и кислорода такие же, как в **A**. 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 **D** $C_6H_{12}O_2$, или $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$, это пропилпропионат:



Один из способов получения пропилового эфира 2-аминопропионовой кислоты из **B** и **C**:



Ответ: **A** – пропаналь, **B** – пропановая кислота, **C** – пропан-1-ол, **D** – пропиловый эфир пропановой кислоты.

6.6. Насыщенный раствор карбоната натрия приготовили, добавив необходимое количество $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ к 110.20 мл воды при 20°C. Раствор разлили в две колбы. В первую колбу прилили избыток раствора нитрата хрома(III), во вторую добавили 120 г соляной 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 хлорида 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:

$$\omega(Na_2CO_3) = 21.8 / 121.8 = 0.1790.$$

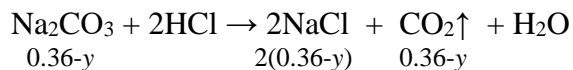
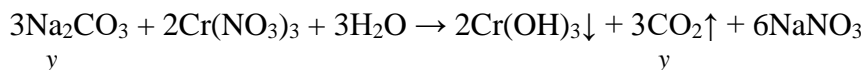
Пусть x моль – количество $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, которое необходимо добавить к 110.2 мл воды, чтобы получить насыщенный раствор карбоната натрия. Учтя, что $M(Na_2CO_3) = 106$ г/моль, $M(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 286$ г/моль, получаем

$$0.1790 = 106x / (110.2 + 286x), \\ x = 0.36 \text{ моль.}$$

Масса насыщенного раствора составляет

$$m = 110.2 + 286 \cdot 0.36 = 213.16 \text{ г.}$$

Пусть в первую колбу налили часть раствора, которая содержит y моль Na_2CO_3 , тогда во второй содержится $(0.36 - y)$ моль.



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

$$\begin{aligned} 0.36 - y &= 2y, \\ y &= 0.12 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

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

$$m(\text{р-ра } 2) = 213.16 \cdot 2 / 3 = 142.11 \text{ г.}$$

После добавления кислоты масса раствора во второй колбе составила

$$m(\text{р-ра } 2, \text{ конечн.}) = 142.11 + 120 - 44 \cdot 0.24 = 251.55 \text{ г.}$$

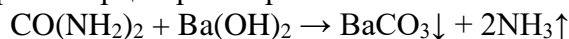
$$m(\text{NaCl}) = 2 \cdot 0.24 \cdot 58.5 = 28.08 \text{ г,}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 28.08 / 251.55 = 0.1116 \text{ (или } 11.16\%).$$

Ответ: 11.16% NaCl.

7.1. 130 мл раствора мочевины H_2NCONH_2 разделили на две части. К первой при нагревании добавили избыток раствора гидроксида бария, выделившийся газ **A** поглотили соляной кислотой объемом 200 мл и концентрацией 1.005 моль/л. Объем раствора при этом не изменился, а pH составил 2.3. При добавлении ко второй части избытка раствора азотистой кислоты также выделился газ, который пропустили через трубку с избытком пероксида натрия. Объем непоглощенного газа оказался в два раза больше объема **A** (при одинаковых условиях). Вычислите молярную концентрацию мочевины в исходном растворе. Напишите уравнения протекающих реакций (все реакции идут с выходом 100%). **(18 баллов)**

Решение. Реакции в первой порции раствора мочевины:



Газ **A** – это аммиак, его реакция с соляной кислотой:



Исходное количество HCl:

$$\nu(\text{HCl}) = c \cdot V = 1.005 \cdot 0.2 = 0.201 \text{ моль.}$$

После реакции среда раствора осталась кислотной (pH = 2.3), значит, кислота была взята в избытке. Рассчитаем количество HCl, оставшегося после реакции:

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.3} = 0.005 \text{ моль/л,}$$

$$\nu(\text{HCl}) = c \cdot V = 0.005 \cdot 0.2 = 0.001 \text{ моль.}$$

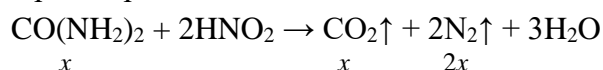
Отсюда количество HCl, прореагировавшего с аммиаком, составляет

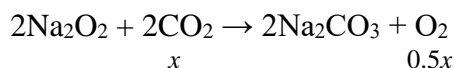
$$\nu(\text{HCl})_{\text{реак.}} = 0.201 - 0.001 = 0.2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{HCl})_{\text{реак.}} = 0.2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{мочевины}) = \nu(\text{NH}_3) / 2 = 0.1 \text{ моль.}$$

Реакции во второй порции раствора мочевины:





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

$$2.5x = 2 \cdot 0.2 = 0.4 \text{ моль,}$$

$$x = 0.16 \text{ моль,}$$

$$v(\text{мочевины}) = 0.16 \text{ моль.}$$

Суммарное количество мочевины в двух порциях исходного раствора

$$v = 0.1 + 0.16 = 0.26 \text{ моль,}$$

$$c = v / V = 0.26 / 0.13 = 2 \text{ моль/л.}$$

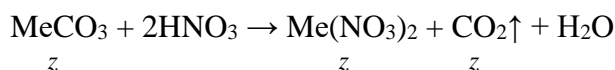
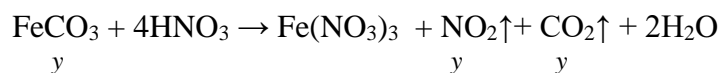
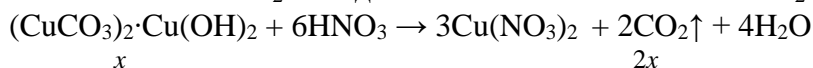
Ответ: 2 моль/л.

8.2. Смесь природных карбонатов азурита $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, сидерита FeCO_3 и минерала MeCO_3 (Me – щелочноземельный металл) массой 148.2 г полностью растворили в концентрированной азотной кислоте. Выделившийся газ с плотностью 1.820 г/л занял объем 29.34 л (1 атм, 25°C). Добавление к полученному азотнокислому раствору избытка раствора сульфата натрия привело к выпадению 93.2 г безводной соли. В избытке водного раствора аммиака то же количество исходной смеси карбонатов растворяется лишь частично, масса нерастворившегося остатка составляет 113.6 г. Определите состав неизвестного минерала и массу чистой меди, которую можно получить из содержащегося в смеси азурита при восстановлении угарным газом. Напишите уравнения всех реакций. **(18 баллов)**

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

$$M_{\text{ср.}} = \rho RT / p = 1.820 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.325 = 44.50 \text{ г/моль} > 44$$

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



$$v(\text{газов}) = 101.325 \cdot 29.34 / (8.314 \cdot 298) = 1.2 \text{ моль.}$$

В смеси содержатся

$$v(\text{CO}_2) = 2x + y + z = 1.2 - y \text{ (моль),}$$

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

Средняя молярная масса смеси

$$M_{\text{ср.}} = (44 \cdot (1.2 - y) + 46y) / 1.2 = 44.50,$$

$$y = 0.3 \text{ моль,}$$

$$m(\text{FeCO}_3) = 116y = 116 \cdot 0.3 = 34.8 \text{ г.}$$

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

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



Значит, в смеси содержалось азурита:

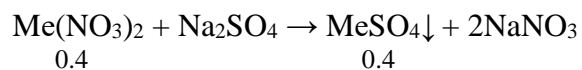
$$m(\text{азурита}) = 148.2 - 113.6 = 34.6 \text{ г,}$$

$$x = 34.6 / 346 = 0.1 \text{ моль.}$$

Тогда

$$z = 0.6 - 0.1 \cdot 2 = 0.4 \text{ моль.}$$

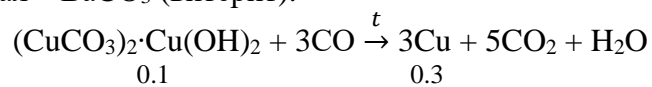
При добавлении сульфата натрия к азотнокислому раствору выпадает малорастворимый сульфат щелочноземельного металла:



$$M(\text{MeSO}_4) = 93.2 / 0.4 = 233 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Me}) = 137 \text{ г/моль (барий)}.$$

Неизвестный минерал – BaCO_3 (витерит).



(старый способ получения меди),

$$m(\text{Cu}) = 64 \cdot 0.3 = 44.8 \text{ г}.$$

Ответ: BaCO_3 , 19.2 г.