Вариант 1

1. К какому типу солей можно отнести: a) $[Al(OH)_2]Br$, б) $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, в) $CoHSO_4$?

Ответ: $[Al(OH)_2]Br$ — основная соль, б) $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — двойная соль, кристаллогидрат, в) $CoHSO_4$ — кислая соль.

2. При электролизе водного раствора соли газы (н.у.) на катоде и аноде не выделялись. Какая соль могла быть взята? Запишите уравнение реакции электролиза.

Решение. Один из вариантов решения — бромид меди. При электролизе водного раствора этой соли на катоде выделяется медь (расположена правее водорода в ряду активности металлов), а на аноде — бром, который при н.у. представляет собой жидкость, частично растворимую в воде. Уравнение реакции:

$$\angle$$
 CuBr₂(p-p) \rightarrow Cu + Br₂.

Ответ: CuBr₂.

3. Как с помощью одного реагента различить: а) ZnSO₄ и MgSO₄, б) этанол и этиленгликоль. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение. а) В отличие от гидроксида магния, гидроксид цинка — амфотерный, поэтому при прибавлении избытка раствора щелочи к растворам солей образование осадка будет наблюдаться только в пробирке с сульфатом магния:

$$ZnSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + Na_2SO_4,$$

 $MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$

б) При добавлении свежеосажденного гидроксида меди к этиленгликолю наблюдается растворение осадка и образование ярко-синего (василькового) раствора за счет образования комплексного соединения – гликолята меди:

Между свежеосажденным гидроксидом меди и этанолом реакция не протекает.

4. Определите рН раствора, который образуется при смешении 100 мл 2% раствора соляной кислоты (плотность 1.01 г/мл) и 50 мл 4% раствора гидроксида натрия (плотность 1.05 г/мл). Примите, что при смешении растворов их объемы можно суммировать.

Решение. При смешении растворов кислоты и щелочи протекает реакция нейтрализации:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$
.

Определим количества HCl и NaOH:

$$v(HCl) = \omega \cdot \rho \cdot V / M = 0.02 \cdot 1.01 \cdot 100 / 36.5 = 0.0553$$
 моль. $v(NaOH) = \omega \cdot \rho \cdot V / M = 0.04 \cdot 1.05 \cdot 50 / 40 = 0.0525$ моль.

Избыток HCl составляет 0.0553 - 0.0525 = 0.0028 моль.

Объем полученного раствора равен 100 + 50 = 150 мл = 0.15 л.

$$[H^+] = c(HCl) = v / V = 0.0028 / 0.15 = 0.0187$$
 моль/л. $pH = -lg[H^+] = 1.73$.

Ответ: 1.73.

5. 120 г водного раствора смеси муравьиного и изомасляного альдегидов обесцветили 3200 г бромной воды с массовой долей брома 2.5%. Для полного гидрирования исходной смеси карбонильных соединений на металлическом никеле при нагревании требуется 7.58 л

водорода (измерено при 760 мм рт.ст. и 35°C). Рассчитайте массовые доли альдегидов в исходном водном растворе.

Pешение. Пусть в исходном растворе было x моль формальдегида и y моль изомасляного альдегида. Уравнения реакций альдегидов с бромом и с водородом:

HCHO + 2Br₂ + H₂O
$$\rightarrow$$
 CO₂ + 4HBr,
 x 2 x
(CH₃)₂CHCHO + Br₂ + H₂O \rightarrow (CH₃)₂CHCOOH + 2HBr,
 y y
HCHO + H₂ $\xrightarrow{t^{\circ}, \text{Ni}}$ CH₃OH,
 x x
(CH₃)₂CHCHO + H₂ $\xrightarrow{r^{\circ}, \text{Ni}}$ (CH₃)₂CHCH₂OH.

Количество брома, содержащегося в бромной воде:

$$m(Br_2) = 3200 \cdot 0.025 = 80 \ \Gamma,$$

 $v(Br_2) = \frac{m}{M} = \frac{80}{160} = 0.5 \text{ моль}.$

Количество водорода для гидрирования:

$$v(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 7.58}{8.314 \cdot 308} = 0.3 \text{ моль.}$$

Можно составить систему уравнений

$$\begin{cases} 2x + y = 0.5, \\ x + y = 0.3; \end{cases}$$

ее решение: x = 0.2; y = 0.1 (моль).

Массовые доли в исходном растворе:

$$\omega(\text{HCHO}) = 0.2 \cdot 30 / 120 = 0.05$$
 (или 5%), $\omega((\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}) = 0.1 \cdot 72 / 120 = 0.06$ (или 6%).

Ответ: 5% формальдегида и 6% изомасляного альдегида в исходном растворе.

- **6.** Серная кислота двухосновная: в разбавленных растворах по первой ступени она диссоциирует необратимо, а по второй обратимо. Константа диссоциации по второй ступени: $K(\text{HSO}_4^-) = 1.0 \cdot 10^{-2}$.
- а) При какой исходной концентрации H_2SO_4 раствор будет содержать в два раза больше гидросульфат-ионов, чем сульфат-ионов?
- б) При какой исходной концентрации H_2SO_4 степень диссоциации по второй ступени составит 50%?

Решение. Обозначим исходную молярную концентрацию H_2SO_4 как c, а равновесную концентрацию $SO_4^{2^-}$ – как x. При необратимой диссоциации серной кислоты по первой ступени образуется по c моль/л ионов H^+ и $HSO_4^{2^-}$:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

По второй ступени диссоциация протекает обратимо:

 $\begin{array}{ccc} \operatorname{HSO_4^-} \rightleftarrows \operatorname{H^+} + \operatorname{SO_4^{2-}} \\ c & c & 0 \\ c - x & c + x & x \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{array}$

Исходная конц. Равновесная конц.

Константа диссоциации по второй ступени имеет вид:

$$K = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(c+x)x}{c-x} = 1.0 \cdot 10^{-2}.$$

а) По условию,
$$[HSO_4^-] = 2[SO_4^{2-}]$$
. Тогда

$$x = c / 3$$
.
 $K = [H^+] / 2 = 2c / 3$,
 $c = 1.5K = 0.015$ M.

б) Степень диссоциации по второй ступени $\alpha = \frac{x}{c} = 0.5$, тогда x = 0.5c.

$$K = \frac{(c+0.5c) \cdot 0.5c}{c - 0.5c} = 1.5c = 1 \cdot 10^{-2}.$$

$$c = 6.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

отсюда

Ответ: a) 0.015 M: б) 6.7·10⁻³ M.

7. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений и укажите условия проведения реакции 4 (все вещества Х содержат марганец, все вещества У – серу):

Решение.

- 1) $2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$,
- 2) $2MnO_2 + 4KOH(TB.) + O_2 \xrightarrow{t^{\circ}} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$,

3)
$$4KMnO_4 + 5C_2H_5OH + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^{\circ}} 4MnSO_4 + 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + + 11H_2O$$

- 4) $MnSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow MnS \downarrow + (NH_4)_2SO_4$
- 5) MnS + $2O_2 \xrightarrow{t^{\circ}} MnO_2 + SO_2$, 6) $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$.

Omsem: $X_1 - MnO_2$, $X_2 - K_2MnO_4$, $X_3 - MnSO_4$, $Y_1 - SO_2$, $Y_2 - H_2SO_4$.

8. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \rightarrow \mathbf{X} \rightarrow C_6H_6O \rightarrow \mathbf{Y} \rightarrow C_9H_{12}O$$

$$\downarrow \\ \mathbf{Z} \rightarrow C_9H_{12}O_2$$

Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. Решение.

- 1) $C_6H_6 + CH_2 = CH CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5CH(CH_3)_2$,
- 2) $C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+,O_2} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$,
- 3) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$,
- 4) $C_6H_5ONa + C_3H_7Br \rightarrow C_6H_5OC_3H_7 + NaBr$
- $5)5C_6H_5CH(CH_3)_2 + 18KMnO_4 + 27H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5COOH + 10CO_2\uparrow + 9K_2SO_4 +$ $+ 18MnSO_4 + 42H_2O.$

6) $C_6H_5COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O/$

Ответ: X – кумол (изопропилбензол), Y – бензоат натрия, Z – бензойная кислота.

9. Для полного окисления навески предельного спирта требуется 400 мл подкисленного раствора дихромата калия с концентрацией 0.15 моль/л. При количественном протекании реакции (выход 100%) масса продукта меньше массы исходного спирта на 1.72%. Установите строение и массу спирта и продукта окисления, если известно, что выход в реакции окисления составляет 80%, а при дегидратации спирта образуется только один неразветвленный алкен.

Решение. Поскольку масса продукта окисления оказалась меньше массы исходного спирта, можно заключить, что в реакцию вступил вторичный спирт, который окислился до кетона (обратите внимание, что в условии задачи говорится о полном окислении, и если исходный спирт был бы первичным, он должен был бы окисляться до кислоты!). Кроме того, исходный вторичный спирт должен иметь неразветвленный углеродный скелет и симметричное строение. Реакция окисления:

$$3R$$
–CH(OH)–R + K₂Cr₂O₇ + 4H₂SO₄ \rightarrow 3R–C(O)–R + Cr₂(SO₄)₃ + K₂SO₄ + 7H₂O. ν (K₂Cr₂O₇) = $c \cdot V$ = 0.15 \cdot 0.4 = 0.06 моль.

Тогда $v(\text{спирта}) = v(\text{кетона}) = 3v(K_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3 \cdot 0.06 = 0.18 \text{ моль}.$

Общая формула предельных спиртов – $C_nH_{2n+2}O$, молярная масса M=14n+18 (г/моль). Формула соответствующего кетона – $C_nH_{2n}O$ (M=14n+16 (г/моль)). Так как по условию масса кетона меньше массы спирта на 1.72%, молярная масса кетона составляет 98.28% от молярной массы спирта. Тогда

$$0.9828(14n + 18) = 14n + 16.$$

Получаем n=7, спирт – гептанол, и, поскольку по условию задачи при дегидратации спирта образуется только один неразветвленный алкен, спирт – гептанол-4. Реакция дегидратации:

$$t^{0}$$
>150°C, H₂SO_{4(конц)}
CH₃CH₂CH(OH)CH₂CH₂CH₃ \rightarrow CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₂CH₃ + H₂O.

Масса спирта:

$$m = v \cdot M = 0.18 \cdot 116 = 20.88 \text{ }\Gamma$$

масса кетона с учетом выхода реакции $\eta = 0.8$ составляет:

$$m = v \cdot M \cdot \eta = 0.18 \cdot 114 \cdot 0.8 = 16.42 \text{ }\Gamma.$$

Ответ: гептанол-4, 20.88 г, 16.42 г.

10. Смесь алюминия и серы прокалили без доступа воздуха, образовавшийся продукт разделили на три равные части. Первую часть обработали раствором гидроксида натрия (при комнатной температуре), при этом выделилось 1.467 л газа (25°С, давление 1 атм). Ко второй части добавили соляную кислоту, при этом выделилось 2.200 л газа (25°С, давление 1 атм). Третью часть продукта нагрели с избытком концентрированной азотной кислоты, и выделившийся при этом оксид азота(IV) был поглощен 30%-ным раствором гидроксида калия (плотность 1.29 г/мл). Рассчитайте объем раствора гидроксида калия, который потребовался для полного поглощения оксида азота (IV).

Решение. При нагревании алюминия с серой образуется сульфид алюминия:

$$2Al + 3S \xrightarrow{t^{\circ}} Al_2S_3.$$

При обработке получившегося продукта раствором гидроксида натрия выделение газа возможно только в том случае, если остался непрореагировавший алюминий:

$$2Al + 2NaOH + 6H2O \rightarrow 2Na[Al(OH)4] + 3H2\uparrow$$
.

Значит, исходная смесь содержала избыток алюминия.

$$v(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 1.467}{8.314 \cdot 298} = 0.06 \text{ моль},$$
 $v(Al) = \frac{2}{3} v(H_2) = 0.04 \text{ моль}.$

тогда

При обработке продукта прокаливания соляной кислотой газ выделяется в результате следующих реакций:

$$Al_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_2 + 3H_2S\uparrow, \ 2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow. \ v(газов) = v(H_2S) + v(H_2) = rac{101.3 \cdot 2.200}{8\ 314 \cdot 298} = 0.09$$
 моль.

Количество водорода в реакции с кислотой $v(H_2) = 0.06$ моль, тогда $v(H_2S) = 0.09 - 0.06 = 0.03$ моль

$$\nu(Al_2S_3) = \frac{1}{3}\nu(H_2S) = 0.01$$
моль.

Таким образом, в каждой из трех частей продукта после прокаливания содержится 0.01 моль Al_2S_3 и 0.04 моль алюминия.

При нагревании третьей части продукта с концентрированной HNO_3 происходит выделение оксида азота(IV) в результате следующих реакций:

$$Al_2S_3 + 30HNO_3(конц.) \xrightarrow{t^o} 2Al(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2\uparrow + 12H_2O,$$
 0.01 моль $Al + 6HNO_3(конц.) \xrightarrow{t^o} Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O.$

При разложении концентрированной азотной кислотой 0.01 моль Al_2S_3 выделилось $0.01 \cdot 24 = 0.24$ моль NO_2 , а при взаимодействии HNO_3 с 0.04 моль алюминия выделилось $0.04 \cdot 3 = 0.12$ моль NO_2 . Значит, всего выделилось $v(NO_2) = 0.24 + 0.12 = 0.36$ моль. Для поглощения этого количества оксида азота(IV) потребуется 0.36 моль KOH:

$$2 \text{ KOH} + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Такое количество гидроксида калия содержится в следующем объеме 30%-ного раствора:

$$V = \frac{0.36 \cdot 56}{0.3 \cdot 1.29} = 52.1 \text{ мл.}$$

Ответ: 52.1 мл.