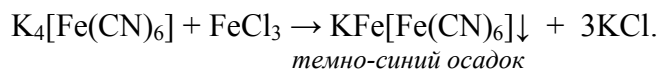


Вариант 1

1. При сливании двух водных растворов различных солей железа выпал осадок. Приведите уравнение возможной реакции. (4 балла)

Решение. Например, известная качественная реакция на Fe(III) с гексацианоферратом железа(II):



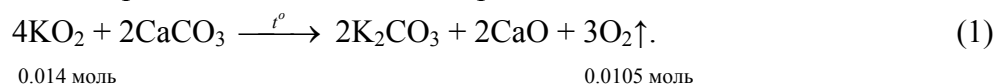
2. Смесь 1.00 г KO_2 и 2.00 г CaCO_3 прокалили при 1000°C в вакуумированной ампуле объемом 200 мл. Какое давление установилось в ампуле после охлаждения продуктов реакции до 25°C ? (8 баллов)

Решение. Найдем количества надпероксида калия и карбоната кальция:

$$\nu(\text{KO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1}{71} = 0.014 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CaCO}_3) = \frac{2}{100} = 0.02 \text{ моль}.$$

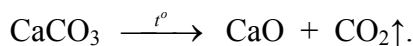
При сплавлении карбоната кальция и надпероксида калия образуется термически более устойчивый карбонат калия, при этом выделяется кислород:



0.014 моль

0.0105 моль

Также будет разлагаться избыток карбоната кальция:



0.02 - 0.007 = 0.013 моль

0.013 моль

Суммарное количество газов в ампуле после завершения реакций:

$$\nu = 0.0105 + 0.013 = 0.0235 \text{ моль}.$$

Если принять, что при охлаждении состав газовой фазы не изменяется, то давление в ампуле составит

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0.0235 \cdot 8.314 \cdot 298}{0.2} = 291.1 \text{ кПа}.$$

Примечание. Можно однако учесть, что при охлаждении ампулы при таком высоком давлении (порядка 3 атм) выделившийся углекислый газ будет связан оксидом кальция. Тогда при 298 К в газовой фазе будет присутствовать только кислород в количестве 0.0105 моль, образовавшийся по реакции (1). Давление в ампуле в этом случае составит

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0.0105 \cdot 8.314 \cdot 298}{0.2} = 130.1 \text{ кПа}.$$

3. В результате реакции 2.46 г нитробензола при нагревании с бромом в присутствии безводного бромиды алюминия выделился газ, который был поглощен водой, при этом было получено 1.5 л раствора с pH 1.7. Установите количества органических соединений, полученных в результате реакции. (8 баллов)

Решение. В результате реакции нитробензола с бромом выделяется бромоводород, который полностью растворяется в воде. Зная pH водного раствора, можно вычислить количество HBr в растворе (сильная кислота, диссоциирует нацело).

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.7} = 0.01995 \approx 0.02 \text{ моль/л}.$$

$$\nu(\text{HBr}) = c \cdot V = 0.02 \cdot 1.5 = 0.03 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{2.46}{123} = 0.02 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) : \nu(\text{HBr}) = 0.02 : 0.03 = 2 : 3 = 1 : 1.5.$$

Примем, что хлорида трёхвалентного фосфора образовалось x моль, а хлорида пятивалентного фосфора – y моль. При гидролизе смеси получится $(3x + 5y)$ моль соляной кислоты, x моль фосфористой кислоты и y моль фосфорной кислоты. Для нейтрализации полученной смеси будет израсходовано $3x + 5y + 2x + 3y = 5x + 8y$ моль щёлочи. Всего щёлочи было израсходовано

$$v(\text{KOH}) = \frac{1031.6 \cdot 1.14 \cdot 0.15}{56} = 3.15 \text{ моль.}$$

Количество фосфора:

$$v(\text{P}) = \frac{13.95}{31} = 0.45 = x + y.$$

Получаем систему:

$$\begin{cases} x + y = 0.45; \\ 5x + 8y = 3.15. \end{cases}$$

Решение системы: $x = 0.15$, $y = 0.3$ (моль).

В конечном растворе содержатся хлорид калия, фосфит калия и фосфат калия:

$$v(\text{KCl}) = 3x + 5y = 1.95 \text{ моль, } m(\text{KCl}) = 145.3 \text{ г;}$$

$$v(\text{K}_2\text{HPO}_3) = 0.15 \text{ моль, } m(\text{K}_2\text{HPO}_3) = 23.7 \text{ г;}$$

$$v(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0.3 \text{ моль, } m(\text{K}_3\text{PO}_4) = 63.6 \text{ г.}$$

Ответ: 145.3 г KCl, 23.7 г K₂HPO₃ и 63.6 г K₃PO₄.

6. Константа равновесия газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{Br} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{H}$ при 500 К равна 3, а константа скорости прямой реакции при температуре 330°C в 5 раз больше константы скорости обратной реакции. Определите разницу в энергиях активации прямой и обратной реакций? **(10 баллов)**

Решение. Введем обозначения: K – константа равновесия, k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции при температуре $T = 500$ К, k'_1 – константа скорости прямой реакции, k'_2 – константа скорости обратной реакции при температуре $T' = 330^\circ\text{C} = 603$ К. Разница энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta E = E_1 - E_2.$$

Константа равновесия реакции связана с константами скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывает уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Тогда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = 3,$$

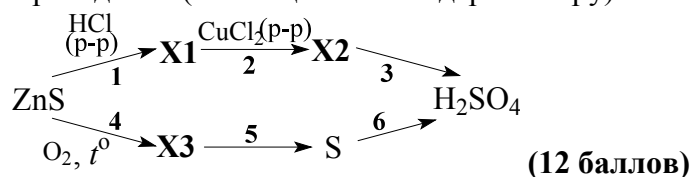
$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT'}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT'}} = 5$$

$$-\Delta E = \frac{RTT'}{(T' - T)} \cdot \left(\ln \frac{k_1}{k_2} - \ln \frac{k'_1}{k'_2} \right) = \frac{8.314 \cdot 603 \cdot 500}{(603 - 500)} \cdot \ln \frac{3}{5} = -12400 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 12.4 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 12.4 кДж/моль.

7. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям, и укажите условия их проведения (все вещества X содержат серу).

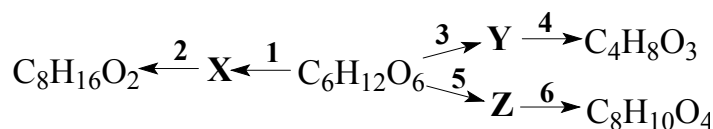


Решение.

- 1) $\text{ZnS} + 2\text{HCl}(\text{p-p}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$,
- 2) $\text{H}_2\text{S} + \text{CuCl}_2(\text{p-p}) \rightarrow \text{CuS}\downarrow + 2\text{HCl}$,
- 3) $\text{CuS} + 10\text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,
- 4) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2\uparrow$,
- 5) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,
- 6) $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{конц}) \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: X1 – H₂S, X2 – CuS, X3 – SO₂.

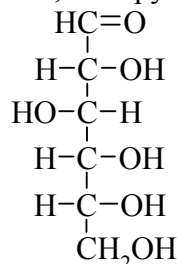
8.1. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций.

(12 баллов)

Решение. Вещество C₆H₁₂O₆ – глюкоза, ее структурная формула



- 1) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ (маслянокислое брожение) или $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ (спиртовое брожение);

H⁺, t^o

- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ или (если на первой стадии использовано спиртовое брожение) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

- 3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ (молочнокислое брожение)

H⁺, t^o

- 4) $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH(OH)COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

- 5) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ (спиртовое брожение),

H⁺, t^o

- 6) $\text{HOOC-C}\equiv\text{C-COOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-C}\equiv\text{C-COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

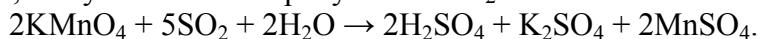
Ответ: X – масляная кислота, Y – молочная кислота, Z – этанол.

9. Газовую смесь, образовавшуюся при сжигании 6.24 г природного дипептида, пропустили через избыток раствора гашеной извести. Определите массу выпавшего осадка, если известно, что исходная газовая смесь может обесцветить 60 мл водного раствора

перманганата калия с концентрацией 0.2 моль/л. Установите аминокислотный состав дипептида. (14 баллов)

Решение. Общая формула дипептида $\text{NH}_2\text{-CHR}^1\text{-CO-NH-CHR}^2\text{-COOH}$, где радикалы R^1 и R^2 могут быть как одинаковыми, так и разными. При сжигании любых дипептидов образуются CO_2 , N_2 и H_2O . Если в состав дипептида входит серосодержащая аминокислота, например, цистеин, то в продуктах сгорания будет находиться и сернистый газ SO_2 .

Газовая смесь, образовавшаяся при сжигании дипептида, обесцвечивает раствор перманганата калия, что указывает на присутствие SO_2 :



По условию задачи $\nu(\text{KMnO}_4) = 60 \cdot 0.2 / 1000 = 0.012$ моль, тогда

$$\nu(\text{SO}_2) = 2.5 \cdot 0.012 = 0.03 \text{ моль.}$$

Если радикалы R^1 и R^2 различные, то $\nu(\text{дипептида}) = \nu(\text{SO}_2) = 0.03$ моль и тогда молярная масса дипептида $M = \frac{m}{\nu} = \frac{6.24}{0.03} = 208$ г/моль. Исходя из общей формулы дипептида, находим:

$$16 + 13 + \text{R}^1 + 43 + 13 + \text{R}^2 + 45 = 208,$$

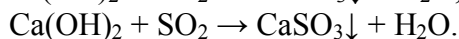
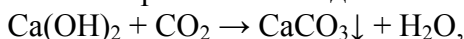
отсюда

$$\text{R}^1 + \text{R}^2 = 208 - 130 = 78.$$

Если серосодержащая кислота – это цистеин $\text{-CH}_2\text{-SH}$, то $\text{R}^1 = 47$ и $\text{R}^2 = 78 - 47 = 31$. Значит, вторая аминокислота – серин ($\text{R}^2 = \text{-CH}_2\text{-OH}$). Брутто-формула дипептида – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Уравнение реакции горения:



отсюда $\nu(\text{CO}_2) = 6 \cdot 0.03 = 0.18$ моль. Образование осадка:



Тогда

$$\nu(\text{CaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0.18 \text{ моль,}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0.18 \cdot 100 = 18 \text{ г.}$$

$$\nu(\text{CaSO}_3) = \nu(\text{SO}_2) = 0.03 \text{ моль,}$$

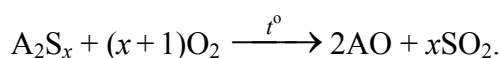
$$m(\text{CaSO}_3) = 0.03 \cdot 120 = 3.6 \text{ г.}$$

Суммарная масса осадка составляет $18 + 3.6 = 21.6$ г.

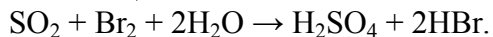
Ответ: в составе дипептида природные аминокислоты цистеин и серин, 21.6 г.

10. 40 г сульфидного минерала халькозина состава A_2S_x (металл А может проявлять в соединениях степени окисления +1 и +2) подвергли обжигу в избытке кислорода. При обжиге образовался твердый остаток и выделился газ, который был пропущен через бромную воду. Добавление избытка раствора хлорида бария к раствору, образовавшемуся после полного поглощения газа бромной водой, привело к образованию 58.25 г белого осадка. Твердый остаток после обжига был растворен в строго необходимом количестве 40%-ной азотной кислоты, выделения газа при растворении не происходило. Массовая доля соли в полученном растворе составила 47.6%. Добавление к полученному раствору избытка раствора иодида калия привело к образованию бурого раствора и выпадению белого осадка. Определите состав минерала халькозина и массу белого осадка, выпавшего после добавления иодида калия. (14 баллов)

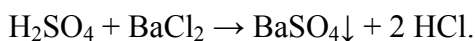
Решение. При обжиге минерала образовался оксид состава A^{+2}O и выделился сернистый газ:



При пропускании сернистого газа в бромную воду произошло его окисление до серной кислоты, бромная вода при этом обесцветилась:



Добавление избытка раствора хлорида бария привело к выпадению белого осадка BaSO_4 :



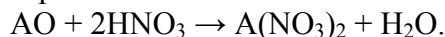
По количеству выпавшего осадка BaSO_4

$$v(\text{BaSO}_4) = \frac{58.25}{233} = 0.25 \text{ моль}$$

можно определить, что при обжиге выделилось 0.25 моль SO_2 . Следовательно,

$$v(\text{A}_2\text{S}_x) = \frac{0.25}{x} \text{ моль}, \quad v(\text{AO}) = 2 \cdot v(\text{A}_2\text{S}_x) = \frac{0.5}{x} \text{ моль}.$$

При растворении твердого остатка после обжига в 40%-ной азотной кислоте выделения газа не произошло, это значит, что в составе твердого остатка – только оксид АО (присутствие оксида A_2O привело бы к окислительно-восстановительной реакции и выделению NO). Реакцию растворения можно записать так:



Рассчитаем массу раствора 40%-ной азотной кислоты, необходимого для полного растворения $(0.5/x)$ моль оксида АО:

$$m(\text{р-ра HNO}_3) = \frac{2 \cdot 0.5 \cdot 63}{x \cdot 0.4} = \frac{157.5}{x} \text{ (г)}.$$

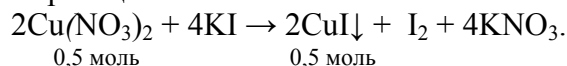
Тогда

$$\begin{aligned} \omega(\text{A}(\text{NO}_3)_2) &= m(\text{A}(\text{NO}_3)_2) / (m(\text{AO}) + m(\text{р-ра HNO}_3)) = \\ &= \frac{(M + 124) \cdot \frac{0.5}{x}}{(M + 16) \cdot \frac{0.5}{x} + \frac{157.5}{x}} = 0.476, \end{aligned}$$

где M – молярная масса металла А.

Решая это уравнение, получаем $M(\text{A}) = 64$ (г/моль), т. е. металл А – это медь. Так как $v(\text{CuS}_x) = m(\text{CuS}_x) / M(\text{CuS}_x) = 40 / (64 \cdot 2 + 32x) = \frac{0.25}{x}$, определяем, что $x = 1$. Значит, минерал халькозин имеет состав Cu_2S .

При растворении 0.5 моль CuO в азотной кислоте образовался нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 0.5 моль (отсутствие выделения газа подтверждает, что в результате обжига образовался именно CuO). Добавление избытка иодида калия к раствору этой соли приводит к окислительно-восстановительной реакции:



Раствор имеет бурый цвет, так как образовавшийся I_2 образует с избытком ионов Γ окрашенный комплексный ион $[\text{I}_3^-]$, а в осадок выпадает белый иодид меди(I). Его масса:

$$m(\text{CuI}) = 191 \cdot 0.5 = 95.5 \text{ г}.$$

Ответ: минерал халькозин – Cu_2S , осадок – CuI , 95.5 г.