

1. Темы: «Свойства химических соединений», «Качественные реакции ионов»

1-1. Оптимальный реагент – азотная кислота:

$\text{BaSO}_4 + \text{HNO}_3$ – реакция не идет, остается осадок

$\text{BaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – выделяется газ, соль растворяется полностью

CuSO_4 – образуются гидратированные ионы меди, бесцветная соль образует голубой раствор

$\text{BaSO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

И $\text{BaSO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Образуется газ, соль полностью не растворяется

1-2. Оптимальный реагент – разбавленная азотная кислота:

Сера – не смачивается водой, всплывает на поверхность

Параллельно идет реакция:

$\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$

$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KNO}_3$ (желтый порошок образует оранжевый раствор)

$3\text{PbI}_2 + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ – осадок растворяется, раствор приобретает бурую окраску

AgI – из-за малой растворимости видимых изменений не наблюдается

2. Темы: «Амфотерность». «Расчеты по уравнениям химических реакций»

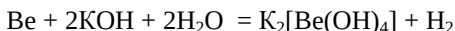
2-1. 1. Определим газ. Мольный объем газа при указанных условиях составляет

$V_2 = V_1 \cdot T_2 / T_1 = 22,4 \cdot 473,15 / 273,15 = 38,8 \text{ л}$

Молярная масса этого газа составит $M = \rho \cdot V_m = 1,83 \cdot 38,8 = 71$ г/моль. Следовательно, искомым газ – хлор

2. В реакцию вступило $1,35/9 = 0,15$ моль бериллия и $2/38,8 = 0,05$ моль хлора. Следовательно, после окончания реакции образовалось 0,05 моль хлорида бериллия и осталось 0,10 моль бериллия.

3. При обработке этой смеси раствором едкого натра пойдут следующие реакции:



В первую реакцию вступит $0,05 \cdot 4 = 0,20$ моль гидроксида калия, во вторую – $2 \cdot 0,10 = 0,20$ моль гидроксида калия. Всего прореагирует 0,40 моль гидроксида калия.

4. Масса вступившего в реакцию гидроксида калия составит $0,40 \cdot 56 = 22,4$ г. Масса раствора гидроксида калия – $22,4/0,20 = 112$ г. Объем раствора – $112/1,18 = 95$ мл

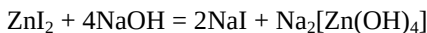
2-2. 1. Определим газ. Мольный объем газа при указанных условиях составляет

$$V_2 = V_1 \cdot T_2/T_1 = 22,4 \cdot 473,15/273,15 = 38,8 \text{ л}$$

Молярная масса этого газа составит $M = \rho \cdot V_m = 6,55 \cdot 38,8 = 254$ г/моль. Следовательно, искомым газ – иод

2. В реакцию вступило $2/65 = 0,03$ моль цинка и $2/38,8 = 0,05$ моль иода. Следовательно, после окончания реакции образовалось 0,03 моль иодида цинка и осталось 0,02 моль иода

3. При обработке этой смеси раствором едкого натра пойдут следующие реакции:



В первую реакцию вступит $0,03 \cdot 4 = 0,12$ моль гидроксида натрия, во вторую – $2 \cdot 0,02 = 0,04$ моль гидроксида натрия. Всего прореагирует 0,16 моль гидроксида натрия.

4. Масса вступившего в реакцию гидроксида натрия составит $0,16 \cdot 40 = 6,4$ г. Масса раствора гидроксида натрия – $6,4/0,20 = 32$ г. Объем раствора – $32/1,12 = 28,6$ мл

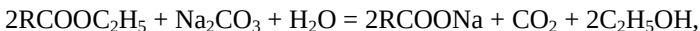
3. Тема: «Механизмы органических реакций»

3-1. 1 – В, 2 – Д, 3 – Б, 4 – А, 5 – Г

3-2. 1 – Д, 2 – В, 3 – А, 4 – Г, 5 – Б

4. Темы: «Электролиз солей карбоновых кислот», «Тепловые эффекты химических реакций»

4-1. Вначале смесь сложных эфиров подвергли омылению водным раствором карбоната натрия (соды), при этом получили водно-этанольный раствор ацетата натрия (из этилацетата) и валерата натрия (из этилпентаноата):



$\text{R} = \text{CH}_3$ (метил радикал, входит в состав ацетатов и уксусной кислоты),

$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ (*n*-бутил радикал, входит в состав валериановой, иначе пентановой кислоты и валератов).

Электролиз водного или водно-спиртового раствора алканоата натрия идет по схеме (синтез или реакция Кольбе):



На катоде выделяется молекулярный водород и щелочь, а на аноде выделяется углекислый газ и алкан R-R (жидкий или газообразный).

В случае смеси алканоатов ($\text{R}^1\text{COO}^- + \text{R}^2\text{COO}^-$) возможна «перекрестная» реакция Кольбе с получением смеси продуктов: $\text{R}^1\text{-R}^1$, $\text{R}^1\text{-R}^2$, $\text{R}^2\text{-R}^2$. Следовательно, можно ожидать образование трех алканов: этана (продукт электролиза ацетата натрия), *n*-пентана (продукт «перекрестной» реакции) и *n*-октана (продукт электролиза валерата натрия). Жидкими при комнатных условиях будут только два алкана: *n*-пентан и *n*-октан.

Газ **А** – это смесь CO_2 , C_2H_6 и, возможно, O_2 (продукт электролиза воды).

Жидкость **Б** – это смесь *n*-пентана и *n*-октана.

Определим количественный состав жидкой смеси. Пусть x – молярная доля пентана в смеси, тогда средняя молярная масса смеси равна $M = 72 \cdot x + 114 \cdot (1 - x)$. При сжигании m граммов такой смеси выделится углекислого газа $(m/M) \cdot (5 \cdot x + 8 \cdot (1 - x)) \cdot 44$ граммов. Получаем уравнение:

$$0,138 \cdot 44 \cdot (8 - 3 \cdot x) / (114 - 42 \cdot x) = 0,424 \Rightarrow x = 0,588; M = 89,3 \text{ г/моль}.$$

Найдем теплоты сгорания пентана и октана:

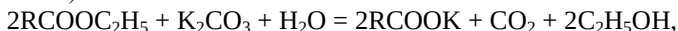
$$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, Q_{\text{comb}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 5 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 6 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 5 \cdot 94,2 + 6 \cdot 57,8 - (10,5 + 6,14 \cdot 5) = 776,6 \text{ ккал/моль пентана};$$

$$\text{C}_8\text{H}_{18} + 12,5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}, Q_{\text{comb}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 9 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot 94,2 + 9 \cdot 57,8 - (10,5 + 6,14 \cdot 8) = 1214,2 \text{ ккал/моль октана}.$$

$$\text{Теплота сгорания 1 г Б будет равна } Q_{\text{comb}}(\text{Б}) = (1/M) \cdot (x \cdot Q_{\text{comb}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) + (1 - x) \cdot Q_{\text{comb}}(\text{C}_8\text{H}_{18})) =$$

$$= (1/89,3) \cdot (0,588 \cdot 776,6 + (1 - 0,588) \cdot 1214,2) = 10,7 \text{ ккал}.$$

4-2. Вначале смесь сложных эфиров подвергли омылению водным раствором карбоната калия (поташа), при этом получили водно-этанольный раствор формиата калия (из этилформиата) и гаксаноата калия (из этилгексаноата):



R = H (атом водорода, радикал муравьиной кислоты и формиатов),

R = C₅H₁₁ (*n*-пентил радикал, входит в состав капроновой, иначе гексановой кислоты и гексаноатов).

Электролиз водного или водно-спиртового раствора алканоата калия идет по схеме (синтез или реакция Кольбе):



На катоде выделяется молекулярный водород и щелочь, а на аноде выделяется углекислый газ и алкан R-R (жидкий или газообразный). В случае формиата на аноде вместо алкана выделяется H₂ («нулевой» член гомологического ряда алканов). В случае смеси алканоатов (R¹COO⁻ + R²COO⁻) возможна «перекрестная» реакция Кольбе с получением смеси продуктов: R¹-R¹, R¹-R², R²-R². Следовательно, можно ожидать образование водорода (продукт электролиза формиата калия) и двух алканов: *n*-пентана (продукт «перекрестной» реакции) и *n*-декана (продукт электролиза гексаноата калия). Оба этих алкана будут жидкими при комнатных условиях.

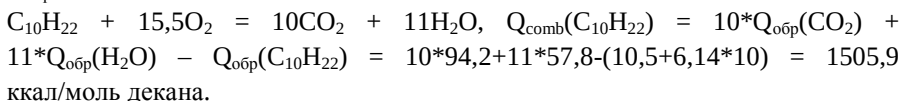
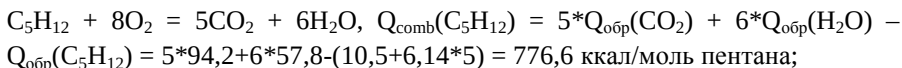
Газ X – это смесь CO₂, H₂ и, возможно, O₂ (продукт электролиза воды).

Жидкость Y – это смесь *n*-пентана и *n*-декана.

Определим количественный состав жидкой смеси. Пусть *x* – молярная доля пентана в смеси, тогда средняя молярная масса смеси равна M = 72*x + 142*(1 - x). При сжигании *m* граммов такой смеси выделится углекислого газа (m/M)*(5*x + 10*(1 - x))*44 граммов. Получаем уравнение:

$$0,157*44*(10 - 5*x)/(142 - 70*x) = 0,485 \Rightarrow x = 0,356; M = 117,1 \text{ г/моль}.$$

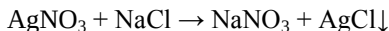
Найдем теплоты сгорания пентана и декана:



$$\begin{aligned} \text{Теплота сгорания 3 г Y будет равна } Q_{\text{comb}}(\text{Y}) &= (3/M)*(x*Q_{\text{comb}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) + (1 - x)*Q_{\text{comb}}(\text{C}_{10}\text{H}_{22})) \\ &= (3/117,1)*(0,356*776,6 + (1 - 0,356)*1505,9) = 31,9 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

5. Темы: «Альдегиды», «Особые свойства муравьиной кислоты».

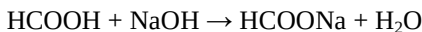
5-1. Последовательность происходящих химических процессов:



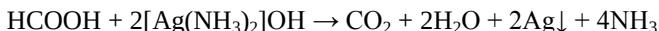
Стехиометрическая схема: RCHO → 2AgCl.

Тогда $0,11/(M + 29,02) = 2,148/(2 \cdot 143,32)$, где M – молярная масса R . Решая уравнение, получим $M = -14,34 < 0$ – не удовлетворяет химическому смыслу. Единственный рациональный вариант, объясняющий такое несоответствие – кислота, находящаяся в растворе, тоже реагирует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ – т.е. муравьиная $HCOOH$.

По данным титрования можно вычислить ее содержание в растворе:



$c(HCOOH) \cdot 5 = 0,05 \cdot 10$; $c(HCOOH) = 0,1 \text{ М}$; $m(HCOOH) = 0,1 \cdot 0,05 \cdot 46,03 = 0,230 \text{ г}$.



Тогда $0,11/(M + 29,02) + 0,1 \cdot 0,05 = 2,148/(2 \cdot 143,32)$. Решая уравнение, получим $M = 15,09$, т.е. $R = CH_3$, а исходный альдегид – уксусный CH_3CHO .

Ответ: CH_3CHO , 0,230 г $HCOOH$.

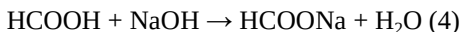
5-2. Последовательность происходящих химических процессов:



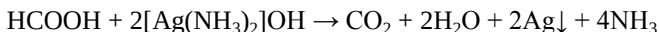
Стехиометрическая схема: $RCHO \rightarrow 2AgCl$.

Тогда $0,174/(M + 29,02) = 2,002/(2 \cdot 143,32)$, где M – молярная масса R . Решая уравнение, получим $M = -4,11 < 0$ – не удовлетворяет химическому смыслу. Единственный рациональный вариант, объясняющий такое несоответствие – кислота, находящаяся в растворе, тоже реагирует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ – т.е. муравьиная $HCOOH$.

По данным титрования можно вычислить ее содержание в растворе:



$c(HCOOH) \cdot 5 = 0,05 \cdot 5,7$; $c(HCOOH) = 0,057 \text{ М}$; $m(HCOOH) = 0,057 \cdot 0,07 \cdot 46,03 = 0,184 \text{ г}$.



Тогда $0,174/(M + 29,02) + 0,057 \cdot 0,07 = 2,002/(2 \cdot 143,32)$. Решая уравнение, получим $M = 29,09$, т.е. $R = C_2H_5$, а исходный альдегид – пропионовый C_2H_5CHO .

Ответ: C_2H_5CHO , 0,184 г $HCOOH$.

6. Тема: «Фенол».

6-1. Химические свойства вещества **A** говорят о его принадлежности к классу фенолов.

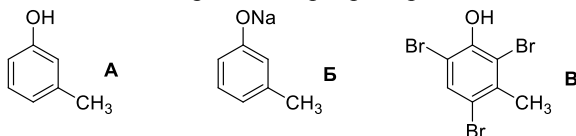
Для определения структуры **A** воспользуемся данными о его бромировании.

Рассмотрим три варианта:

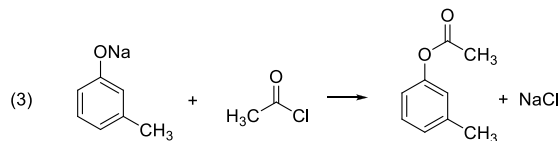
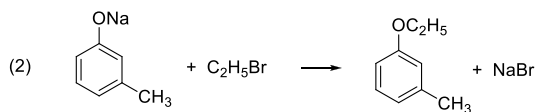
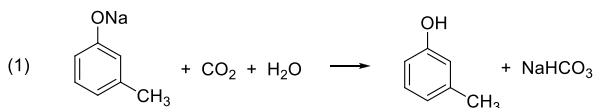
1) вещество **В** содержит 1 атом брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 80/0,695 = 115$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $115 - 80 = 35$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

2) вещество **В** содержит 2 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 60/0,695 = 230$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $230 - 160 = 70$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

3) вещество **В** содержит 3 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 240/0,695 = 345$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $345 - 240 = 105$ г/моль – решение имеется. Молекулярный вес 2,4,6-трибромфенола равняется 331 г/моль, что отличается от вещества **В** на 14 г/моль, т.е. на группу CH_2 . Вещество **А** – один из изомеров метилфенола, а именно **3-метилфенол (мета-крезол)**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.



Уравнения реакций:



6-2. Химические свойства вещества **А** говорят о его принадлежности к классу фенолов.

Для определения структуры **А** воспользуемся данными о его бромировании.

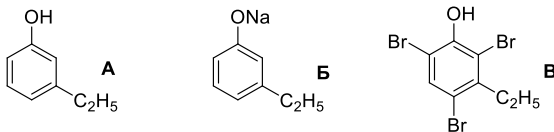
Рассмотрим три варианта:

1) вещество **В** содержит 1 атом брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 80/0,668 = 119,7$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $119,7 - 80 = 39,7$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

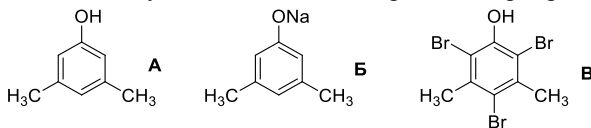
2) вещество **В** содержит 2 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 160/0,668 = 239,5$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $239,5 - 160 = 79,5$ г/моль, что не имеет решений для фенолов;

3) вещество **В** содержит 3 атома брома, тогда $M(\mathbf{B}) = 240/0,668 = 359,3$ г/моль, на остаток помимо брома приходится $359,3 - 240 = 109,3$ г/моль – решение имеется. Молекулярный вес 2,4,6-трибромфенола равняется 331 г/моль, что отличается от вещества **В** на 28 г/моль, т.е. на группу C_2H_4 или на две группы CH_2 .

Вариант 1. Вещество **А** – один из изомеров этилфенола, а именно **3-этилфенол**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.

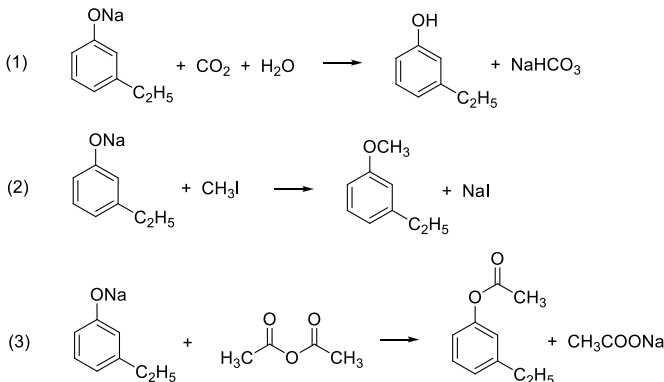


Вариант 2. Вещество **А** – один из изомеров диметилфенола, а именно **3,5-диметилфенол**, поскольку только он может образовать трибромпроизводное.



Любое из этих двух решений является правильным.

Уравнения реакций (для 3-этилфенола):

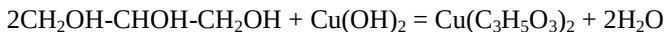


7-1. Выпадение при добавлении аммиачного раствора оксида серебра серого осадка, постепенно образующего блестящий слой, указывает на то, что в пробирке № 5 находился ацетальдегид:



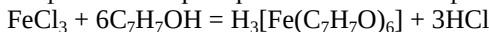
Расслаивание будет наблюдаться в случае несмешивающегося с водой углеводорода – гексана – который легче воды и образует верхний слой. Следовательно, в пробирке № 1 – н-гексан

Взаимодействие с гидроксидом меди – качественная реакция на многоатомные спирты, к которым среди перечисленных реактивов относится глицерин:



Следовательно, в пробирке № 3 – глицерин

Окрашивание раствора при добавлении трихлорида железа – качественная реакция на фенолы. В пробирке № 4 – п-метилфенол:



Таким образом, содержимое пробирок:

№ 1 – н-гексан, № 2 – н-пропанол, № 3 – водный раствор глицерина, № 4 – водный раствор п-метилфенола, № 5 – водный раствор ацетальдегида.

7-2. Выпадение при добавлении аммиачного раствора оксида серебра серого осадка, постепенно образующего блестящий слой, указывает на то, что в пробирке № 4 находится формальдегид:



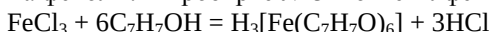
Расслаивание будет наблюдаться в случае несмешивающегося с водой углеводорода – гептана – который легче воды и образует верхний слой. Следовательно, в пробирке № 2 – н-гептан

Взаимодействие с гидроксидом меди – качественная реакция на многоатомные спирты, к которым среди перечисленных реактивов относится этиленгликоль:



Следовательно, в пробирке № 5 – этиленгликоль

Окрашивание раствора при добавлении трихлорида железа – качественная реакция на фенолы. В пробирке № 3 – о-метилфенол:



Таким образом, содержимое пробирок:

№ 1 – изопропанол, № 2 – н-гептан, № 3 – водный раствор о-метилфенола, № 4 – водный раствор формальдегида, № 5 – водный раствор этиленгликоля.