

ОЛИМПИАДЫ ПО ХИМИИ

И. И. Кочерга

Ю. В. Холин

Л. А. Слета

О. А. Жикол

В. Д. Орлов

С. А. Комыхов



сборник задач

ИЗДАТЕЛЬСТВО
РАНОК

ББК 74.265.7

О54

Рецензенты:

Недилько С. А., д-р хим. наук, проф. кафедры неорганической химии Киевского национального университета им. Т. Шевченко; председатель жюри Соросовской олимпиады

Фомина Н. Е., канд. хим. наук, преподаватель лицея при ХНУ им. В. Н. Каразина

Издано по лицензии ООО Издательство «Ранок»

О54 Олимпиады по химии: Сборник задач / И. И. Кочерга, Ю. В. Холин, Л. А. Слета и др. — Харьков: Веста: Издательство «Ранок», 2002. — 400 с.

ISBN 966-679-668-6.

В сборнике собраны задачи, которые предлагались в разное время на Всеукраинских, областных и районных олимпиадах юных химиков, даны их решения. Представлена программа подготовки к Всеукраинским олимпиадам юных химиков, что поможет учителю готовить учащихся к олимпиадам по химии.

Пособие предназначено для старшеклассников и абитуриентов, поступающих в вузы химического профиля, а также для учителей химии при подготовке учащихся к олимпиадам, в работе кружков и факультативов.

ББК 74.265.7

ISBN 966-679-668-6

© И. И. Кочерга, Ю. В. Холин,
Л. А. Слета, О. А. Жикол,
В. Д. Орлов, С. А. Комыхов, сост., 2001
© ООО Издательство «Ранок», 2002

ДОРОГИЕ ЮНЫЕ ХИМИКИ!

Олимпиада — это восхождение на Олимп, которое достигается состязанием ума, знаний, находчивости, поиском оригинальных решений. А когда Олимпиада химическая и в ней принимают участие юные дарования, фанатично влюбленные в химию, то их фантазия и знания подчас поражают даже зрелых педагогов.

Изначально химия привлекает юные души своей зрелищностью: яркими шумовыми, цветовыми и другими пиротехническими эффектами. По простым методикам и прописям, найденным в старых книгах, вы можете получить вещества, способные обратить на вас внимание сверстников, родителей, соседей по дому и даже милиции. Но для участия в олимпиаде этого ничтожно мало. Надо проработать много научно-популярной, учебной и отчасти научной литературы по химии и ее истории. Цепкая юная память олимпийца выхватывает такую информацию, о которой зрелый специалист, возможно, и забыл. Это особенно важно, поскольку и готовят задания для олимпиады экс-олимпийцы (жюри, оргкомитет). В олимпиадах надо участвовать с раннего возраста. Тогда вырабатывается бойцовский характер, появляется желание расширять свой кругозор.

Всеукраинские олимпиады по химии проводятся около 40 лет. За эти годы заметно возросла сложность олимпиадных заданий. В 60—70-х годах оригинальным считалось введение в задачи алгебраических приемов их решения. Сейчас это задания по разделам химии, подчас далеким от школьной программы: редкоземельные металлы и новые оригинальные органические и неорганические материалы, стереохимия и электрохимия, малознакомая сторона химии популярного элемента и многое другое. Но наиболее привлекательными остаются задачи, в которых в красивой словесной упаковке (например, о какой-то жиз-

ненной ситуации) заложено простое решение, найти которое можно лишь опираясь на глубокие знания химии.

В сборнике предлагается более 300 задач химических олимпиад. Задачи распределены по классам, но следует учесть, что по уровню сложности строго разделить их невозможно. И все же, желая проверить себя самостоятельно, идите от простого к сложному, от младших классов к старшим.

Можно ли решить уравнение с двумя и более неизвестными? Конечно «нет», ответит математик и будет совершенно прав. А для химиков это типовая задача, поскольку большая часть неизвестных скрыта в Периодической таблице элементов Д. И. Менделеева, в характере химических превращений, в свойствах описываемых веществ.

Дерзайте! Желаю вам успехов!

*В. Д. Орлов,
декан химического факультета
Харьковского национального
университета им. В. Н. Каразина,
академик АН Высшей школы
Украины, доктор химических наук,
профессор*

УВАЖАЕМЫЕ УЧИТЕЛЯ!

Лауреат Нобелевской премии Ганс Селье писал: «Культура, здоровье и мощь науки зависят прежде всего от ее творческих фундаментальных исследователей, от «яйцеголовых»... Важно распознать многообещающего фундаментального исследователя тогда, когда он нуждается в поддержке для развития своих особых дарований». Выявлению и развитию творческих способностей учащихся, раскрытию их инициативы, творческого приобщения к изучению научных дисциплин и служат олимпиады школьников. Они существенно дополняют традиционные образовательные технологии, способствуют обновлению и совершенствованию всей системы среднего образования; олимпиадное движение объединяет тысячи энтузиастов — учителей, преподавателей вузов, научных работников, студентов.

Первые химические олимпиады были организованы ведущими университетами более 60 лет назад для поиска хорошо подготовленных абитуриентов. Начиная с 60-х годов XX века крупные вузовские центры выступили организаторами городских и областных олимпиад, естественным продолжением которых стали республиканские и Всесоюзные олимпиады юных химиков.

Сегодня олимпиады носят поистине массовый характер — ежегодно в состязаниях разного уровня принимают участие десятки тысяч школьников. Олимпиады, зародившиеся в 1934 г. и проводившиеся лишь в одном городе — Ленинграде, давно приобрели международный статус. В 1968 г. в Чехословакии была проведена Первая международная химическая олимпиада, в которой участвовали команды всего лишь трех стран. В 2001 г. на Международной олимпиаде в Индии соревновались юные химики из более чем пятидесяти государств всех континентов. Стройная система химических олимпиад существует в разных

странах — от Австралии до США и Канады. Национальные олимпиады стали составным звеном мощного международного движения.

Химические олимпиады в Украине проводятся в четыре тура: первый — школьная, второй — районная, третий — областная, четвертый — Всеукраинская олимпиады. В 2001 г. состоялась XXXVIII Всеукраинская олимпиада юных химиков. На протяжении всей истории химических олимпиад команда Украины достойно выступала на Всесоюзных, а затем Менделеевских и Международных олимпиадах.

За годы проведения олимпиад росла сложность заданий, менялись наполнение туров и их компоновка. В настоящее время на Всеукраинской олимпиаде проводятся два теоретических и один экспериментальный тур. На первом теоретическом туре юным химикам приходится решать нестандартные задачи, требующие и знаний, и творческого подхода к решению. Цель второго тура — определить уровень теоретической подготовки участников олимпиады. Второй теоретический тур фактически определяет лучших из лучших и дает возможность отбора кандидатов для участия в Международной олимпиаде. Экспериментальный тур проверяет практические навыки участников олимпиады и их умение использовать свои теоретические знания при решении реальных задач.

Организацию и методическое обеспечение олимпиад осуществляет Министерство образования и науки Украины. Организационные основы, стиль проведения, методический уровень Всеукраинских олимпиад юных химиков в значительной степени определили сотрудники Министерства — С. П. Курило, Л. И. Титаренко, С. В. Василенко, Г. И. Мальченко.

Разработкой комплектов заданий для областных и Всеукраинских олимпиад, методических материалов для учителей химии, программ подготовки к олимпиадам занимаются опытные преподаватели ведущих университетов страны, используя в своей работе авторские задания де-

сятков учителей, сотрудников высших учебных заведений, институтов НАН Украины, студентов. На протяжении многих лет в подготовку заданий и проведение Всеукраинских олимпиад большой вклад вносили П. П. Попель, В. К. Яцимирский, И. В. Комаров, В. Г. Пивоваренко (Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко), В. В. Павлищук, Е. А. Рыбак-Акимова, С. В. Крятов, С. В. Михаловский (НАН Украины), Н. Т. Малеева, Г. М. Розанцев, М. Т. Заец, В. В. Космынин, Е. Н. Швед (Донецкий национальный университет), М. Т. Хименко, Л. А. Слета, Ю. В. Холин, О. А. Жикол, А. В. Черный (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина), С. А. Волкова (Херсонский государственный педагогический университет), Т. С. Куратова (Черниговский государственный педагогический университет им. Т. Г. Шевченко), И. И. Кочерга (Нежинский государственный педагогический университет им. Н. В. Гоголя). Душой химических олимпиад в Украине на протяжении многих лет были председатель секции «Юный химик» ВХО им. Д. И. Менделеева В. С. Телегус и эксперт олимпиад Д. И. Шейко.

Огромную работу по подготовке и проведению олимпиад проводят учителя химии. Они готовят задания для школьных и районных олимпиад, есть среди них авторы задач областных и Всеукраинских олимпиад — О. В. Березан (г. Нововолынск Волынской области), В. Н. Гончаров (г. Кременчуг Полтавской области), А. П. Сугатов (г. Керчь АР Крым) и многие другие. Успех олимпиад был бы невозможен без настойчивой и увлеченной работы методистов областных институтов последипломного педагогического образования с учителями и школьниками. В этой работе наибольших успехов добились в Донецкой и Харьковской областях, г. Киеве, АР Крым.

Мы надеемся, что собранные в этой книге задачи и решения районных, областных и Всеукраинских олимпиад юных химиков помогут читателю лучше познакомиться с современным уровнем химических олимпиад и облегчат многотрудную работу по выявлению и воспитанию творческой молодежи.

В сборнике задачи сгруппированы по классам. Сначала помещены задания районных олимпиад юных химиков, затем — областных и Всеукраинских. Ко всем задачам даны решения. Заданиям для каждого класса предшествуют методические комментарии, в которых указаны тематика задач, уровень их сложности, а также перечислены наиболее трудные для школьников разделы. Поскольку основные методические советы содержатся в решениях задач, авторы сочли возможным не отягощать методические комментарии подробным разбором типовых приемов решения задач. Такие приемы описаны лишь в случаях, когда они не являются общепринятыми, а необходимая учебно-методическая литература малодоступна. В комментариях также содержатся краткие сведения по разделам, особо трудным для школьников и недостаточно освещенным в учебно-методической литературе. Звездочкой отмечены разделы методических комментариев, посвященные задачам, появляющимся лишь на областных и Всеукраинских химических олимпиадах. Подробнее ознакомиться с уровнем требований, предъявляемых к знаниям участников олимпиад, поможет помещенная в книге программа подготовки к олимпиадам.

На Всеукраинских олимпиадах проводятся два теоретических тура. Задачи второго тура, как правило, отличаются высоким уровнем сложности. Знакомство участников олимпиад с их условиями и решениями вносит в проведение олимпиад обучающие элементы и стимулирует самостоятельную работу школьников над внепрограммным материалом. Учитывая, что широкая педагогическая общественность мало осведомлена об особенностях этого тура, авторы сочли необходимым включить в сборник примеры условий и подробные решения наиболее интересных задач второго теоретического тура.

В книге принята следующая система обозначений. Для заданий областных и Всеукраинских олимпиад указан год проведения олимпиады (для задач Всеукраинских олимпиад — еще и место проведения). После номера каждой задачи приводятся номера соответствующих разделов методических комментариев. Например, запись

134. (Симферополь-95, 1.1.2, 1.1.4, 1.1.5)

означает, что задача 134 была предложена на Всеукраинской олимпиаде в г. Симферополе в 1995 г., а ее содержание соотносится с вопросами, описанными в разделах 1.1.2, 1.1.4 и 1.1.5 данного пособия.

В списке рекомендуемой литературы для каждой книги отмечено ее соответствие тому или иному уровню олимпиад, а также указано, при решении задач каких разделов данного сборника издание будет наиболее полезно.

И. И. Кочерга,
председатель жюри
Всеукраинских олимпиад
по химии, кандидат
химических наук, доцент,
декан естественно-
географического факультета
Нежинского государственного
педагогического
университета им. Н. В. Гоголя

Ю. В. Холин,
заместитель председателя
жюри, доктор химических
наук, заведующий кафедрой,
зам. декана химического
факультета Харьковского
национального университета
им. В. Н. Каразина

1 ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 8 КЛАССА

1.1. Методический комментарий к решению задач

Ученикам 8 класса, участвующим в химических олимпиадах, предлагаются задачи, проверяющие усвоение начальных понятий химии и навыки решения важнейших типов расчетных задач.

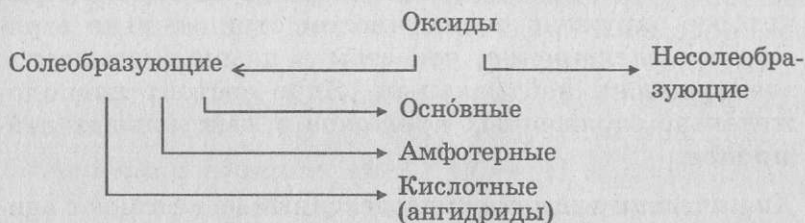
Тематика задач включает основные вопросы школьной программы, а также смежных разделов химии. Анализ содержания задач позволяет выделить их основные тематические рубрики: «Химические превращения простых и сложных веществ», «Строение вещества: атомы, ионы, молекулы и атомные, молекулярные, ионные кристаллы», «Количественные характеристики: атомные и молярные массы, количество вещества», «Определение формул химических соединений», «Расчеты по уравнениям химических реакций», «Растворы».

1.1.1. Химические превращения простых и сложных веществ

Задачи можно условно разделить на «качественные» и «расчетные», причем основное внимание уделяется задачам первого типа. Их решение не предполагает выполнение вычислений, а основано на конкретных знаниях химии, умении анализировать соотношение между составом и свойствами химических веществ. Предполагается твердое усвоение участниками олимпиад таких разделов школьной программы: химическая формула, химическое уравнение, валентность и степень окисления элементов, химические свойства основных классов неорганических соединений, составление уравнений простейших окислительно-восстановительных реакций, свойства водорода, кислорода, воды, анализ свойств галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов, азота, серы и фосфора, исходя из их положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

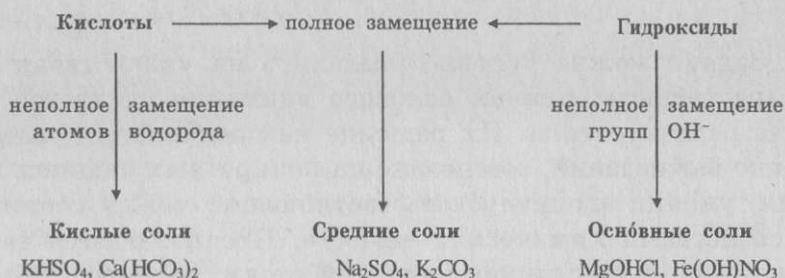
Полезно усвоить генетическую связь между классами неорганических соединений (см. схему) и знать реакции, позволяющие перейти от одного класса к другому.

Генетическая связь соединений



Опыт показывает, что наибольшие трудности вызывает классификация солей на средние, кислые и основные (см. схему), и поэтому этой теме следует уделить особое внимание.

Классификация солей



1.1.2. Строение вещества: атомы, ионы, молекулы; атомные, молекулярные, ионные кристаллы

Ниже перечислены базовые понятия и сведения, которые участник олимпиад должен усвоить для успешного решения задач, относящихся к данному разделу.

- 1) **Атомы:** мельчайшие химически неделимые частицы вещества, способные существовать как самостоятельно, так и в химически связанном виде — в соединении с другими атомами того же самого или других элементов. Атом состоит из положительно заряженного **ядра**, которое окружено таким числом отрицательно заряженных **электронов**, что атом в целом оказывается электрически нейтральным. Ядро состоит из положительно заряженных **протонов** и нейтральных **нейтронов**.
- 2) **Химический элемент:** определенный вид атомов с одинаковым числом протонов и, следовательно, с одинаковым атомным номером.
- 3) **Атомный номер** элемента: общее число протонов в ядре его атома. **Массовое число** элемента: общее число протонов и нейтронов в ядре его атома.

- 4) **Изотопы:** атомы одного элемента с различным числом нейтронов.
- 5) **Ионы:** заряженные частицы, положительно заряженные частицы называют *катионами*, отрицательно заряженные — *анионами*. Для одноатомного иона *степень окисления* равна его заряду.
- 6) **Ионная связь** возникает в результате электростатического притяжения между ионами с зарядами противоположного знака. **Ковалентная связь** осуществляется двумя электронами, которые обобществляются соседними атомами. Наличие у связи ионного или ковалентного характера определяется разностью *электроотрицательностей* двух атомов, образующих связь.
- 7) **Кристаллы:** ионные, ковалентные, молекулярные и металлические.

1.1.3. Количественные характеристики вещества: атомные и молярные массы, количество вещества

Уверенное владение основными количественными характеристиками вещества — необходимая предпосылка для решения любых типов расчетных задач. Хотя большинство участников олимпиад хорошо знает основные понятия и определения, нередко встречается и недопонимание таких понятий, как «количество вещества», «атомная единица массы» и др. В связи с этим рекомендуется особое внимание обратить на усвоение следующих понятий.

- 1) **Атомная единица массы (а.е.м.):** величина, равная $1/12$ части массы атома изотопа углерода-12.
- 2) **Атомная масса:** масса атома химического элемента, выраженная в атомных единицах массы.
- 3) **Молекулярная масса:** масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

- 4) **Относительная атомная масса** химического элемента показывает, во сколько раз масса его атома больше $1/12$ части массы атома изотопа углерода-12.
- 5) **Относительная молекулярная масса** равна сумме относительных масс всех атомов, из которых состоит молекула.
- 6) **Моль**: количество вещества, содержащее столько же частиц (атомов, молекул или других), сколько содержится атомов углерода в $0,012$ кг (12 г) изотопа углерода-12.
- 7) **Постоянная Авогадро N_A** : это число частиц, содержащихся в одном моле любого вещества ($6,02 \cdot 10^{-23}$ моль $^{-1}$).
- 8) **Молярная масса** вещества: масса 1 моль этого вещества, г/моль, численно совпадает с массами атомов и молекул, выраженными в а.е.м., и с относительными атомными и молекулярными массами.
- 9) **Закон Авогадро**: в равных объемах любых газов при постоянных давлении и температуре содержится равное число молекул.
- 10) **Нормальные условия** (н. у.): 0°C и $101,3$ кПа (1 атм).
- 11) **Молярный объем газа**: объем 1 моль идеального газа, равный $22,4$ л/моль при н. у.

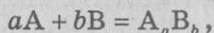
Типичные элементы решения задач: расчет молярной (молекулярной, формульной) массы вещества по атомным массам, расчет количества вещества по его массе и расчет массы по количеству вещества, определение количества вещества газа по его объему, расчет средней молярной массы смеси.

1.1.4. Стехиометрические вычисления: определение химической формулы вещества; расчеты по уравнениям химических реакций

В основе стехиометрических расчетов лежат количественные законы химии: закон сохранения массы,

закон постоянства состава, закон эквивалентных отношений, закон кратных отношений. Наиболее удобные способы решения задач основаны на использовании массового, мольного и стехиометрического соотношений. Продемонстрируем примеры использования этих понятий.

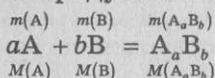
Запишем уравнение химической реакции в общем виде:



где A и B — символы реагентов,

A_aB_b — продукт реакции,

a и b — коэффициенты в уравнении реакции (их называют стехиометрическими коэффициентами). Экспериментальные данные о массах m (г или кг) записывают над формулами веществ в уравнении реакции. Молекулярные массы M (а.е.м.) или молярные массы M (г/моль) записывают под формулами реагентов и продуктов:

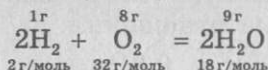


Массовое отношение для элементов, образующих химическое соединение общей формулы A_aB_b , можно составить:

- 1) на основе экспериментальных данных как отношение масс веществ A и B , участвующих в реакции:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \text{const.}$$

Например, для реакции образования воды



массовое отношение $\frac{m(\text{H}_2)}{m(\text{O}_2)} = \frac{1}{8}$;

- 2) на основе формулы химического соединения A_aB_b — как отношение атомных масс элементов A и B , умноженных на соответствующие нижние индексы a и b :

$$\frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)} = \text{const.}$$

Например, $\frac{2 \cdot M(\text{H})}{M(\text{O})} = \frac{2 \cdot 1\text{ г/моль}}{16\text{ г/моль}} = \frac{1}{8}$;

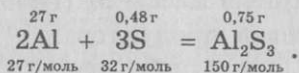
- 3) на основе уравнения химической реакции — как отношение молярных масс простых веществ А и В, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты a и b :

$$\frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)} = \text{const.}$$

$$\text{Например, } \frac{2 \cdot M(\text{H}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{2 \cdot 2 \text{ г/моль}}{32 \text{ г/моль}} = \frac{1}{8}.$$

Пример 1. Стехиометрические вычисления.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии 0,27 г алюминия с 0,48 г серы образуется 0,75 г сульфида алюминия:



Определим количества вещества реагентов и продукта реакции:

$$n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{0,27 \text{ г}}{27 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,01 \text{ моль};$$

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{0,48 \text{ г}}{32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,015 \text{ моль};$$

$$n(\text{Al}_2\text{S}_3) = \frac{m(\text{Al}_2\text{S}_3)}{M(\text{Al}_2\text{S}_3)} = \frac{0,75 \text{ г}}{150 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,005 \text{ моль}.$$

Составим мольные отношения:

$$\frac{n(\text{Al})}{n(\text{S})} = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,015 \text{ моль}} = \frac{2}{3};$$

$$\frac{n(\text{Al})}{n(\text{Al}_2\text{S}_3)} = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,005 \text{ моль}} = \frac{2}{1};$$

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Al}_2\text{S}_3)} = \frac{0,015 \text{ моль}}{0,005 \text{ моль}} = \frac{3}{1}.$$

Получим стехиометрические соотношения. Для этого разделим значения $n(\text{S})$, $n(\text{Al})$ и $n(\text{Al}_2\text{S}_3)$ на стехиометрические коэффициенты 2, 3 и 1 и приравняем полученные выражения:

$$\frac{n(\text{Al})}{2} = \frac{0,01 \text{ моль}}{2} = 0,005 \text{ моль Al};$$

$$\frac{n(\text{S})}{2} = \frac{0,015 \text{ моль}}{3} = 0,005 \text{ моль S};$$

$$\frac{n(\text{Al}_2\text{S}_3)}{1} = \frac{0,005 \text{ моль}}{1} = 0,005 \text{ моль Al}_2\text{S}_3;$$

$$n(\text{Al}) = n(\text{S}) = n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0,005 \text{ моль}.$$

По данным химического анализа в сульфиде алюминия массовые доли элементов составляют: $\omega(\text{Al}) = 36\%$, $\omega(\text{S}) = 64\%$. Тогда в образце массой $0,75 \text{ г}$ содержится $0,36 \cdot 0,75 \text{ г} = 0,27 \text{ г Al}$ и $0,64 \cdot 0,75 \text{ г} = 0,48 \text{ г S}$. Массовое отношение для алюминия и серы в сульфиде алюминия постоянно, не зависит от массы образца и может быть рассчитано по данным химического анализа:

$$\frac{m(\text{Al})}{m(\text{S})} = \frac{\omega(\text{Al})}{\omega(\text{S})}.$$

Рассмотрим структуру расчетной задачи на основе уравнения химической реакции $aA + \dots = bB + \dots$

Дано: $m(\text{A})$ или $V(\text{A})$.

Найти: $m(\text{B})$ или $V(\text{B})$.

Алгоритм решения

1. Анализ условия задачи с целью установления закономерностей, на основе которых она может быть решена.

Для каждой химической реакции массовые отношения веществ постоянны. Эта закономерность в алгебраической форме может быть записана так:

$$\frac{n(\text{A})}{a} = \frac{n(\text{B})}{b}.$$

2. Введение обозначений для всех величин, приведенных в задаче.

Пусть по условию задачи известные величины относятся к веществу А, неизвестные — к веществу В. Неизвестную величину, например, $m(\text{B})$, можно обозначить через x . В простых задачах с одним неизвестным можно использовать буквенные обозначения m или V .

3. Вывод алгебраической формулы для неизвестной величины.

Если в условии задачи приведены массы (или объемы для газов), нужно перейти к количествам веществ А и В.

Известные величины: $m(A) \rightarrow n(A)$; $V(A_{\text{газ}}) \rightarrow n(A)$.

Неизвестные величины: $m(B) \rightarrow n(B)$; $V(B_{\text{газ}}) \rightarrow n(B)$.

Используем следующие соотношения:

$$n(A) \left\{ \begin{array}{l} \frac{m(A)}{M(A)}, \\ \frac{V(A_{\text{газ}})}{V_m} \end{array} \right. \text{ и } n(B) \left\{ \begin{array}{l} \frac{m(B)}{M(B)}, \\ \frac{V(B_{\text{газ}})}{V_m} \end{array} \right.$$

Их подстановка в стехиометрическое соотношение $\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$ дает три алгебраических выражения, из которых можно найти неизвестные $m(B)$ или $V(B)$:

$$\frac{m(A)}{a \cdot M(A)} = \frac{m(B)}{b \cdot M(B)}; \quad (1)$$

$$\frac{V(A_{\text{газ}})}{a \cdot V_m} = \frac{m(B)}{b \cdot M(B)} \text{ или } \frac{m(A)}{a \cdot M(A)} = \frac{V(B_{\text{газ}})}{b \cdot V_m}; \quad (2)$$

$$\frac{V(A_{\text{газ}})}{a} = \frac{V(B_{\text{газ}})}{b}. \quad (3)$$

Соотношение (3) выражает известный закон объемных отношений (А и В должны быть газообразными веществами).

4. Согласование размерностей и выполнение расчета.

Когда алгебраическое выражение составлено, нужно подставить известные величины, согласовать их размерности и произвести необходимые вычисления.

Пример 2. Установление эмпирической и истинной формул соединения.

По данным химического анализа можно установить формулу химического соединения. Различают эмпирические и истинные формулы. Эмпирические формулы —

это химические формулы, в которых количества атомов каждого из элементов указаны при помощи целых чисел, не имеющих общего кратного. Истинная формула или совпадает с эмпирической, или представляет собой ее кратное. Для того чтобы установить истинную формулу, помимо данных химического анализа нужны данные о молекулярной массе.

Если количественный состав соединения A_aB_b выражен в массовых долях, стехиометрическое отношение можно привести к виду

$$\frac{a}{b} = \frac{\omega(A) \cdot M(B)}{\omega(B) \cdot M(A)}.$$

Например, по данным химического анализа состав оксида серы — 50 % S и 50 % O, тогда стехиометрическое отношение равно

$$\frac{a}{b} = \frac{\omega(S) \cdot M(O)}{\omega(O) \cdot M(S)} = \frac{50\% \cdot 16 \text{ г/моль}}{50\% \cdot 32 \text{ г/моль}} = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, эмпирическая формула оксида S_aO_b — SO_2 . Известно, что молярная масса оксида серы равна 64 г/моль. Эта величина совпадает с рассчитанной по эмпирической формуле $M(SO_2) = 64 \text{ г/моль}$. В этом случае эмпирическая формула совпадает с истинной.

Для пероксида водорода истинная формула отличается от эмпирической. По данным химического анализа в нем содержится 94,1 % O и 5,9 % H. Молярная масса пероксида — 34 г/моль. По этим данным легко составить стехиометрическое отношение

$$\frac{a}{b} = \frac{\omega(H) \cdot M(O)}{\omega(O) \cdot M(H)} = \frac{5,9\% \cdot 16 \text{ г/моль}}{94,1\% \cdot 1 \text{ г/моль}} = \frac{1}{1}.$$

Следовательно, эмпирическая формула пероксида водорода — HO . Молярная масса, рассчитанная по эмпирической формуле HO , равна 17 г/моль. Если количество атомов в HO удвоить, тогда молярная масса H_2O_2 становится равной 34 г/моль. Следовательно, истинная формула пероксида водорода — H_2O_2 .

Пример 3. Определение объема одного вещества по массе другого вещества.

Дано: $m(A)$

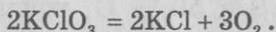
Определить: $V(B) - ?$

$$\text{Схема расчета: } m(A) \rightarrow \frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} \rightarrow V(B).$$

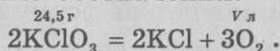
Вычислите объем кислорода, выделившегося при полном каталитическом разложении 24,5 г бертолетовой соли.

Алгоритм решения

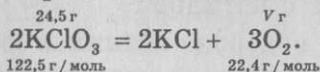
1. Составьте уравнение реакции, подберите стехиометрические коэффициенты.



2. Запишите над формулами необходимых для расчета веществ их массы и объемы, для неизвестных величин введите буквенные обозначения.



3. Определите молярные массы веществ и запишите их под соответствующими формулами, для газов запишите значение молярного объема 22,4 л/моль (при н. у.).



4. Составьте формулы для определения количества вещества, разделите их на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\begin{aligned} n(\text{KClO}_3) &= \frac{24,5 \text{ г}}{122,5 \text{ г/моль}}, \quad n(\text{O}_2) = \frac{V}{22,4 \text{ л/моль}}, \\ \frac{n(\text{KClO}_3)}{2} &= \frac{24,5 \text{ г}}{2 \cdot 122,5 \text{ г/моль}}, \quad \frac{n(\text{O}_2)}{3} = \frac{V}{3 \cdot 22,4 \text{ л/моль}}. \end{aligned}$$

5. Составьте стехиометрическое соотношение, сопоставьте размерности величин.

$$\frac{n(\text{KClO}_3)}{2} = \frac{n(\text{O}_2)}{3} \quad \text{или} \quad \frac{24,5 \text{ г}}{2 \cdot 122,5 \text{ г/моль}} = \frac{V}{3 \cdot 22,4 \text{ г/моль}}.$$

6. Получите выражение для неизвестной величины и выполните необходимые вычисления.

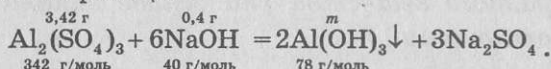
$$V = \frac{24,5 \cdot 3 \cdot 22,4}{2 \cdot 122,5} = 6,72 \text{ л.}$$

Пример 4. Определение массы (объема) продукта по массе реагента, находящегося в недостатке.

Определите массу осадка, который образовался при взаимодействии растворов, содержащих 3,48 г сульфата алюминия и 0,4 г гидроксида натрия.

Решение

1. Уравнение реакции:



2. Определение вещества, находящегося в недостатке:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaOH
$\frac{3,48 \text{ г}}{348 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}$	$\frac{0,4 \text{ г}}{6 \cdot 40 \text{ г/моль}} = \frac{0,01}{6} = 0,0017 \text{ моль}$
Избыток	Недостаток

В недостатке — гидроксид натрия. Стехиометрический расчет проводят по гидроксиду натрия.

3. Стехиометрическое соотношение:

$$\frac{0,4 \text{ г}}{6 \cdot 40 \text{ г/моль}} = \frac{m}{2 \cdot 78 \text{ г/моль}},$$

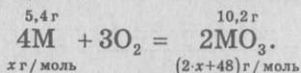
$$m = \frac{0,4 \cdot 2 \cdot 78}{6 \cdot 40} = 1,3 \text{ г.}$$

Пример 5. Определение молярной массы неизвестного вещества по известным массам реагирующих веществ.

При горении 5,4 г металла М образовалось 10,2 г его оксида M_2O_3 . Определите атомную массу металла. Какой это металл?

Решение

1. Уравнение реакции:



2. Стехиометрическое соотношение:

$$\frac{5,4}{4x} = \frac{10,2}{2(2x + 48)},$$

где x — атомная масса металла.

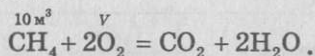
$$5,4 \cdot 2(x + 48) = 4 \cdot 10,2x,$$

откуда $x = 26,7 \text{ г/моль}$ (алюминий).

Пример 6. Определение объема газообразного вещества по известному объему другого газообразного вещества (на основе закона объемных отношений).

Решение

1. Уравнение реакции:



(Молярный объем газа можно не указывать.)

2. Стехиометрическое соотношение :

$$\frac{V(\text{CH}_4)}{1} = \frac{V(\text{O}_2)}{2} \text{ или } \frac{10 \text{ м}^3}{1} = \frac{V}{2}, \text{ откуда } V(\text{O}_2) = 20 \text{ м}^3.$$

1.1.5. Растворы и растворимость

Задачи, посвященные расчету состава растворов и растворимости осадков, регулярно появляются на олимпиадах различных уровней. Участники олимпиад должны уверенно владеть различными способами выражения концентрации растворов, рассчитывать концентрации компонентов в растворах после их разбавления, упаривания или смешивания растворов различных концентраций.

Приведем наиболее важные способы выражения концентрации растворов.

Способы выражения концентрации	Формула	Единицы измерения
Массовая доля растворенного вещества А $\omega(A)$	$\omega(A) = \frac{m(A)}{m(p-p)} = \frac{m(A)}{\rho \cdot V(p-p)},$ где ρ — плотность раствора, $V(p-p)$ — объем раствора	доля единицы или проценты
Молярная концентрация растворенного вещества А $C(A)$	$C(A) = \frac{n(A)}{V(p-p)} \text{ или}$ $C(A) = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V(p-p)},$ где $n(A)$ — количество вещества А, $m(A)$ — его масса, M — молярная масса вещества А	моль / л или М (устар.)
Молярная концентрация эквивалентов (устар. — нормальность) $C_{\text{экв}}(A)$	$C_{\text{экв}}(A) = \frac{n_{\text{экв}}(A)}{V(p-p)} \text{ или}$ $C_{\text{экв}}(A) = \frac{n(A)}{M_{\text{экв}}(A) \cdot V(p-p)},$ где $M_{\text{экв}}$ — молярная масса эквивалентов вещества А	моль / л или М (устар.)

Пример 1. Определите массовую долю хлорида калия в растворе с плотностью $\rho = 1,063$ г/мл, который содержит 79,7 г KCl в 750 мл.

Решение

1. Введем обозначения для величин, указанных в условии задачи, и составим формулу для расчета массовой доли хлорида калия:

$$\omega(KCl) = \frac{m(KCl)}{m(p-p)} \cdot 100\% = \frac{m(KCl)}{\rho \cdot V(p-p)} \cdot 100\%.$$

2. Подставим в выражение для $\omega(KCl)$ численные значения величин и согласуем размерности:

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{79,7 \text{ г}}{1,063 \text{ г/мл} \cdot 750 \text{ мл}} \cdot 100\% = 10\%.$$

Пример 2. Смешивание растворов с разными концентрациями.

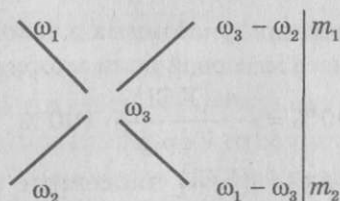
Смешали два раствора: массой m_1 с массовой долей растворенного вещества ω_1 и массой m_2 с массовой долей того же вещества ω_2 , причем $\omega_1 > \omega_2$. Образовался раствор, массовая доля растворенного вещества в котором равна ω_3 . Как относятся друг к другу массы исходных растворов? Определите массы исходных растворов с массовыми долями серной кислоты 7,5 и 60 %, если при их смешивании образовался раствор массой 350 г с массовой долей кислоты 15 %.

Решение

1. Составим формулу для решения задачи. $\omega_1 \cdot m_1$ — масса растворенного вещества в первом растворе, $\omega_2 \cdot m_2$ — масса растворенного вещества во втором растворе, $(m_1 + m_2)$ — масса образовавшегося раствора, $\omega_3 \cdot (m_1 + m_2)$ — масса растворенного вещества в образовавшемся растворе. Сумма масс растворенного вещества в первом и втором растворах равна массе этого вещества в образовавшемся растворе: $\omega_1 \cdot m_1 + \omega_2 \cdot m_2 = \omega_3 (m_1 + m_2)$, откуда следует, что

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_3}.$$

2. Сформулируем *правило смешивания*, или *правило креста*: массы смешиваемых растворов m_1 и m_2 обратно пропорциональны разностям массовых долей ω_1 и ω_2 смешиваемых растворов ($\omega_1 > \omega_2$) и массовой доле в смеси ω_3 :



Отсюда $\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_3 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_3}.$

Найдем отношение масс смешиваемых растворов серной кислоты:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{60 - 15}{15 - 7,5} = \frac{45}{7,5} = 6.$$

Следовательно, масса раствора с массовой долей 60 % равна $1 \cdot \frac{350 \text{ г}}{6+1} = 50 \text{ г}$, а масса раствора с массовой долей 7,5 % равна $\frac{6 \cdot 350 \text{ г}}{6+1} = 300 \text{ г}$.

1.2. Задачи районных олимпиад юных химиков

1 (1.1.1)

Придя домой с одного из первых уроков химии, Вася с удивлением обнаружил, что его просто-таки преследуют химические процессы. Так, цвет изменяют бумага под кисточкой с акварелью, экран включенного телевизора, высыхающие брызги грязи на ботинках; тепло выделяют горящая спичка, батарея отопления и кожа самого Васи; сырой картофель отличается по вкусу от жареного, даже если его обмакнуть в масло; пузырьки газа выделяются из бутылки «Колы», из сдобного теста и с горячей сковороды, на которую попала вода. Отнеся все эти явления к химическим, Вася решил, что химия — самая главная наука и, забросив все остальные предметы, занялся только ею. Какие свои ошибки Вася скоро увидит? Ответ мотивируйте.

Решение

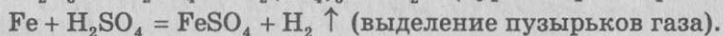
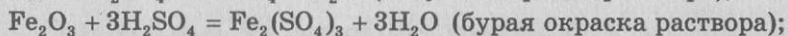
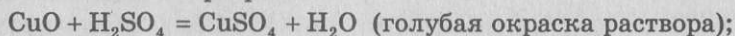
Химические процессы: выделение тепла горячей спичкой и кожей человека; изменение вкуса картофеля при жарке; выделение углекислого газа из сдобного теста. Главная ошибка состоит в том, что химию невозможно изучать, не имея знаний математики и физики.

2 (1.1.1)

В четырех пробирках находятся порошки оксида меди (II), оксида железа (III), металлических серебра и железа. Как химически различить эти вещества, используя только один реактив?

Решение

Раствор серной кислоты не будет реагировать только с металлическим серебром.



Подтверждением выбора может служить внешний вид веществ: CuO — черный порошок, Fe₂O₃ — бурый порошок, Ag — серебристый блестящий металл, Fe — серый металл.

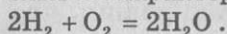
3 (1.1.1)

В четырех газометрах находятся кислород, водород, азот и углекислый газ. Как определить, какой газ находится в каждом газометре? Напишите уравнения протекающих реакций.

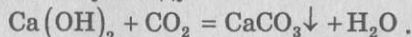
Решение

Поднесем к каждому из газометров тлеющую лучину. Она вспыхнет только в кислороде.

К трем оставшимся баллонам поднесем горящую лучину. У газометра с водородом будет слышен характерный хлопок:



Оставшиеся азот и углекислый газ можно различить, пропустив газы через известковую воду:



Выпадение осадка указывает на то, что в газометре содержится CO₂. Азот находится в оставшемся газометре.

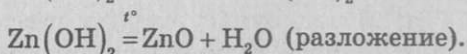
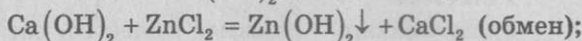
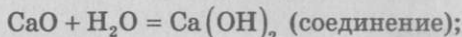
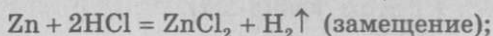
4 (1.1.1)

С помощью какой последовательности реакций можно получить оксид цинка, используя цинк, оксид каль-

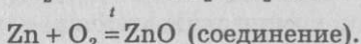
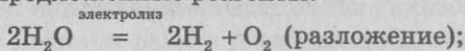
ция, воду и соляную кислоту? К каким типам относятся использованные вами реакции?

Решение

Схема с участием всех предложенных веществ:



Возможен более короткий вариант решения, в котором используются не все предложенные реагенты:

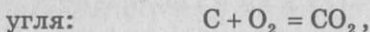
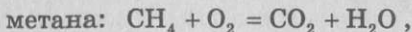


5 (1.1.1)

Приведите примеры использования в народном хозяйстве энергии, выделяющейся при химических превращениях. Где возможно, запишите уравнения реакций.

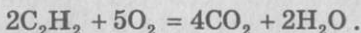
Решение

В первую очередь это сжигание топлива —

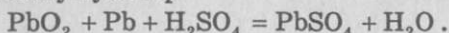


бензина и других фракций нефти.

Ацетиленовая сварка и резка металлов:



Электрическая энергия — батареи и аккумуляторы. Например, свинцовый аккумулятор:



6 (1.1.2)

Имеют ли следующие выражения смысл? Ответ объясните.

а) Атом сахара; б) атом кислорода; в) молекула бумаги; г) молекулярная масса воздуха; д) молярная масса воздуха; е) молекула соляной кислоты; ж) молекула хлороводорода; з) молекулярная масса уксусной кислоты; и) химический элемент уран-238; к) атом урана-238.

Решение

а) Нет, сахар — сложное вещество, состоит из атомов разного вида; б) да; в) нет, бумагу следует рассматривать как смесь; г) нет, воздух — смесь, состоит из разных молекул, имеет смысл только выражение «средняя молекулярная масса воздуха»; д) да, так как 1 моль любого газа занимает один и тот же объем; е) нет, это раствор хлороводорода в воде, который относят к смесям; ж) да; з) да; и) нет, химический элемент — это природная совокупность атомов, для урана это смесь нескольких нуклидов; к) да, такой нуклид реально существует.

7 (1.1.3)

Некоторый минерал содержит 14,3 % натрия, 9,9 % серы, 69,6 % кислорода и водород. Определите его формулу.

Решение

$$\omega(\text{H}) = 100 - (14,3 + 9,9 + 69,6) = 62,2 \text{ \%}.$$

Пусть формула вещества записывается в виде $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z\text{H}_t$. Тогда получаем систему уравнений:

$23x : 32y : 16z : 1t = 14,3 : 9,9 : 69,6 : 6,2$, решение которой дает $x : y : z : t = 0,6217 : 0,3094 : 4,35 : 6,2 \approx 2 : 1 : 14 : 20$.

Искомая формула: $\text{Na}_2\text{SO}_{14}\text{H}_{20}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит, или глауберова соль).

8 (1.1.3)

Определите число молекул оксида углерода (IV), содержащихся при нормальных условиях в 11,2 л этого газа.

Решение

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль.}$$

$$N(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot N_A = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

9 (1.1.3)

Сосуд, заполненный оксидом углерода (IV), имеет массу 422 г. Этот же сосуд, заполненный аргоном, имеет массу 420 г. Если же сосуд наполнить смесью, содержащей 50 % (по объему) аргона и 50 % газа X, то его масса составит 417 г. Определите массу сосуда, его объем и молярную массу газа X, если опыты проводились при н. у.

Решение

Определим количество газа в сосуде из пропорции:

1 моль CO_2 тяжелее, чем 1 моль Ar, на $44 - 40 = 4$ г,

x моль CO_2 » » x моль Ar, на $422 - 420 = 2$ г,

откуда $x = 0,5$ моль.

Объем сосуда составляет: $V(\text{сосуда}) = 22,4 \text{ л} \cdot 0,5 \text{ моль} = 11,2 \text{ л}.$

Массу сосуда рассчитаем из первого опыта, в котором в сосуд поместили 0,5 моль, или $0,5 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 22 \text{ г}$, CO_2 . Тогда $m(\text{сосуда}) = 422 \text{ г} - 22 \text{ г} = 400 \text{ г}.$

Молярные доли газов в смеси совпадают с их объемными долями, поэтому в последнем опыте в сосуд поместили $0,5 \text{ моль} \cdot 0,50 = 0,25 \text{ моль}$ аргона и такое же количество неизвестного газа.

$$m(\text{Ar}) = 0,25 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 10 \text{ г},$$

$$m(\text{X}) = 417 \text{ г} - 400 \text{ г} - 10 \text{ г} = 7 \text{ г},$$

$$M(\text{X}) = \frac{7 \text{ г}}{0,25 \text{ моль}} = 28 \text{ г/моль}.$$

10 (1.1.3)

Медные руды считаются богатыми, если содержат более 3 % меди (по массе), и бедными, если содержат менее 2 % меди. К какому типу следует отнести руду, содержащую 4 % минерала CuFeS_2 ?

Решение

Массовая доля меди в минерале:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{M(\text{CuFeS}_2)} \cdot 100\% = \frac{64 \text{ г/моль}}{184 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 35\%.$$

Определим массу меди в 100 г руды:

$$m(\text{Cu}) = \omega(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuFeS}_2) = \omega(\text{Cu}) \cdot \omega(\text{CuFeS}_2) \cdot m(\text{руды}) = \\ = 0,35 \cdot 0,04 \cdot 100 \text{ г} = 1,4 \text{ г}.$$

Массовая доля меди в руде:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{руды})} \cdot 100\% = \frac{1,4 \text{ г}}{100 \text{ г}} \cdot 100\% = 1,4\%.$$

Таким образом, руда содержит только 1,4 % меди, поэтому ее следует считать бедной.

11 (1.1.3)

Экспериментально найдено, что некоторое вещество с молярной массой 116 г/моль содержит (23 ± 2) % азота. Требуется уточнить массовую долю азота.

Решение

Массовая доля азота:

$$\omega(\text{N}) = \frac{n \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{N})} = \frac{n \cdot 14}{116} = 0,23 \pm 0,002,$$

где n — количество атомов азота в молекуле.

$$n = \frac{116 \cdot 0,23}{14} \pm \frac{116 \cdot 0,02}{14} = 1,9 \pm 0,16,$$

но так как число атомов должно быть целым, то $n = 2$. Тогда массовая доля азота

$$\omega(\text{N}) = \frac{2 \cdot 14}{116} = 0,24.$$

Таким образом, массовая доля азота в веществе 24 %.

12 (1.1.3, 1.1.4)

Ответьте на следующие вопросы:

а) Почему уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода записывают так: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, а не так: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$?

б) В реакцию образования воды вступило 3 моль реагентов, а образовалось всего 2 моль продукта. Нет ли в этом противоречия?

в) Сколько атомов водорода содержится в 2 моль воды, 3 моль водорода H_2 , 0,1 моль хлороводорода HCl ?

г) Может ли количество вещества (в моль) быть равным: 10^{25} ; $\sqrt{2}$; 1; -1; 0,1; 10^{-25} ?

д) Количества веществ A и B равны. Могут ли быть равными их массы?

е) В реакцию образования воды вступил 1 моль водорода. Покажите прямым расчетом справедливость закона сохранения массы.

Решение

а) Химическая формула воды H_2O , а не H_2O_2 , уравнивание приводит к первому уравнению; б) нет, так как в химической реакции сохраняются атомы, а молекулы разрушаются; в) $24,08 \cdot 10^{23}$, $36,12 \cdot 10^{23}$, $6,02 \cdot 10^{22}$ атомов; г) количество вещества не может быть иррациональным, отрицательным и меньшим, чем $\frac{1}{N_A} = 1,66 \cdot 10^{-24}$;

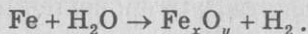
д) да, если молярные массы веществ A и B равны; е) $n(H_2) = 1$ моль, $m(H_2) = 2$ г; $n(O_2) = 0,5$ моль, $m(O_2) = 16$ г; $n(H_2O) = 1$ моль, $m(H_2O) = 18$ г; $2г + 16г = 18г$.

13 (1.1.3, 1.1.4)

Над 10 г раскаленных железных опилок пропустили водяной пар. Опилки прореагировали полностью. Объем одного из продуктов реакции — водорода — при н. у. составил 5,3 л. Определите формулу второго продукта реакции.

Решение

При реакции железа с водяным паром образуется оксид железа:



Неизвестные индексы x и y можно определить из отношения количеств веществ железа и кислорода в соединении.

Решение

Массовая доля меди в минерале:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{M(\text{CuFeS}_2)} \cdot 100\% = \frac{64 \text{ г/моль}}{184 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 35\%.$$

Определим массу меди в 100 г руды:

$$m(\text{Cu}) = \omega(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuFeS}_2) = \omega(\text{Cu}) \cdot \omega(\text{CuFeS}_2) \cdot m(\text{руды}) = \\ = 0,35 \cdot 0,04 \cdot 100 \text{ г} = 1,4 \text{ г}.$$

Массовая доля меди в руде:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{руды})} \cdot 100\% = \frac{1,4 \text{ г}}{100 \text{ г}} \cdot 100\% = 1,4\%.$$

Таким образом, руда содержит только 1,4 % меди, поэтому ее следует считать бедной.

11 (1.1.3)

Экспериментально найдено, что некоторое вещество с молярной массой 116 г/моль содержит (23 ± 2) % азота. Требуется уточнить массовую долю азота.

Решение

Массовая доля азота:

$$\omega(\text{N}) = \frac{n \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{N})} = \frac{n \cdot 14}{116} = 0,23 \pm 0,002,$$

где n — количество атомов азота в молекуле.

$$n = \frac{116 \cdot 0,23}{14} \pm \frac{116 \cdot 0,02}{14} = 1,9 \pm 0,16,$$

но так как число атомов должно быть целым, то $n = 2$. Тогда массовая доля азота

$$\omega(\text{N}) = \frac{2 \cdot 14}{116} = 0,24.$$

Таким образом, массовая доля азота в веществе 24 %.

12 (1.1.3, 1.1.4)

Ответьте на следующие вопросы:

а) Почему уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода записывают так: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, а не так: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$?

б) В реакцию образования воды вступило 3 моль реагентов, а образовалось всего 2 моль продукта. Нет ли в этом противоречия?

в) Сколько атомов водорода содержится в 2 моль воды, 3 моль водорода H_2 , 0,1 моль хлороводорода HCl ?

г) Может ли количество вещества (в моль) быть равным: 10^{25} ; $\sqrt{2}$; 1; -1; 0,1; 10^{-25} ?

д) Количества веществ A и B равны. Могут ли быть равными их массы?

е) В реакцию образования воды вступил 1 моль водорода. Покажите прямым расчетом справедливость закона сохранения массы.

Решение

а) Химическая формула воды H_2O , а не H_2O_2 , уравнивание приводит к первому уравнению; б) нет, так как в химической реакции сохраняются атомы, а молекулы разрушаются; в) $24,08 \cdot 10^{23}$, $36,12 \cdot 10^{23}$, $6,02 \cdot 10^{22}$ атомов; г) количество вещества не может быть иррациональным, отрицательным и меньшим, чем $\frac{1}{N_A} = 1,66 \cdot 10^{-24}$;

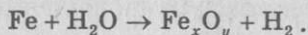
д) да, если молярные массы веществ A и B равны; е) $n(H_2) = 1$ моль, $m(H_2) = 2$ г; $n(O_2) = 0,5$ моль, $m(O_2) = 16$ г; $n(H_2O) = 1$ моль, $m(H_2O) = 18$ г; $2г + 16г = 18г$.

13 (1.1.3, 1.1.4)

Над 10 г раскаленных железных опилок пропустили водяной пар. Опилки прореагировали полностью. Объем одного из продуктов реакции — водорода — при н. у. составил 5,3 л. Определите формулу второго продукта реакции.

Решение

При реакции железа с водяным паром образуется оксид железа:



Неизвестные индексы x и y можно определить из отношения количеств веществ железа и кислорода в соединении.

$$n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{10 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,18 \text{ моль.}$$

$$n(\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M} = \frac{5,3 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,24 \text{ моль.}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O})} = \frac{0,18 \text{ моль}}{0,24 \text{ моль}} = \frac{3}{4}.$$

Значит, оксид имеет формулу Fe_3O_4 .

14 (1.1.4)

Сколько минерала пиролюзита с содержанием MnO_2 85 % необходимо для получения манганата калия K_2MnO_4 массой 1 т, если выход составляет 70 %?

Решение

Учтем потери продукта:

1 т составляет 70 % продукта,
 x т » 100 % »,

откуда $x = 1,43$ т.

Для стехиометрического расчета, не записывая уравнения реакции, воспользуемся тем, что число атомов марганца сохраняется: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$. Тогда

$$n(\text{K}_2\text{MnO}_4) = n(\text{MnO}_2) = \frac{1,43 \cdot 10^6 \text{ г}}{197 \text{ г/моль}} = 7,25 \cdot 10^3 \text{ моль.}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 7,25 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot 87 \text{ г/моль} = 6,31 \cdot 10^5 \text{ г.}$$

Определим массу минерала:

0,631 т оксида составляют 85 % массы,
 y т минерала » 100 % массы,

откуда $y = 0,742$ т.

Значит, необходимо 0,74 т пиролюзита.

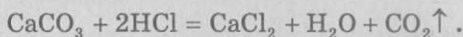
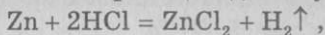
15 (1.1.4)

В два стакана, уравновешенные на чашках весов и содержащие избыточное для реакции количество кислоты, внесли одинаковые по массе навески цинка и мела.

Сохранится ли равновесие весов после протекания реакции? Ответ подтвердите расчетом.

Решение

Уравнения реакций для случая соляной кислоты:



Потеря массы (в долях от исходной навески) составит:

$$\text{для цинка: } \frac{M(\text{H}_2)}{M(\text{Zn})} = \frac{2 \text{ г/моль}}{65 \text{ г/моль}} = 0,0308,$$

$$\text{для мела: } \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{44 \text{ г/моль}}{100 \text{ г/моль}} = 0,440.$$

Итак, стакан, в который бросили мел, потеряет в массе значительно больше, и равновесие весов нарушится.

16 (1.1.5)

При растворении 476 г кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образовался раствор с массовой долей соли 13,56 %. Определите массу воды, в которой был растворен кристаллогидрат.

Решение

Определим массу безводной соли, содержащейся в кристаллогидрате:

129,8 г соли содержится в 237,8 г кристаллогидрата,

$x \text{ г} \quad \gg \quad \gg \quad \text{в } 476 \text{ г} \quad \gg,$

откуда $x = 259,8 \text{ г}.$

Определим далее массу полученного раствора:

100 г раствора содержат 13,56 г соли,

$y \text{ г} \quad \gg \quad \gg \quad 259,8 \text{ г соли},$

откуда $y = 1916 \text{ г}.$

Теперь можно определить массу воды, в которой растворили кристаллогидрат:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1916 \text{ г} - 476 \text{ г} = 1440 \text{ г}.$$

17 (1.1.5)

Определить, какая масса алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется из 320 г насыщенного раствора квасцов после испарения из него 160 г воды. Массовая доля $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в насыщенном при данной температуре растворе составляет 5,50 %.

Решение

Состав раствора до испарения воды: 17,6 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и 302,4 г воды. Общий состав смеси осадка с раствором после испарения воды: 17,6 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и 142,4 г воды. Пусть в осадке n моль квасцов, тогда раствор содержит $(17,6 - 258n)$ г соли и $(142,4 - 12 \cdot 18n)$ г воды. Запишем уравнение для массовой доли соли в растворе:

$$\frac{17,6 - 258n}{17,6 - 258n + 142,4 - 216n} \cdot 100 = 5,50,$$

откуда $n = 0,0379$ моль. $m[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 18,0$ г.

Следовательно, выкристаллизуется 18,0 г квасцов.

18 (1.1.5)

В 100 г воды при 100 °С с образованием насыщенного раствора растворяются 75,4 г сульфата меди (II), а при 10 °С — только 17,4 г. Учитывая, что из водных растворов сульфата меди кристаллизуется медный купорос, определите, сколько осадка образуется при охлаждении 100 г насыщенного при 100 °С раствора сульфата меди (II) до 10 °С.

Решение

Формулы веществ: CuSO_4 — сульфат меди (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос. Пусть из $(100 + 75,4)$ г раствора выпадет n моль, или $250n$ г, медного купороса. Тогда связанными окажутся $5n$ моль, или $90n$ г, воды, а в растворе останется $(75,4 - 160n)$ г сульфата меди (II) и $(100 - 90n)$ г воды. Так как в насыщенном при 10 °С растворе на 100 г воды приходится 17,4 г соли, получаем уравнение:

$$\frac{75,4 - 160n}{100 - 90n} = \frac{17,4}{100},$$

откуда $n = 0,4018$ моль.

Из 175,4 г раствора выпадает 0,4018 моль соли,
из 100 г » » » x моль соли,
откуда $x = 0,2291$ моль, или 57,28 г сульфата меди (II).
Таким образом, образуется 57,3 г кристаллогидрата.

19 (1.1.5)

Определите молярную концентрацию раствора карбоната натрия (плотность 1,135 г/мл) с массовой долей соли 13,0 %.

Решение

Рассмотрим 100 мл раствора. Этот объем раствора имеет массу $m(\text{р-ра}) = 100 \text{ мл} \cdot 1,135 \text{ г/мл} = 113,5 \text{ г}$ и содержит такую массу соли:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 113,5 \text{ г} \cdot 0,130 = 14,76 \text{ г}.$$

$$\text{Тогда } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{14,76 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 0,1392 \text{ моль},$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1392 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 1,392 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, молярная концентрация данного раствора 1,39 моль/л.

20 (1.1.3)

Данные элементного анализа (выполненного еще в XIX веке) демонстрируют следующий состав соединений в расчете на 100 г: хлорид аммония — 7,5 г Н, 26,2 г N, 66,3 г Cl; нитрат аммония — 5,0 г Н, 35,0 г N, 60,0 г O; азотная кислота — 1,6 г Н, 22,2 г N, 76,2 г O. Предложите их формулы. Обсудите возможность и целесообразность их использования в качестве азотных удобрений.

Решение

Ход расчета продемонстрируем на примере хлорида аммония $\text{N}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$:

$$14x : 1y : 35, \quad 5z = 26,2 : 7,5 : 66,3 = 1,871 : 7,5 : 1,868,$$

$$x : y : z = 1,002 : 4,015 : 1 \approx 1 : 4 : 1.$$

Следовательно, формула соединения: NH_4Cl .

Аналогично получаем формулы азотной кислоты HNO_3 , нитрата аммония $\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$, или NH_4NO_3 .

На единицу массы больше всего азота содержит нитрат аммония, он и применяется в качестве удобрения. Азотную кислоту применять, конечно же, нельзя вследствие ее окислительных свойств. Хлорид аммония также не применяют, поскольку хлорид-ионы в значительно меньшем объеме усваиваются растениями и тем самым засоляют почву.

21 (1.1.5)

В помещении с температурой 25°C стоят два стакана с дистиллированной водой и с раствором серной кислоты с массовой долей кислоты 80 %. Температура жидкостей в стаканах также 25°C . Будет ли изменяться температура жидкостей со временем и если да, то как?

Решение

Серная кислота является активным водопоглощающим агентом, давление паров воды над стаканом с серной кислотой значительно ниже, чем над стаканом с водой. При поглощении воды серная кислота нагревается. Из стакана с водой вода будет испаряться, охлаждая содержимое стакана.

1.3. Задачи областных олимпиад юных химиков

22. (1997, 1.1.1)

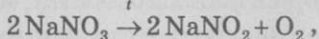
Известный шведский химик О. Бергман обратился в аптеку с претензиями к низкому качеству проданной ему натриевой селитры: после прокаливании она давала с кислотами некие бурые пары. Аптекарь, известный своим тщательным отношением к очистке веществ, не смог объяс-

нить такое поведение селитры. Правильное объяснение предложил ученик аптекаря К. Шееле, ставший позже известным химиком.

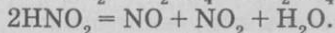
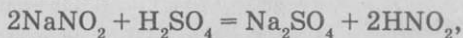
В чем было верное объяснение?

Решение

При прокаливании происходит реакция



а при действии кислот —



NO_2 и составляет бурые пары.

23. (1985, 1.1.1)

Твердый гидроксид натрия обычно содержит примесь карбоната вследствие поглощения углекислого газа из воздуха. Как из загрязненного гидроксида натрия получить раствор, не содержащий карбоната?

Решение

К раствору загрязненного карбонатом гидроксида натрия необходимо добавлять гидроксид кальция или бария: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$ до прекращения выделения осадка, а затем раствор отфильтровать.

24. (1990, 1.1.1)

Как, не пользуясь специфическими реактивами на рубидий и цезий, различить хлориды этих металлов?

Решение

а) Взять одинаковые навески хлоридов, растворить в воде, добавить избыток раствора нитрата серебра, отфильтровать осадок AgCl , промыть, высушить и взвесить. Порция, где было больше осадка, — RbCl .

б) В твердом состоянии эти соли можно определить по плотности. Хлорид цезия имеет более плотную упаковку с координационным числом 8.

в) По цвету пламени растворов солей:

RbCl — красная окраска пламени;

CsCl — голубая окраска пламени.

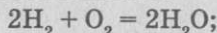
25. (1984, 1.1.1)

Какими химическими способами можно добыть огонь? Составьте уравнения соответствующих реакций.

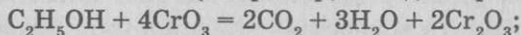
Решение

Возможные способы получения огня:

а) пропускание смеси водорода с воздухом на платиновую губку, в результате чего газ вспыхивает:



б) действие на спирт или другие горючие органические вещества сильным окислителем (например, оксидом хрома (VI)):

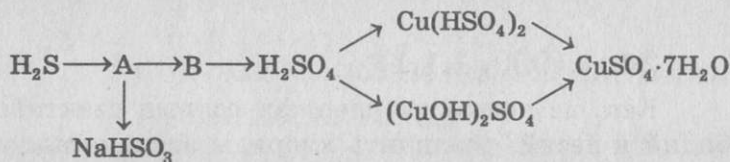


в) осуществление реакций, происходящих в спичечных головках.

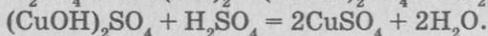
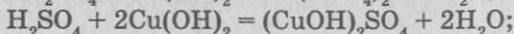
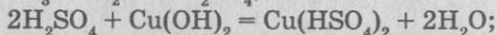
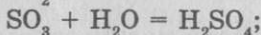
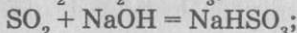
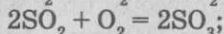
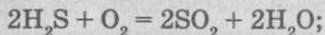
Возможны другие варианты ответов.

26. (1988, 1.1.1)

Осуществите следующие превращения и назовите вещества А и Б:

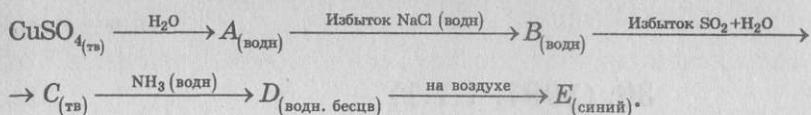


Решение



27. (1995, 1.1.1)

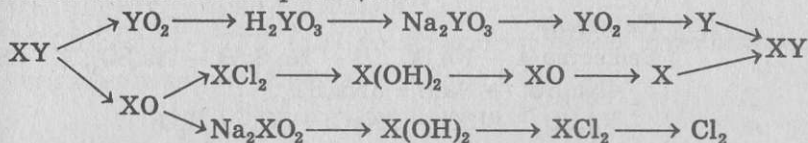
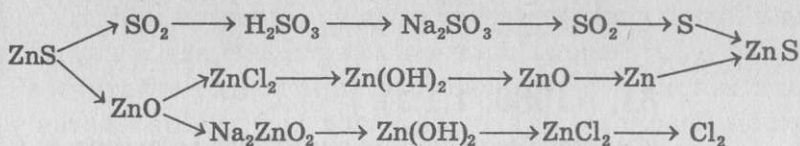
Расшифруйте вещества, обозначенные буквами:

**Решение**

Вещество А — CuSO_4 в растворе; В — CuCl_2 ; С — Cu_2Cl_2 ; D — комплексная соль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; Е — соль Cu (II).

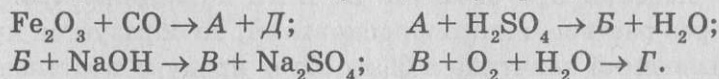
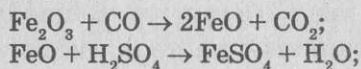
28. (1983, 1.1.1)

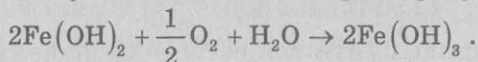
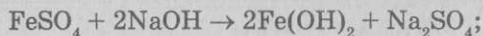
Какие элементы, обозначенные символами X и Y, могут давать указанные превращения? Напишите уравнения всех химических реакций:

**Решение**

29. (1995, 1.1.1)

Назовите вещества, которые являются продуктами и реагентами в следующих превращениях:

**Решение**



30. (1997, 1.1.1)

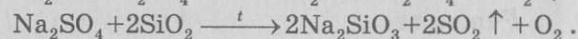
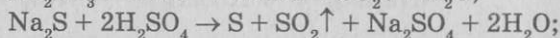
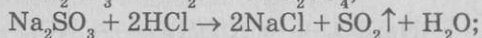
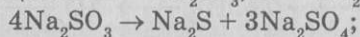
Нагревание одной из солей натрия *A* приводит к образованию двух продуктов реакции — солей *B* и *B*. Вещество *A* реагирует с соляной кислотой с образованием газа *X*. Соль *B* с концентрированной серной кислотой также дает газ *X*, а при прокаливании соли *B* с диоксидом кремния вновь образуется газ *X*.

Назовите вещества *A*, *B*, *B*, *X*.

Напишите уравнения химических реакций, о которых идет речь в тексте задачи.

Решение

Вещество *A* — Na_2SO_3 ; *B* — Na_2S ; *B* — Na_2SO_4 ; *X* — SO_2 .



31. (1988, 1.1.1)

Имеется белое кристаллическое вещество *A*. Если его обработать концентрированной серной кислотой при нагревании, то выделится бесцветный газ *B* с резким запахом. Газ растворяется в воде, обуславливая кислую реакцию среды, и изменяет окраску раствора перманганата калия, выделяя при этом газ *B*. Если последний пропустить через раствор одного из оснований, то образуется продукт, имеющий значение в быту. Этот продукт постепенно разлагается на воздухе, а при действии на него соляной кислоты выделяется газ *B*. Если газ *B* пропустить через горячий концентрированный раствор гидроксида калия,

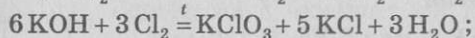
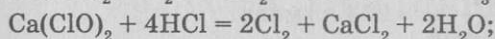
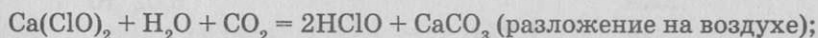
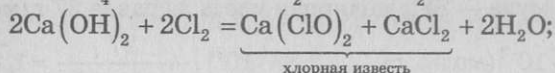
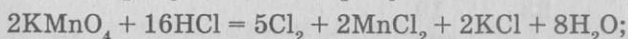
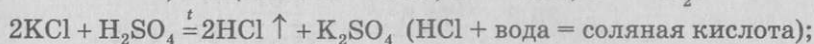
то получают вещества, одно из которых при нагревании можно превратить в исходное вещество А.

1) Определите вещества А, В, В, продукты названных превращений.

2) Напишите уравнения всех упомянутых химических реакций.

Решение

1—2) Вещество А — KCl, В — HCl, В — Cl₂.



$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} 3\text{O}_2 + 2\text{KCl}$ (для этой реакции нужен катализатор, без него идет реакция $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$).

32. (1996, 1.1.3)

Как известно, существуют один стабильный изотоп натрия и два стабильных изотопа хлора (³⁵Cl и ³⁷Cl).

Рассчитайте содержание изотопов хлора в чистом хлориде натрия в массовых долях, исходя из молярной массы соли, равной 58,5 г/моль.

Решение

Состав природной поваренной соли — Na³⁵Cl_x³⁷Cl_{1-x}.

Отсюда $M_{(\text{NaCl})} = 58,5 = 23 + 35x + 37(1 - x)$, $x = 0,75$. Тогда массовые доли изотопов:

$$\omega(^{35}\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 0,75}{58,5} = 44,87\%,$$

$$\omega(^{37}\text{Cl}) = \frac{37 \cdot 0,25}{58,5} = 15,8\%.$$

33. (1988, 1.1.3)

Соединение серы с фтором содержит 25,2 % серы и 74,8 % фтора по массе. После перевода этого соединения в газообразное состояние 112 мл (н. у.) его имеют такую же массу, как $2,83 \cdot 10^{22}$ атомов алюминия.

Установите истинную формулу соединения.

Решение

Определяем формулу соединения S_xF_y :

$$x : y = \frac{25,2}{32} : \frac{74,8}{19} = 0,787 : 3,937 = 1 : 5.$$

Простейшая формула — SF_5 ; молярная масса Al равна 27 г/моль.

$$n(SF_5) = \frac{0,112}{22,4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}, m_{(Al)} = 2,83 \cdot 10^{22} \cdot \frac{27}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,27 \text{ г},$$

$$M_{\text{(вещества)}} = \frac{m}{n} = \frac{1,27 \text{ г}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 254 \text{ г/моль}.$$

Формула вещества: $(SF_5)_2$ или S_2F_{10} .

34. (1991, 1.1.3)

В результате анализа оксидбромата $KBrO_x$ установлено, что он содержит 52,92 % брома.

Чему равно значение x в формуле?

Решение

Оксидбромат содержит $100 - 52,92 = 47,08$ (%) К и О. В 1 моль $KBrO_x$ соотношение числа атомов таково:

$$\frac{a}{39} : \frac{52,92}{80} : \frac{47,08 - a}{16} = 1 : 1 : x.$$

Составляем систему:

$$\begin{cases} 80a = 39 \cdot 52,92 \text{ (откуда } a = 25,8), \\ 52,92 \cdot 16x = 80(47,08 - a), \end{cases}$$

$$846,72x = 3766,4 - 80a,$$

$$846,72x = 3766,4 - 80 \cdot 25,8,$$

$$x = 2.$$

Формула оксидбромата: $KBrO_2$.

35. (1984, 1.1.3)

Определите валентность йода в соединении, которое содержит 25,4 массовых частей йода, 0,2 массовые части водорода и 12,8 массовых частей кислорода. Приведите формулу соединения и назовите его.

Решение

Определим химическую формулу соединения:

$$x : y : z = \frac{25,4}{127} : \frac{0,2}{1} : \frac{12,8}{16} = 1 : 1 : 4.$$

В соединении йод семивалентен.

Соединение — йодная (перйодатная) кислота HIO_4 .

36. (1994, 1.1.4, 2.1.6)

Вещество X состоит из двух элементов. Это вещество массой 0,894 г обработали при нагревании концентрированной серной кислотой. При этом выделилось 0,438 г газа Y , водный раствор которого является сильной одноосновной кислотой. Газ Y собрали и растворили в воде. На нейтрализацию полученного раствора использовали 25 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,48 моль/л.

1) Определите формулы веществ X и Y .

2) Укажите практическое использование описанной реакции.

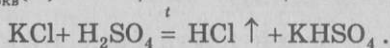
Решение

1) Y является одноосновной кислотой HCl . При этом молярная масса HCl $\frac{0,438}{0,025 \cdot 0,48} = 36,5$ г/моль. Отсюда масса кислотного остатка равна 35,5 г/моль. Это — хлор. Тогда вещество Y — HCl .

Вычислим молярную массу эквивалентов X :

$\frac{0,894}{(M_{\text{экв}}(\text{Cl}) + M_{\text{экв}}(\text{B})) \text{ г/моль}} = 0,025 \cdot 0,48 = 0,012$ моль, где $M_{\text{экв}}(\text{B})$ — молярная масса эквивалентов элемента B .

Отсюда $M_{\text{экв}}(\text{B}) = 39 \text{ г/моль}$. Вещество X — KCl.

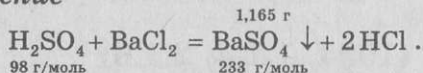


2) Описанная реакция используется для получения HCl в лабораториях.

37. (1983, 1.1.4)

К раствору серной кислоты объемом 200 мл прибавили избыток раствора хлорида бария. После промывания и высушивания получен осадок массой 1,165 г. Вычислите количество вещества кислоты в растворе.

Решение



$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98 \cdot 1,165}{233} = 0,49 \text{ г}.$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,49 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,005 \text{ моль}.$$

38. (1988, 1.1.4)

В каком массовом отношении необходимо смешать кристаллогидраты $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы массовые доли меди и магния в смеси были одинаковыми?

Какую массу этой смеси необходимо растворить в воде массой 100 г, чтобы получить раствор с массовой долей ионов каждого металла по 1 %?

Решение

Если взяли $a \text{ г}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, то $m_{\text{Mg}} = \frac{24}{246} \cdot a$, и если

$b \text{ г}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то $m_{\text{Cu}} = \frac{64}{250} \cdot b$. Так как $w_{(\text{Mg})} = w_{(\text{Cu})}$, то

$$m_{(\text{Mg})} = m_{(\text{Cu})} \text{ или } \frac{24}{246} \cdot a = \frac{64}{250} \cdot b; 0,0975a = 0,25b, a = 2,624b.$$

Выразим массу меди: $m(\text{Cu}) = w \cdot m_{\text{раствора}}$; $m_{\text{раствора}} = 100 + a + b = 100 + 3,624b$.

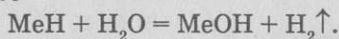
$$\underbrace{0,01 \cdot (100 + 3,624b)}_{m_{\text{Cu}}} = \underbrace{\frac{64}{250}}_{\omega_{\text{Cu}}} \cdot b; b = 4,55 \text{ г.}$$

$$m_{\text{смеси}} = 3,624 \cdot 4,55 = 16,49 \text{ г}; a = 16,49 - 4,55 = 11,94 \text{ г.}$$

39. (1993, 1.1.4)

При взаимодействии водородного соединения одновалентного металла с водой массой 100 г получили раствор с массовой долей вещества 0,0238. Масса раствора на 0,2 г меньше суммы масс исходных веществ. Определите, водородное соединение какого металла прореагировало с водой.

Решение



$$n_{\text{MeH}} : n_{\text{MeOH}} : n_{\text{H}_2} = 1 : 1 : 1; n_{\text{H}_2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль.}$$

$$m_{\text{MeH}} = 0,1(A + 1); m_{\text{MeOH}} = 0,1(A + 17);$$

$$\frac{0,1(A + 17)}{100 + 0,1(A + 1) - 0,2} = 0,0238; A = 6,94 \text{ г/моль.}$$

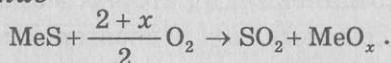
Определяемый металл — литий; гидрид — LiH.

40. (1985, 1.1.4)

После полного окисления навески сульфида двухвалентного металла на воздухе ее масса уменьшилась на 4,46 %.

Определите металл и напишите уравнение реакции окисления.

Решение



Из 1 г металла при потере 0,0446 г образуется 0,9554 г MeO_x .

$$\underbrace{(M_{\text{Me}} + 32)}_{1 \text{ г}} \text{ г/моль} \rightarrow \underbrace{(M_{\text{Me}} + 16x)}_{0,9554 \text{ г}} \text{ г/моль};$$

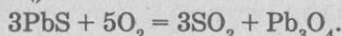
$$M_{\text{Me}} = \frac{30,5728 - 16x}{0,0446} \text{ г/моль.}$$

При $x = 1$ $M_{\text{Me}} = 326$ (такого металла нет).

При $x = 2$ M_{Me} — величина отрицательная.

Значит, x имеет промежуточное значение между 1 и 2. Для Me_2O_3 $x = 1,5$; для Me_3O_4 $x = 1,333$.

Если $x = 1,5$, $M_{\text{Me}} = 147$ (такого металла нет), при $x = 1,333$ $M_{\text{Me}} = 207$ (это свинец).



41. (1997, 1.1.3)

Смесь бромидов натрия и калия использовали в медицине при расстройствах нервной системы.

Вычислите количество ионов брома, поступающих в организм при введении десертной ложки (10 мл) раствора, содержащего в 1 л по 30 г указанных солей.

Решение

Количества вещества NaBr и KBr в 1 л раствора: $n_{(\text{NaBr})} = \frac{30}{103} = 0,291$ (моль); $n_{(\text{KBr})} = \frac{30}{119} = 0,252$ (моль). Всего в 1 л раствора

$n = 0,291 + 0,252 = 0,543$ моль. В десертной ложке (10 мл) содержится $0,543 \cdot 0,01 = 0,00543 = 5,43 \cdot 10^{-3}$ (моль) ионов брома.

Согласно закону Авогадро, в 1 моль вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Тогда в десертной ложке содержится:

$$5,43 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,27 \cdot 10^{21} \text{ ионов брома.}$$

42. (1990, 1.1.3, 1.1.4)

При растворении смеси трех металлов массой 2,32 г в соляной кислоте выделилось 1,568 л водорода (н. у.) и образовались соединения, в которых металлы двухвалентны. Атомные массы металлов относятся как 3:5:7, а соотношение числа их атомов в смеси 4:2:1 соответственно.

Определите относительные атомные массы металлов и назовите их.

Решение

Так как металлы двухвалентные, то суммарное число их молей в смеси равно общему числу молей водорода: $\text{Me} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$. В 2,32 г смеси металлов содержится $1,568 : 22,4 = 0,07$ моль металлов, причем первого металла $\frac{0,07 \cdot 4}{7} = 0,04$ моль, второго — $\frac{0,07 \cdot 2}{7} = 0,02$ моль, а третьего — $\frac{0,07 \cdot 1}{7} = 0,01$ моль.

Пусть их атомные массы равны $3x$, $5x$, $7x$, тогда $0,04 \cdot 3x + 0,02 \cdot 5x + 0,01 \cdot 7x = 2,32$. Отсюда атомные массы равны 24 (магний), 40 (кальций), 56 (железо).

43. (1990, 1.1.3)

В растворе одноосновной кислоты (сильной, кислородосодержащей) массой 1 г, с массовой долей 5 %, содержится $7,85 \cdot 10^{20}$ ионов.

Установите ее формулу, считая диссоциацию полной.

Решение

$$m_{\text{HAn}} = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ (г)}.$$

$$n_{\text{HAn}} = n_{\text{H}^+} = n_{\text{An}^-} = \frac{7,85 \cdot 10^{20}}{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}; \quad n_{\text{HAn}} = \frac{m_{\text{HAn}}}{M_{\text{HAn}}};$$

$$M = \frac{m_{\text{HAn}}}{n_{\text{HAn}}} = \frac{0,05 \cdot 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{7,85 \cdot 10^{20}} = 84,5 \text{ (г/моль)}. \text{ Кислота (HO)ЭО}_m$$

сильная кислота, значит, $M_{\text{эл}} = M_{\text{HAn}} - 17 - 16m = 84,5 - 17 - 16m = 67,5 - 16m$, где $1 < m \leq 3$.

Подставляя числовые значения, определяем кислоту.

m	2	3
$M_{\text{эл}}, \text{ г/моль}$	35,5	19,5
Кислота	HClO_3	HFO_4

Так как фтор не проявляет положительной степени окисления, кислота, согласно условию, — HClO_3 .

44. (1991, 1.1.1, 1.1.5)

В стеклянном сосуде хранится раствор хлорной кислоты (HClO_4) с концентрацией 2,06 моль/л. Как из этой кислоты приготовить 1 л 0,1 моль/л раствора кислоты? Можно ли таким способом приготовить растворы других кислот хлора? Каких и почему?

Решение

Составляем пропорцию:

в 1 л раствора содержится 2,06 моль HClO_4

» х л » » 0,1 моль »

$$x = \frac{1 \cdot 0,1}{2,06} = 0,0485 \text{ л.}$$

Для получения 1 л 0,1 моль/л кислоты необходимо 0,0485 л ее раствора разбавить в мерной колбе до 1 л.

Хлор образует ряд других кислот: HCl ; HClO ; HClO_2 ; HClO_3 . Из этих кислот в водных растворах могут существовать только HClO_3 и HCl .

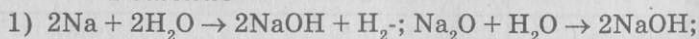
45. (1995, 1.1.4, 1.1.5)

При прибавлении к 50 г воды 2 г смеси натрия и его оксида образуется раствор с массовой долей растворенного вещества 5,4 %.

1) Напишите уравнения возможных химических реакций.

2) Рассчитайте состав смеси в массовых долях.

3) Какой максимальный объем диоксида углерода (н. у.) может поглотить полученный раствор?

Решение

$$m_{\text{Na}_2\text{O}} = a; n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{a}{62}; m_{\text{Na}} = 2 - a; n_{\text{Na}} = \frac{2 - a}{23}.$$

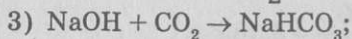
$$2) n_{\text{NaOH}} = n_{\text{Na}} + 2n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{2a}{62} + \frac{2 - a}{23} = \frac{124 - 16a}{1426};$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{124 - 16a}{1425} \cdot 40 = \frac{124 - 16a}{35,65};$$

$$m_{\text{раствора}} = 50 + 2 - m_{\text{H}_2} = 52 - \frac{(2 - a) \cdot 2}{23 \cdot 2} = \frac{1194 - a}{23};$$

$$\omega = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100; 5,4 = \frac{(124 - 16a) \cdot 23}{35,65 (1194 - a)} \cdot 100; a = 1,5 (\text{г});$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1,5}{2} \cdot 100 = 75\%; w_{\text{Na}} = 25\%.$$



$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{NaOH}} = \frac{124 - 16 \cdot 1,5}{1426} = 0,07 \text{ (моль)}.$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,07 \cdot 22,4 = 1,568 \text{ (л)}.$$

46. (1996, 1.1.3)

Образец кристаллогидрата хлорида бария, загрязненный хлоридом натрия, содержит 52,7 % бария и 13,8 % воды. Рассчитайте содержание примесей в хлориде бария и формулу кристаллогидрата.

Решение

По содержанию бария и воды определим формулу кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

$$1 : x = \frac{52,7}{137} : \frac{13,8}{18} = 0,385 : 0,766 = 1 : 2.$$

Формула кристаллогидрата: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $M = 244 \text{ г/моль}$, содержание кристаллогидрата: $\omega(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{52,7 \cdot 244}{137} = 93,85\%$, $\omega(\text{NaCl}) = 6,15\%$.

47. (1994, 1.1.5)

При 20 °С водный насыщенный раствор соли MSO_4 (M — двухвалентный металл) содержит 20,9 г соли в 100 г воды. Если к избытку этого раствора прибавить

5,0 г безводного сульфата MSO_4 , в осадок выпадает 8,855 г пятиводного кристаллогидрата.

О какой соли идет речь в задаче?

Решение

Масса MSO_4 в кристаллогидрате:

$$m_{\text{MSO}_4} = 5 + \frac{(8,855 - 5) \cdot 20,9}{120,9} = 5,667 \text{ г.}$$

Масса воды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,855 \cdot \frac{100}{120,9} = 3,189 \text{ г.}$$

Молярная масса MSO_4 : $(m + 96)$ г/моль, где m — атомная масса металла, г/моль.

В кристаллогидрате:

$$\begin{array}{ccc} 90 \text{ г } \text{H}_2\text{O} & \text{соединены с} & (m + 96) \text{ г } \text{MSO}_4, \\ 3,189 \text{ г} & \text{»} & 5,667 \text{ г} \text{ »} \\ \frac{90}{3,189} & = \frac{m + 96}{5,667}, & m = 64 \text{ г/моль.} \end{array}$$

Определяемый металл — Cu. В задаче речь шла о соли CuSO_4 .

48. (1993, 1.1.4)

Смесь, состоящая из диоксида серы и кислорода в молярном соотношении 5 : 3, находится в закрытом сосуде и имеет давление P , Па. Установите состав (в объемных процентах) образовавшейся смеси, если в результате реакции давление в сосуде понизилось на 20 %.

Решение

Количества вещества	2SO_2	+	O_2	→	2SO_3
Исходное	5		3		0
Изменение в реакции	$2x$		x		$2x$
Конечное	$5 - 2x$		$3 - x$		$2x$

$$\frac{P_{\text{исх}}}{P_{\text{кон}}} = \frac{n_{\text{исх}}}{n_{\text{кон}}};$$

$$n_{\text{исх}} = 5 + 3 = 8 \text{ (об.)},$$

$$n_{\text{кон}} = (5 - 2x) + (3 - x) + 2x = 8 - x,$$

$$\frac{P}{0,8 \cdot P} = \frac{8}{8-x}; x = 1,6 \text{ (об. \%)}.$$

$$\varphi_{\text{SO}_2} = \frac{1,8 \cdot 100}{1,8 + 1,4 + 3,2} = 28,13 \text{ (об. \%)};$$

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{1,4 \cdot 100}{6,4} = 21,88 \text{ (об. \%)};$$

$$\varphi_{\text{SO}_3} = 100 - 28,13 - 21,88 = 49,99 \text{ (об. \%)}.$$

49. (1988, 1.1.4)

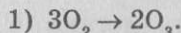
В закрытом сосуде, наполненном кислородом, под действием электрического разряда 8,7 объемных процентов кислорода превратилось в озон.

1) Определите молярные доли газов в образовавшейся смеси.

2) Установите, во сколько раз изменилось давление в сосуде.

3) В какой массе озонированного кислорода будет содержаться озон массой 12 г?

Решение



Пусть в сосуде находился 1 моль O_2 . Тогда количества вещества после реакции: кислорода — $1 - 0,087 = 0,913$ моль, озона — $0,087 \cdot \frac{2}{3} = 0,058$ моль.

Молярные доли:

$$\varphi_{(\text{O}_2)} = \frac{0,913}{0,913 + 0,058} \cdot 100 = 94,03 \%;$$

$$\varphi_{(\text{O}_3)} = 100 - 94,03 = 5,97 \%.$$

$$2) \quad \frac{P_{\text{кон}}}{P_{\text{нач}}} = \frac{0,913 + 0,058}{1} = 0,971.$$

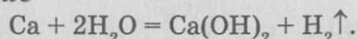
$$3) \quad \omega_{(\text{O}_3)} = \frac{0,058 \cdot 48}{0,913 \cdot 32 + 0,058 \cdot 48} = 0,095 \cdot 100 = 9,5 \%.$$

$$m_{\text{смеси}} = \frac{12}{9,5} \cdot 100 = 126,3 \text{ г}.$$

50. (1984, 1.1.4)

В стальной сосуд емкостью 1 л, заполненный доверху водой, бросили кусочек кальция массой 40,0 г (плотность 1,54 г/см³) и сразу же закрыли его.

Рассчитайте давление в сосуде после окончания реакции. Опыт проводился при нормальных условиях. Считайте, что выделившийся газ в воде не растворяется.

Решение

Вода взята в большом избытке, и кальций прореагировал полностью.

В ходе реакции из каждых 36 г воды (36 см³) и 40 г кальция (26,7 см³) получится при н. у. 22 400 см³ водорода (если сосуд открытый).

При закрытом сосуде 22 400 см³ водорода должны «втиснуться» в объем 26,7 + 36 = 62,7 см³.

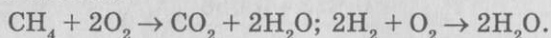
Создаваемое водородом давление равно:

$$22\,400\text{ см}^3 \cdot 1\text{ атм} = 62,7\text{ см}^3 \cdot x; x = 357\text{ атм}.$$

51. (1990, 1.1.4)

Вычислите состав смеси водорода, метана (CH₄) и кислорода в объемных частях, если эта смесь объемом 40 мл после протекающих реакций в ней уменьшила объем до 31 мл, а после пропускания продуктов реакции через раствор щелочи — до 28 мл. Объемы измерены при одинаковой температуре.

Во всех ли случаях задача имеет решение? Ответ обосновать.

Решение

40 мл (метан, водород, кислород); 31 мл (кислород, CO₂); 28 мл (O₂ (изб.)).

1) Пусть вода образуется в жидком состоянии (*t* ниже 100 °C). Тогда щелочь поглощает 31 – 28 = 3 мл CO₂, метана в смеси также 3 мл. В реакцию с ним вступило 6 мл кислорода. За счет этой

реакции произошло уменьшение объема ($3 + 6 - 3 = 6$ мл). Всего же объем уменьшается на $40 - 31 = 9$ мл. Значит, уменьшение объема на $9 - 6 = 3$ мл произошло за счет реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Тогда водорода было 2 мл, с ним прореагировал 1 мл кислорода, а осталось $40 - 3 - 2 = 35$ мл кислорода.

2) Пусть вода образуется в парообразном состоянии ($t > 100^\circ\text{C}$). Тогда щелочью поглощаются CO_2 и водяной пар (всего — 3 мл). Пусть объем водорода — x , метана — y , кислород — в избытке. В случае образования газообразной воды объем уменьшается только за счет реакции водорода с кислородом:

$$\frac{x}{2} = 40 - 31 = 9; \quad x = 18 \text{ мл (водорода)}.$$

Из этого водорода образуется 18 мл водяного пара, тогда как по условию сумма объемов CO_2 и H_2O равна 3 мл. В случае газообразной воды задача не имеет решения.

1.4. Задачи Всеукраинских химических олимпиад

52. (Харьков-98, 1.1.1)

Выпишите отдельно названия смесей и чистых веществ: воздух, морская вода, поваренная соль, сера, минеральная вода, водка, питьевая сода, дым, сахарный сироп, столовый уксус, бронза, золото 375-й пробы. Укажите, какие смеси являются однородными (гомогенными), а какие — неоднородными (гетерогенными).

Герой Ж. Верна капитан Немо рассказывал о составе морской воды: «В ней содержится 96,5 % чистой воды, 2,67 % хлорида натрия, а далее...»

- 1) Продолжите рассказ капитана Немо о составе морской воды.
- 2) Как получить из морской воды чистую воду и чистый хлорид натрия?

3) Как получить из морской воды металлический натрий?

Решение

Чистые вещества: сера, питьевая сода.

Гомогенные смеси: воздух, морская вода, минеральная вода (без осадка), водка, сахарный сироп, столовый уксус, бронза, бензин, золото 375-й пробы.

Гетерогенные смеси: поваренная соль, минеральная вода (с осадком), дым.

1) В состав морской воды входят кроме воды и хлорида натрия хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты, бромиды, йодиды калия, магния, кальция, а также органические вещества.

2) Чистую воду из морской можно получить методом перегонки. Для получения чистого хлорида натрия можно упарить морскую воду до начала образования осадка, потом насытить раствор хлороводородом, чтобы вызвать выпадение хлорида натрия в осадок. Метод перекристаллизации сухого остатка после выпаривания морской воды досуха непригоден, поскольку растворимость хлорида натрия мало зависит от температуры.

3) Металлический натрий можно получить, осуществив электролиз расплава хлорида натрия.

53. (Симферополь-95, 1.1.1)

В романе Ж. Верна «Таинственный остров» колонисты, попавшие на необитаемый остров, выплавляли железо старым способом: «...руды и уголь располагали чередующимися слоями. После полной загрузки сырья под действием притока большого количества кислорода воздуха уголь, сгорая, превращается в углекислоту. Углекислота, действуя на оксид железа руды, отбирает у него частицу кислорода и таким образом выделяет из него чистое железо...»

- 1) Какие неточности допущены Ж. Верном в описании процесса выплавки железа?
- 2) Запишите уравнения химических реакций, протекающих в описанном технологическом процессе.

Решение

1) Углекислота CO_2 не может быть восстановителем. Руда чаще всего представляет собой смесь оксида железа Fe_2O_3 (иногда гидратированного $\text{FeO}(\text{OH})$), с другими солями, не содержащими железа. Восстановитель CO отбирает весь кислород, а избыточный углерод растворяется в железе, получается чугуна.

- 2) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (эта реакция обеспечивает нагрев смеси);
 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$;
 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$;
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$;
 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

54. (Запорожье-97, 1.1.1)

В начале XVIII столетия Гулливер посетил Великую академию наук в Лагадо и увидел, как ученые получают селитру из воздуха.

- 1) Какие вещества называют селитрами? Приведите примеры.
- 2) Какую из селитр можно получить из воздуха?
- 3) Какие операции осуществляли ученые при получении селитры? Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций.
- 4) Какие свойства селитры позволили лагадийцам использовать ее в сельском хозяйстве, медицине и для увеселения населения?

Решение

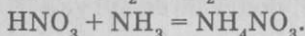
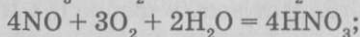
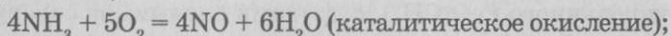
1) Селитрами называют нитраты очень активных металлов, в первую очередь щелочных. Примеры: KNO_3 — калийная (чилийская) селитра, NaNO_3 — натриевая селитра.

2) Из воздуха можно получить аммиачную селитру NH_4NO_3 .

3) Опишем метод, близкий к современным технологиям. Сначала из воздуха необходимо выделить азот и кислород. Это делается сильным охлаждением воздуха. Воду лучше из воздуха не выделять (водяного пара в воздухе слишком мало, операция непроизводительна), а взять из какого-либо источника.



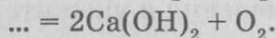
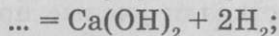
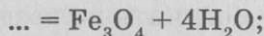
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (нагревание на катализаторе при повышенном давлении);



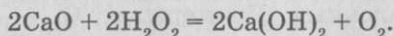
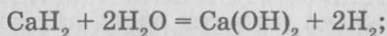
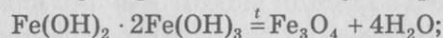
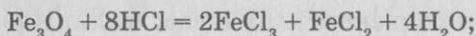
4) Аммиачная селитра — хорошее азотное удобрение. В медицине ее могли использовать для наркоза, так как при ее разложении выделяется оксид азота (I): $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. С этой же реакцией связано ее взрывное разложение, что позволяет использовать эту соль в пиротехнике (изготовление фейерверков).

55. (Черновцы-94, 1.1.1)

Восстановите левые части следующих уравнений химических реакций:



Решение



56. (Днепропетровск-87, 1.1.1)

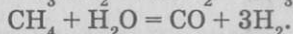
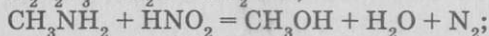
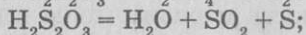
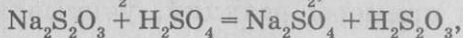
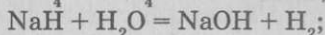
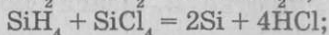
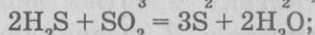
При взаимодействии двух соединений, содержащих один и тот же элемент, образуется простое вещество, состоящее из атомов этого элемента.

1) Приведите примеры реакций, при которых происходит такое взаимодействие.

2) Какие из этих реакций имеют народнохозяйственное значение?

Решение

1) Описанные в условии реакции — это реакции, обратные реакциям диспропорционирования простого вещества; возможны варианты:



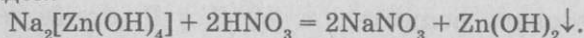
2) Последняя из записанных реакций («конверсия метана с водяным паром») используется в промышленности для получения синтез-газа (смесь CO и H_2), из которого получают различные органические соединения, например: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

57. (Днепропетровск-87, 1.1.1)

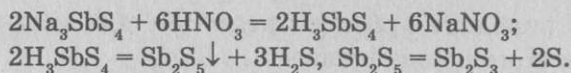
Приведите примеры солей, при действии на растворы которых разбавленной азотной кислоты образуется осадок. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Решение

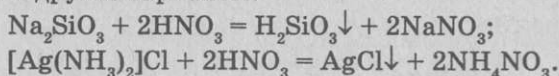
Гидроксиды амфотерных металлов растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов — солей, в которых амфотерный металл входит в состав аниона, например, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — гидроксоцинкат натрия. При действии на такие вещества недостаточным количеством разбавленной кислоты образуется осадок:



Устойчивые в щелочной среде тиосоли мышьяка, сурьмы, олова в кислой среде переходят в неустойчивые тиокислоты, которые разлагаются с выделением сероводорода и малорастворимого сульфида металла, иногда в смеси с серой:



Возможны и другие варианты:

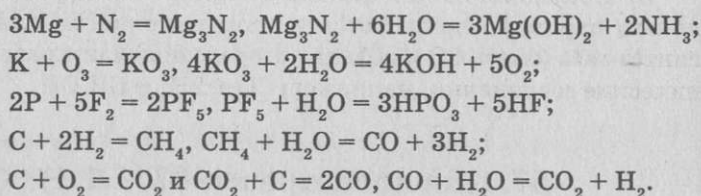


58. (Черновцы-91, 1.1.1)

При взаимодействии простых веществ A (тв.) и B (газ) образуется вещество B , реагирующее с водой с образованием газа D .

Приведите примеры реакций, учитывая, что вещество B может принадлежать к различным классам соединений.

Решение



59. (Львов-96, 1.1.1)

Вещества A , B , B и Γ участвуют в следующих превращениях: $A \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow \Gamma$. Известно, что в состав этих веществ входят: а) элемент X , степени окисления которого в B и Γ на 4 единицы больше, чем в A и B соответственно; б) элемент Y , степени окисления которого в B и Γ на 6 единиц больше, чем в A и B соответственно.

Назовите вещества A , B , B и Γ , приведите по одному варианту решений для п. «а» и «б».

Решение

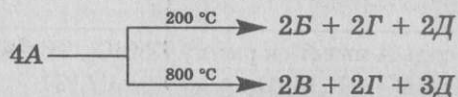
а) Вещество A — CH_4 , B — C (графит), B — C (алмаз), Γ — CO_2 ;

6) $A - H_2S$, $B - SO_2$, $B - S$, $\Gamma - H_2SO_4$.

Возможны другие варианты ответов.

60. (Харьков-98, 1.1.1, 1.1.4)

Один из способов получения в лаборатории простого вещества D — это прокаливании калиевой соли A :



Массовая доля кислорода в оксиде Γ составляет 36,8 %. Из 3,16 г соли A получают 0,87 г оксида Γ .

- 1) Расшифруйте вещества, обозначенные буквами A , B , Γ и D .
- 2) Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при прокаливании A при $500^\circ C$.

Решение

1) *Определение оксида Γ .* В состав оксида входят кислород (36,8 %) и элемент X (63,2 %), молярная масса эквивалентов X равна

$$\frac{63,2}{36,8} \cdot 8 \text{ г/моль} = 13,74 \text{ г/моль}.$$

При степени окисления +4 атомная масса X равна $4 \cdot 13,74 = 54,96$ г/моль (марганец). Следовательно, Γ — это MnO_2 .

Определение соли A . Определим молярную массу соли A :

$$\frac{3,16 \text{ г}}{4 \cdot M(A)} = \frac{0,87 \text{ г}}{2M(MnO_2)}, \quad M(MnO_2) = 87 \text{ г/моль}.$$

Отсюда следует, что $M(A) = 158$ г/моль.

Из условия задачи следует, что в состав соли A входят калий, марганец, кислород и, возможно, какой-либо элемент Z . Тогда формула соли $K_a Mn_b O_c Z_d$.

$$aM(K) + bM(Mn) + cM(O) + dM(Z) = 158$$

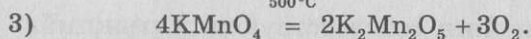
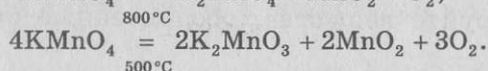
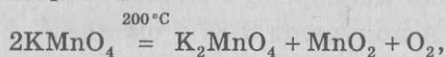
или $39a + 55b + 16c + dM(Z) = 158$.

При $a = 1$, $b = 1$ $16c + dM(Z) = 158$.

с	dM(Z)	Элемент Z	Состав соли
1	48	Ti ($d = 1$)	KMnOTi — ?
		Mg ($d = 2$)	KMnOMg ₂ — ?
2	32	S ($d = 1$)	KMnO ₂ S — ?
		O ($d = 2$)	KMnO ₄
3	16	O	KMnO ₄
4	0	—	—

Следовательно, соль А имеет формулу KMnO₄. Тогда Д — кислород O₂, Б — K₂MnO₄, В — K₂MnO₃.

2) Уравнения реакций:



Возможно также образование смеси полиманганатов общей формулы K₂Mn_nO_{2n+1} и манганатов (V) калия.

61. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4)

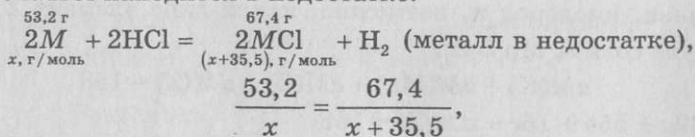
В сосуд, содержащий 53,20 г щелочного металла, осторожно добавили 49,03 г 29,78 % раствора HCl и осторожно, без доступа воздуха, упарили до твердого остатка.

Расшифруйте металл, если твердый остаток представляет собой:

- 1) одно вещество массой 67,40 г;
- 2) два вещества массой 99,92 г;
- 3) три вещества массой 99,92 г.

Решение

1) В твердом остатке одно вещество MCl, если металл по отношению к HCl находится в недостатке:



$x = 133 \text{ г/моль}$ (цезий).

2) В твердом остатке два вещества MCl и MOH , если металл по отношению к HCl находится в избытке. В этом случае с ним полностью прореагирует HCl , образуя MCl , а остаток металла полностью прореагирует с водой, образуя MOH .

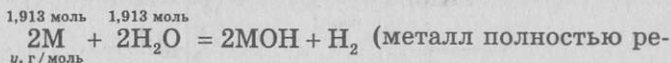
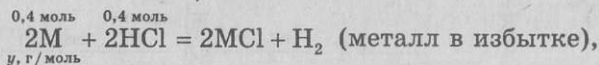
Количество вещества HCl :

$$n(\text{HCl}) = \frac{49,03 \text{ г} \cdot 0,2978}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,40 \text{ моль},$$

$$m(\text{HCl}) = 0,40 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 14,6 \text{ г}.$$

Количество вещества H_2O :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(49,03 - 14,6) \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 1,913 \text{ моль},$$



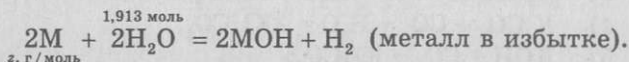
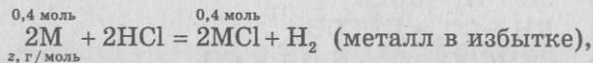
После взаимодействия с HCl осталось количество вещества металла, равное $\left(\frac{53,2}{y} - 0,4\right)$ моль. Если металл реагирует с водой в стехиометрическом соотношении, $\frac{53,2}{y} - 0,4 = 1,913$.

Отсюда $y = 23 \text{ г/моль}$ (натрий).

Легко проверить, что масса образующихся NaCl и NaOH равна:

$$0,4 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} + 1,913 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 99,92 \text{ г}.$$

3) Если в твердом остатке три вещества, значит, металл находится в избытке и по отношению к HCl , и по отношению к H_2O . Определенное количество металла не реагирует ни с HCl , ни с H_2O . Следовательно, в твердом остатке — M , MCl и MOH .



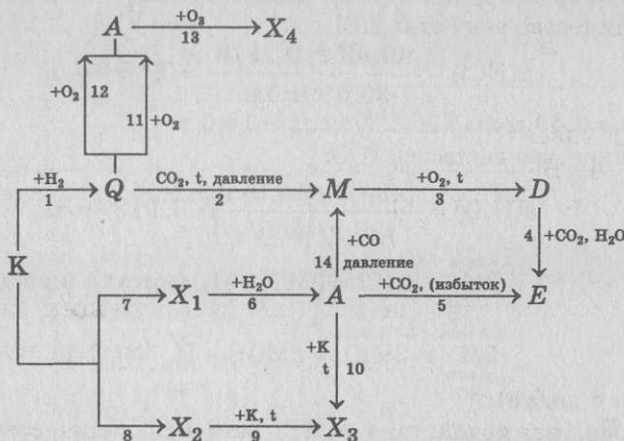
После взаимодействия с HCl осталось количество вещества металла, равное $\left(\frac{53,2}{z} - 0,4\right)$ моль. Это больше, чем $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,913 \text{ моль}$.

$$\frac{53,2}{z} - 0,4 > 1,913.$$

$z < 23 \text{ г/моль}$ (литий).

62. (Харьков-98, 1.1.1)

Химические превращения соединений калия описывает схема:



Известно, что X₁, X₂, X₃, X₄ — бинарные соединения, которые имеют одинаковый качественный состав; при взаимодействии K с O₂ вещество X₁ образуется как основной продукт, а X₂ — как примесь. Расшифруйте вещества, обозначенные буквами, напишите уравнения реакций 1—14.

Решение

Вещество X₁ — KO₂, X₂ — K₂O₂, X₃ — K₂O, X₄ — KO₃; Q — KH, A — KOH, M — KHCOO (формиат калия), D — K₂CO₃, E — KHCO₃.

- 1) $2K + H_2 = 2KH$;
- 2) $KH + CO_2 = KHCOO$;
- 3) $2KHCOO + O_2 = H_2O + K_2CO_3$;
- 4) $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$;
- 5) $KOH + CO_2 = KHCO_3$;
- 6) $2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + O_2 + H_2O_2$;
- 7) $K + O_2 = KO_2$;
- 8) $2K + O_2 = K_2O_2$;
- 9) $K_2O_2 + 2K = 2K_2O$;
- 10) $2KOH + 2K = 2K_2O + H_2$;
- 11) $KH + H_2O = KOH + H_2$;

- 12) $2\text{KH} + \text{O}_2 = 2\text{KOH}$;
 13) $4\text{KOH} + 4\text{O}_3 = 4\text{KO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
 14) $\text{KOH} + \text{CO} = \text{KHCOO}$.

63. (Одесса-92, 1.1.1, 1.1.4)

В превращениях $A \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow \Gamma \rightarrow B \rightarrow A$ участвуют газы A и B , твердые вещества B и Γ . Молярные массы A , B , B и Γ относятся как $1 : 0,514 : 2,930 : 0,824$.

1) Определите вещества A , B , B и Γ , если известно, что в состав веществ B , B и Γ входят атомы, из которых состоит вещество A .

2) Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

1) Предположим, что вещество A состоит из атомов одного сорта, двухатомных молекул A_2 . Поскольку молярная масса A_2 примерно в два раза больше, чем масса B , можно ожидать, что в состав B входят атомы A и водорода H , тогда B — это HA и A может быть одним из галогенов.

Соотношению $1 : 0,514$ удовлетворяют молярные массы газов Cl_2 и HCl , тогда молярная масса вещества B — 208, а вещества Γ — 58,5 г/моль.

A — Cl_2 , B — HCl , B — BaCl_2 , Γ — NaCl .

2) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$;

$2\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

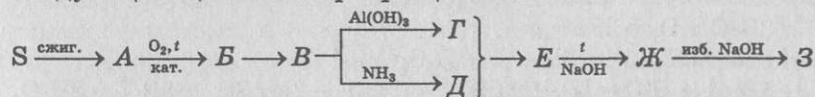
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$;

$\text{NaCl, тв.} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ конц.} = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$;

$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

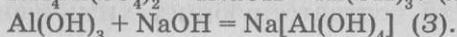
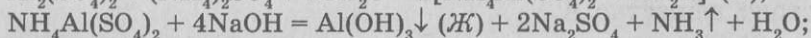
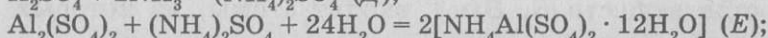
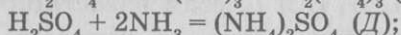
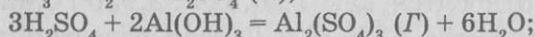
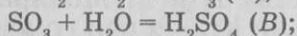
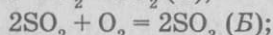
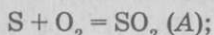
64. (Ужгород-89, 1.1.1)

Превращения серы можно представить в виде следующей цепочки превращений:



Напишите уравнения всех реакций и названия соединений, обозначенных буквами А—З. Где находят применение вещества В, Д, Е? Какими свойствами обладает вещество Ж?

Решение



В — H_2SO_4 называют «хлебом химической промышленности»;
Д — удобрение; Е — пропитывают бумагу, дубят кожу; Ж — Al(OH)_3 обладает амфотерными свойствами.

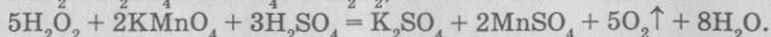
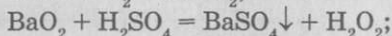
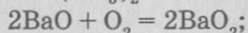
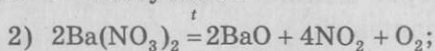
65. (Херсон-88, 1.1.1)

Образец нитрата бария прокалили при высокой температуре, а твердый продукт разложения медленно охладили в токе кислорода. Образовавшееся вещество А при охлаждении добавили к разбавленному раствору серной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали, а к фильтрату добавили каплю раствора перманганата калия.

- 1) Определите формулу вещества А. К какому классу соединений оно относится?
- 2) Напишите уравнения описанных выше реакций.

Решение

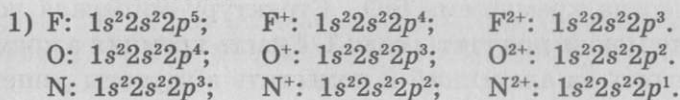
1) Нитрат бария разлагается с образованием оксида BaO, который с кислородом образует пероксид бария BaO_2 (А), относящийся к классу солей.



65. (Херсон-94, 1.1.2)

Первый ($E - e^- = E^+$) и второй ($E^+ - e^- = E^{2+}$) потенциалы ионизации атомов фтора, кислорода и азота равны соответственно: 13,62; 14,53; 17,43 эВ и 29,60; 34,99; 35,12 эВ.

- 1) Напишите электронные формулы атомов и ионов.
- 2) Укажите, какому элементу отвечает каждый из приведенных потенциалов ионизации.

Решение

2) Из возможных для атомов E , ионов E^+ и E^{2+} электронных конфигураций при прочих равных условиях наиболее стабильна конфигурация $2p^3$ (наполовину заполненный p -подуровень). На этом основании элементам F, O и N отвечают следующие потенциалы ионизации:

F: 17,42 и 34,99 эВ; O: 13,62 и 35,12 эВ; N: 14,53 и 29,60 эВ.

67. (Черновцы-91, 1.1.2)

Имеются следующие твердые вещества: литий, бериллий, фосфор (белый), йод, хлорид алюминия, перманганат калия, хлорид фосфора (V), сахар.

- 1) Укажите, какие частицы находятся в узлах кристаллических решеток.
- 2) Могут ли эти вещества существовать в молекулярной форме? Укажите условия, при которых это возможно.

Решение

1—2) Литий — в узлах кристаллических решеток находятся атомы и катионы лития, в парах существуют молекулы Li_2 ; бериллий — то же самое, но при испарении молекулы не образуются (вопрос о существовании молекул Be_2 до сих пор остается открытым); белый фосфор — молекулы P_4 , при испарении в зависимости от условий существуют молекулы от P_4 до P_8 ; йод — молекулы I_2 , которые такими и переходят в газовую фазу (обычно сублимация);

хлорид алюминия — ионы, при испарении образуются молекулы Al_2Cl_6 и AlCl_3 ; перманганат калия — ионы, не существует в молекулярном виде (разлагается при нагревании); хлорид фосфора (V) — ионы PCl_4^+ и PCl_6^- , при испарении образуются молекулы PCl_5 ; сахар — молекулы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, существует в молекулярном виде в растворах, но разлагается при нагревании.

68. (Львов-96, 1.1.2)

Структура многих алюмосиликатов подобна структуре минерала кремнезема SiO_2 . Структуру минерала полевого шпата можно получить, если $1/4$ часть кремния в кремнеземе заменить на алюминий и поместить в пустоты решетки соответствующее количество однозарядных ионов.

- 1) Составьте формулы двух наиболее распространенных разновидностей полевого шпата.
- 2) Напишите уравнение химической реакции «выветривания» полевого шпата, если одним из продуктов является глина $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Решение

1) Замена иона Si^{4+} на ион Al^{3+} приводит к тому, что часть зарядов ионов O^{2-} останется нескомпенсированной и решетка приобретет отрицательный заряд.

В условной формуле Si_4O_8 замещаем один из четырех ионов Si^{4+} на ион Al^{3+} , тогда получаем ион $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$, заряд которого можно скомпенсировать однозарядным катионом $\text{M}^+ \text{AlSi}_3\text{O}_8^-$. Очевидно, наиболее распространенными разновидностями полевого шпата являются $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 .

2) $2(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2(\text{Na}, \text{K})\text{HCO}_3 + 4\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

69. (Симферополь-95, 1.1.2)

Кристаллы металлической меди имеют кубическую элементарную ячейку, в которой находятся 4 атома меди. С помощью дифракции рентгеновских лучей установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки составляет

$3,61 \cdot 10^{-8}$ см. Плотность меди равна $8,920$ г/см³, а ее относительная атомная масса 63,5.

На основании приведенных данных рассчитайте значение постоянной Авогадро.

Решение

Объем одной элементарной ячейки кристаллической решетки меди $(3,61 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 = 4,705 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Следовательно, в 1 см^3 находится $1/4,705 \cdot 10^{-23} = 2,126 \cdot 10^{22}$ элементарных ячеек, которые содержат $4 \cdot 2,126 \cdot 10^{22} = 8,504 \cdot 10^{22}$ атомов. Масса 1 см^3 меди $8,920$ г, значит, на 1 атом приходится $8,920 \text{ г} / 8,504 \cdot 10^{22} = 1,049 \cdot 10^{-22}$ г. Однако масса 1 моль, или N_A атомов, меди составляет $63,5$ г. Значит, $N_A = 63,5 \text{ г/моль} / 1,049 \cdot 10^{-22} \text{ г} = 6,05 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

70. (Симферополь-95, 1.1.3, 1.1.4)

При сливании растворов сульфата калия и соли, содержащей 36,5 % бария, 29,3 % марганца и кислород, выпадает фиолетово-черный осадок, не реагирующий с соляной кислотой. Прокаливание 1 г этого осадка при 250°C дает 3,5 мл газа (н. у.).

- 1) Определите состав осадка, напишите уравнения реакций.
- 2) Объясните причину образования этого осадка и его свойства.

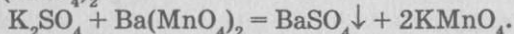
Решение

- 1) Пусть состав неизвестной соли $\text{Ba}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$. Тогда:

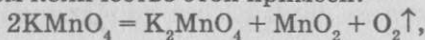
$$137x : 55y : 16z = 36,5 : 29,3 : (100 - 36,5 - 29,3),$$

$$x : y : z = 0,2664 : 0,5327 : 2,1375 \approx 1 : 2 : 8.$$

Простейшая формула соли BaMn_2O_8 , она совпадает с истинной формулой $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$.



Однако сульфат бария устойчив к нагреванию. Предположим, что осадок содержит некоторую примесь второго продукта реакции, и рассчитаем количество этой примеси:



$$n(\text{O}_2) = \frac{3,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{KMnO}_4) = n(\text{O}_2) \cdot 2 = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль,}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль} \cdot 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 0,049 \text{ г},$$

$$\omega(\text{KMnO}_4) = \frac{0,049 \text{ г}}{1 \text{ г}} \cdot 100 \% = 4,9 \%$$

2) Перманганат калия и сульфат бария имеют сходные («изоморфные») кристаллические решетки. Поэтому образовавшийся осадок представляет собой сульфат бария, в решетке которого небольшая часть ионов Ba^{2+} заменена ионами K^{+} , а часть SO_4^{2-} — ионами MnO_4^{-} (твёрдый раствор). Такой осадок не растворим в воде и очень медленно реагирует с кислотами при кипячении.

71. (Симферополь-95, 1.1.4, 2.1.6)

Согласно открытому Дюлонгом и Пти правилу, молярная теплоемкость большинства простых твердых веществ при обычных условиях примерно одинакова. Известно, что удельная теплоемкость серебра составляет $0,24 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, а неизвестного металла — $0,128 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Этот металл образует оксид, в котором на 1 г кислорода приходится $8,5 \text{ г}$ металла.

- 1) Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла и его атомную массу.
- 2) Определите металл и формулу его оксида. Какие степени окисления характерны для этого металла?
- 3) Соединениям каких элементов I группы Периодической системы подобны соединения этого металла?

Решение

1) Молярную массу эквивалентов $M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)$ металла определим из пропорции:

1 г кислорода соединяется с 8,5 г металла

$$8r \quad \gg \quad c M \left(\frac{1}{z} \text{Me} \right) r \quad \gg,$$

откуда $M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = 68 \text{ г/моль}$.

Молярная теплоемкость серебра составляет $0,24 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}) \times 108 \text{ г/моль} = 25,92 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Согласно правилу Дюлонга — Пти, молярная теплоемкость неизвестного металла примерно та же. Поэтому молярная масса металла примерно равна

$$\frac{25,92 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{0,128 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})} = 202,5 \text{ г/моль}.$$

2—3) Молярную массу металла можно уточнить с использованием точной молярной массы его эквивалентов:

$$z = \frac{M(\text{Me})}{M\left(\frac{1}{z} \text{ Me}\right)} = \frac{202,5 \text{ г/моль}}{68 \text{ г/моль}} = 2,98 \approx 3,$$

$$M(\text{Me}) = z \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{ Me}\right) = 3 \cdot 68 \text{ г/моль} = 204 \text{ г/моль},$$

металл — таллий, оксид Tl_2O_3 .

Для таллия характерны степени окисления +1 и +3, причем соединения таллия (III) являются сильными окислителями. В этом проявляется небольшое различие таллия с золотом, хотя в остальных свойства соединений этих металлов довольно сходны. Соединения таллия (I) похожи также на соединения лития.

72. (Днепропетровск-87, 1.1.3—1.1.5)

Вокруг химического завода в радиусе до 5 км ощущается слабый запах сероводорода. Анализ проб воздуха, взятых с помощью вертолета, показал, что газ проникает на высоту до 2 км и среднее его содержание в районе завода (при н.у.) составляет $1/20$ предельно допустимого, равного $1 \cdot 10^{-5}$ объемных долей.

- 1) Какую массу раствора серной кислоты с массовой долей кислоты 95 % и плотностью $1,84 \text{ г/мл}$ можно было бы получить, если бы удалось уловить в какой-то момент весь сероводород из воздуха, окружающего предприятие?
- 2) Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

Решение

1) Загрязненный воздух находится внутри цилиндра радиусом $r = 5$ км и высотой $h = 2$ км.

Объем этого воздуха

$$V(\text{возд}) = \pi r^2 h = 3,14 \cdot 5^2 \cdot 2 = 157,08 \text{ км}^3.$$

Предельно допустимый объем сероводорода в этом воздухе

$$V_{\text{max}}(\text{H}_2\text{S}) = 157,08 \text{ км}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1,5708 \cdot 10^{-3} \text{ км}^3.$$

Реальный объем сероводорода

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 1,5708 \cdot 10^{-3} \text{ км}^3 \cdot \frac{1}{20} = 7,854 \cdot 10^{-5} \text{ км}^3$$

$$\text{или } 7,854 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{12} = 7,854 \cdot 10^7 \text{ л.}$$

Количество вещества сероводорода (полагаем условия нормальными):

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_m} = \frac{7,854 \cdot 10^7 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 3,506 \cdot 10^6 \text{ моль.}$$

Если весь этот сероводород превратится в серную кислоту, то для расчета мы можем использовать стехиометрическую схему $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (материальный баланс по атомам серы), откуда следует, что $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{S})$. Тогда

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,506 \cdot 10^6 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 3,436 \cdot 10^8 \text{ г,}$$

$$m(\text{р-ра H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,436 \cdot 10^8 \text{ г} / 0,96 = 3,579 \cdot 10^8 \text{ г, или } 358 \text{ т.}$$

2) Молярная концентрация раствора рассчитывается так:

$$V(\text{р-ра H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{р-ра H}_2\text{SO}_4)}{\rho(\text{р-ра})} = \frac{3,579 \cdot 10^8 \text{ г}}{1,84 \text{ г/мл}} = 1,945 \cdot 10^8 \text{ мл,}$$

или $1,945 \cdot 10^5 \text{ л,}$

$$c(\text{р-ра H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{р-ра H}_2\text{SO}_4)} = \frac{3,506 \cdot 10^6 \text{ моль}}{1,945 \cdot 10^5 \text{ л}} = 18 \text{ моль/л.}$$

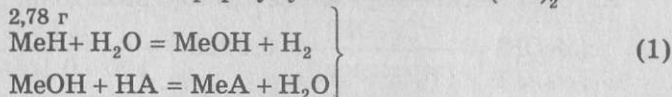
73. (Львов-96, 1.1.4)

Для полной нейтрализации раствора щелочи, полученного после реакции с водой 2,78 г гидрида металла, использовали 80 мл раствора сильной одноосновной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л.

- 1) Определите формулу гидрида металла.
- 2) Рассчитайте объем газа, выделившегося при реакции гидрида с водой при н. у.

Решение

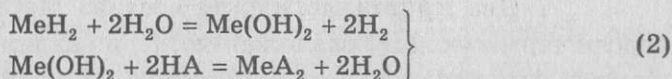
- 1) Щелочь может иметь формулу MeOH или Me(OH)_2 .



$$n(\text{MeH}) = n(\text{MeOH}) = n(\text{HA}) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,08 \text{ л} = 0,04 \text{ моль},$$

$$M(\text{MeH}) = \frac{2,78 \text{ г}}{0,04 \text{ моль}} = 69,5 \text{ г/моль} \text{ и } M(\text{Me}) = 68,5 \text{ г/моль}.$$

Металла с такой атомной массой не существует. Повторим расчет для щелочи Me(OH)_2 :



$$n(\text{MeH}_2) = n[\text{Me(OH)}_2] = \frac{1}{2} n(\text{HA}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$M(\text{MeH}_2) = \frac{2,78 \text{ г}}{0,02 \text{ моль}} = 139 \text{ г/моль} \text{ и } M(\text{Me}) = 137 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, Me — барий, гидрид бария — BaH_2 .

$$2) V(\text{H}_2) = 2 \cdot 0,02 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,896 \text{ л}.$$

74. (Одесса-92, 1.1.4)

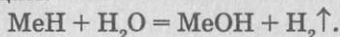
При взаимодействии водородного соединения одновалентного металла с водой, масса которой 100 г, получили раствор с массовой долей растворенного вещества 0,0238. В результате взаимодействия масса реакционной смеси уменьшилась на 0,2 г.

Определите металл и назовите его водородное соединение.

Решение

При взаимодействии водородного соединения металла (гидрида металла) с водой образуются гидроксид металла и водород.

Уравнение реакции:



$$\text{Количество вещества водорода: } n(\text{H}_2) = \frac{0,2 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль.}$$

$$m(\text{MeH}) = 0,1(x + 1), \text{ где } x — \text{ атомная масса Me,}$$

$$m(\text{MeOH}) = 0,1(x + 17),$$

$$m(\text{раствор}) = 100 + 0,1(x + 1) - 0,2.$$

Алгебраическое выражение для массовой доли:

$$\omega(\text{MeOH}) = \frac{m(\text{MeOH})}{m(\text{раствор})}, \quad 0,0238 = \frac{0,1(x + 17)}{100 + 0,1(x + 1) - 0,2},$$

$$x = 7 \text{ г/моль (литий).}$$

LiH — гидрид лития.

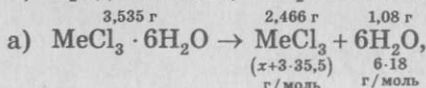
75. (Харьков-98, 1.1.4)

Два кристаллогидрата состава $\text{MeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергли термическому разложению. При разложении 3,535 г первого кристаллогидрата получили 1,08 г воды, а при разложении 2,415 г второго — 0,81 г воды. Определите металлы, которые входят в состав кристаллогидратов.

Решение

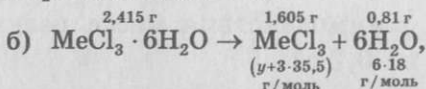
Необходимо учесть, что кристаллогидраты при нагревании могут или терять воду, или гидролизаться.

1) Предположим, что разложение происходит по схеме:



$$\frac{2,455}{x + 3 \cdot 35,5} = \frac{1,08}{6 \cdot 18}, \quad x = 139 \text{ г/моль.}$$

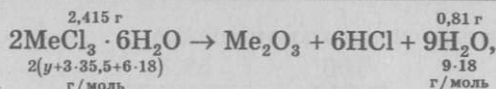
Первый металл — La.



$$\frac{1,605}{y + 3 \cdot 35,5} = \frac{0,81}{6 \cdot 18}, \quad y = 107,5 \text{ г/моль.}$$

Возможно, второй металл — серебро, однако аквакомплексы серебра нестойки, и существование $\text{AgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ маловероятно.

2) Возможно термическое разложение $\text{MeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образованием Me_2O_3 :



$$\frac{2,415}{2(y+214,5)} = \frac{0,81}{162}, y = 27 \text{ г/моль.}$$

Второй металл — Al.

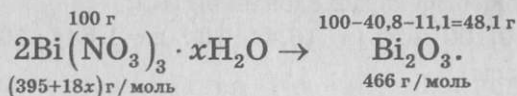
76. (Донецк-93, 1.1.1, 1.1.4)

Установлено, что при нагревании кристаллогидрат нитрата висмута разлагается в две стадии. На первой стадии ($t < 180^\circ\text{C}$) соль теряет 40,8 % своей массы, а на второй ($220\text{—}300^\circ\text{C}$) — еще 11,1 %.

- 1) Определите формулу кристаллогидрата.
- 2) Установите состав продукта, образовавшегося на первой стадии, если известно, что на второй стадии вода не выделяется.
- 3) Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

1) При полном разложении кристаллогидрата происходит превращение



Из стехиометрического соотношения

$$\frac{100}{2 \cdot (395 + 18x)} = \frac{48,1}{466}$$

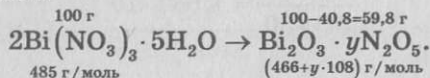
находим $x = 5$.

Формула кристаллогидрата: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2) Массовая доля воды в кристаллогидрате

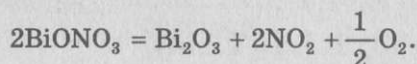
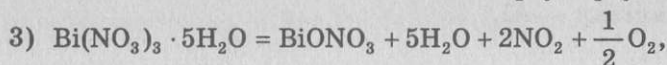
$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 5 \text{ г/моль}}{(395 + 18 \cdot 5) \text{ г/моль}} = 0,186 < 0,408.$$

Значит, на первой стадии удаляется вся вода и распадается часть нитрат-ионов:



Из стехиометрического соотношения

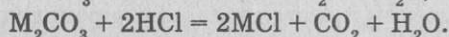
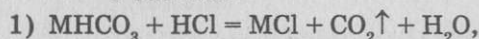
$$\frac{100}{2 \cdot 485} = \frac{59,8}{466 + y \cdot 108}$$

находим $y = 1$.Формула промежуточного продукта: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 (\text{BiONO}_3)$.

77. (Донецк-93, 1.1.4)

На титрование раствора, содержащего 0,200 г смеси карбоната и гидрокарбоната щелочного металла, до угольной кислоты израсходовано 16,44 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,100 моль/л.

- 1) Соли какого металла содержались в растворе?
- 2) Рассчитайте массовые доли компонентов смеси.

Решение

Количество вещества израсходованной HCl:

$$n(\text{HCl}) = 0,100 \text{ моль/л} \cdot 16,44 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,644 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Молярные массы:

$$M(\text{MHC}_3) = [M + 61] \text{ г/моль}, M(\text{M}_2\text{CO}_3) = [2M + 60] \text{ г/моль},$$

где M — молярная масса металла M , г/моль.Пусть в смеси содержалось a г MHC_3 и b г M_2CO_3 .

Тогда

$$\frac{a}{M + 61} + 2 \cdot \frac{b}{2M + 60} = 1,644 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{a}{M + 61} + \frac{b}{M + 30} = 1,644 \cdot 10^{-3}.$$

Пусть $a = 0$. В этом случае

$$\frac{0,200}{M + 30} = 1,644 \cdot 10^{-3}.$$

$$M = 91,65 \text{ г/моль}.$$

Если $b = 0$, то

$$\frac{0,200}{M + 61} = 1,644 \cdot 10^{-3},$$

$M = 60,65$ г/моль.

Поскольку $a > 0$, $b > 0$,

$$60,65 < M < 91,65.$$

Существует единственный щелочной металл с подходящей молярной массой атомов — Rb, $M = M(\text{Rb}) = 85,5$ г/моль.

2) Найдем массы солей, решая систему уравнений

$$\begin{cases} a + b = 0,200, \\ \frac{a}{85,5 + 61} + \frac{b}{85,5 + 30} = 1,644 \cdot 10^{-3}, \end{cases}$$

$$a = 0,048 \text{ г}; b = 0,152 \text{ г};$$

$$\omega(\text{RbHCO}_3) = \frac{0,048 \text{ г}}{0,200 \text{ г}} \cdot 100 \% = 24,0 \%;$$

$$\omega(\text{Rb}_2\text{CO}_3) = 76,0 \%.$$

78. (Ужгород-99, 1.1.4)

Минеральная лечебно-столовая вода «Миргородская» имеет такой состав (мг/л):

$$\begin{array}{ll} \text{Cl}^- & \text{— } 1300, & \text{Ca}^{2+} & \text{— } 60, \\ \text{HCO}_3^- & \text{— } 400, & \text{Mg}^{2+} & \text{— } 25, \\ \text{SO}_4^{2-} & \text{— } 300, & (\text{Na} + \text{K}) & \text{— } ? \end{array}$$

- 1) Рассчитайте содержание (Na + K) в 1 л воды.
- 2) Рассчитайте массу сухого остатка после выпаривания 1 л воды и прокаливании при 200—300 °С.
- 3) Рассчитайте массу осадка, который образуется при добавлении к 1 л этой воды избытка раствора BaCl_2 при кипячении.

Решение

1) В 1 л воды содержится:

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{1,3 \text{ г}}{35,5 \text{ г/моль}} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = \frac{0,4 \text{ г}}{61 \text{ г/моль}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,3 \text{ г}}{96 \text{ г/моль}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

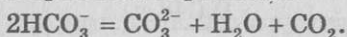
$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0,025 \text{ г}}{24 \text{ г/моль}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{Na} + \text{K}) = 3,66 \cdot 10^{-2} + 6,6 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 3,1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Если в воде присутствуют только ионы Na^+ , то $m(\text{Na}^+) = 23 \cdot 4,44 \cdot 10^{-2} = 1,02 \text{ г}$ (на 1 л); если только ионы K^+ , то $m(\text{K}^+) = 39 \cdot 4,44 \cdot 10^{-2} = 1,73 \text{ г}$ (на 1 л). Следовательно, содержание $(\text{Na} + \text{K})$ в 1 л воды 1,02 г — 1,73 г, или 1020 мг — 1730 мг.

2) При нагревании происходит реакция:

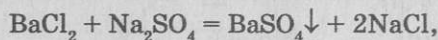
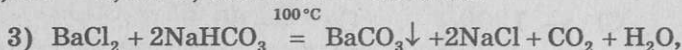


В 1 л воды $n(\text{HCO}_3^-) = 6,6 \cdot 10^{-3}$ моль, значит, в остатке содержится

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{n(\text{HCO}_3^{2-})}{2} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{или } m(\text{CO}_3^{2-}) = 60 \text{ г/моль} \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,198 \text{ г}.$$

Масса сухого остатка: $1,3 + 0,198 + 0,3 + 0,05 + 0,025 + 1,02(1,73) = 2,893 - 3,603 \text{ г}$, или 2893 — 3603 мг.



$$n(\text{BaCO}_3) = n(\text{CO}_3^{2-}) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$m(\text{BaCO}_3) = 197 \text{ г/моль} \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,650 \text{ г},$$

$$n(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль} \cdot 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,722 \text{ г},$$

$$m(\text{осадка}) = 0,650 \text{ г} + 0,722 \text{ г} = 1,372 \text{ г}.$$

79. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 1.1.4)

На чашках весов уравновешены два стакана, в каждом из которых содержится по 50 мл раствора соляной кислоты, имеющего плотность 1,035 г/мл и массовую долю кислоты 7,16 %. В один стакан опустили алюминиевую пластинку массой 1,512 г, в другой — железную пластинку такой же массы. Изменится ли положение чашек

весов по окончании реакции? Если да, то как именно? Ответ подтвердите расчетом.

Решение

Количество вещества соляной кислоты в растворах:

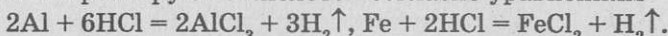
$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega}{M(\text{HCl})} = \frac{1,035 \text{ г/моль} \cdot 50 \text{ мл} \cdot 0,0716}{36,5 \text{ г/моль}} = 1,1015 \text{ моль.}$$

Количества вещества металлов:

$$n(\text{Al}) = \frac{1,512 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} = 0,056 \text{ моль;}$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{1,512 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,027 \text{ моль.}$$

Металлы реагируют с кислотой согласно уравнениям



Запишем стехиометрические соотношения для этих реакций:

$$\frac{n(\text{Al})}{2} = \frac{n(\text{HCl})}{6}, \quad \frac{0,056}{2} > \frac{0,1015}{6}$$

$$\text{и } \frac{n(\text{Fe})}{1} = \frac{n(\text{HCl})}{2}, \quad \frac{0,027}{1} < \frac{0,1015}{2}.$$

В первом случае в избытке находится металл, кислота прореагирует вся, во втором — в избытке находится кислота, прореагирует весь металл. Рассчитаем количества выделившегося водорода:

$$n(\text{H}_2 \text{ при Al}) = n(\text{HCl})/2 = 0,0508 \text{ моль,}$$

$$n(\text{H}_2 \text{ при Fe}) = n(\text{Fe}) = 0,027 \text{ моль.}$$

В первом случае водорода выделится больше на $0,0508 - 0,027 = 0,0238$ моль, или на $0,0238 \text{ моль} \cdot 2 \text{ г/моль} = 0,0476 \text{ г}$.

Итак, чашка весов, на которой растворили алюминий, поднимется вверх. Заметим, что после того как установлен избыток металла в одном случае и избыток кислоты в другом, определить, как нарушится равновесие, можно без дальнейшего расчета.

80. (Львов-96, 1.1.4)

Цинковые опилки массой 1,30 г всыпали в избыток раствора соли свинца. После окончания реакции масса осадка составляла 2,78 г. Полученный осадок всыпали в раствор соли другого металла, взятой в избытке.

Масса нового осадка после реакции составила 1,28 г. Соль какого металла взяли для последнего опыта?

Решение

Поскольку соль другого металла взяли в избытке, то новый осадок — это чистый металл Ме. На основе закона эквивалентных отношений:

$$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Me})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Zn})}{M_{\text{экв}}(\text{Me})},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Zn}) = \frac{65}{2} = 32,5 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{1,28 \text{ г} \cdot 32,5 \text{ г/моль}}{1,30 \text{ г}} = 32 \text{ г/моль}.$$

При $n = 2$ Ме — Cu (медь).

81. (Чернигов-94, 1.1.3, 1.1.4)

Человек вдыхает за день 14,5 кг воздуха (объемная доля кислорода 20 %) и выдыхает воздух, содержащий около 1 % O_2 .

Определите массу K_2O_2 , необходимую для полной регенерации воздуха, выдыхаемого человеком за день.

Решение

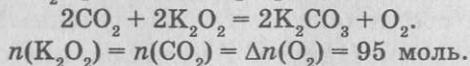
Средняя молярная масса воздуха $M_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}$, количество вещества вдыхаемого воздуха

$$n(\text{воздух}) = \frac{14500 \text{ г}}{29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 500 \text{ моль},$$

количество вещества вдыхаемого азота $n(\text{N}_2) = 500 \text{ моль} \cdot 0,8 = 400 \text{ моль}$, количество вещества вдыхаемого кислорода $n^0(\text{O}_2) = 500 \text{ моль} \cdot 0,2 = 100 \text{ моль}$.

При дыхании происходит процесс $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Общее количество вещества газов не меняется. В выдыхаемом воздухе кислорода содержится $n^1(\text{O}_2) = 500 \text{ моль} \cdot 0,01 = 5 \text{ моль}$; в CO_2 превращается $\Delta n(\text{O}_2) = n^0(\text{O}_2) - n^1(\text{O}_2) = 100 - 5 = 95 \text{ моль}$.

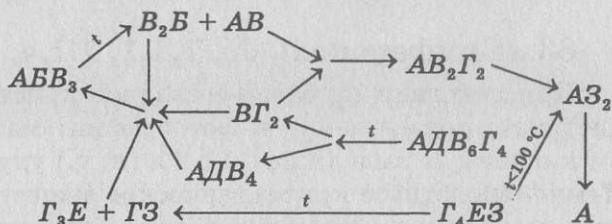
Регенерация O_2 происходит при реакции



Молярная масса K_2O_2 $M(K_2O_2) = 110$ г/моль, а масса $m(K_2O_2) = n(K_2O_2) \cdot M(K_2O_2) = 95 \text{ моль} \cdot 110 \text{ г/моль} = 10450 \text{ г} = 10,45 \text{ кг}$.

82. (Черновцы-91, 1.1.1)

Металл А в промышленности получают из природных солей ABV_3 , ADV_4 и $ADV_6\Gamma_4$. Способы получения совмещены в схеме:

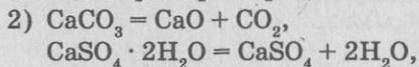


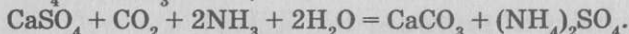
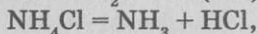
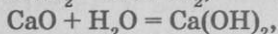
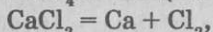
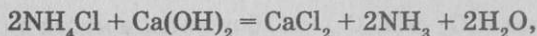
Массовые доли металла в ABV_3 и ADV_4 отличаются на 10,6 %.

- 1) О каком металле идет речь?
- 2) Запишите уравнения всех реакций.
- 3) Предложите два способа получения металла из AV_3 .
- 4) Как включить в схему неиспользуемое соединение Γ_3 ?

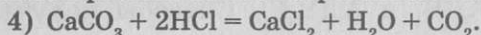
Решение

1) Судя по формулам образуемых соединений, элемент В является кислородом. Элемент Г, вероятно, водород ($B\Gamma_2 = H_2O$), а соединение $ADV_6\Gamma_4$ является кристаллогидратом $ADO_4 \cdot 2H_2O$. Тогда $AV_2\Gamma_2$ — гидроксид $A(OH)_2$. Неизвестный металл проявляет степень окисления +2. Соли ABV_3 и ADV_4 являются природными, поэтому исходя из вида их формул логично предположить, что Д — это сера, а В — углерод либо кремний. Используем теперь единственное численное данное задачи. Разность массовых долей в ASO_3 и ASO_4 : $\frac{x}{x+60} = \frac{x}{x+96} + 0,106$, где x — молярная масса атомов металла, $x = 40$ (г/моль). Второй вариант уже можно не проверять. Γ_3E — вероятно, аммиак, а Γ_4EZ — какой-нибудь галогенид аммония, например хлорид.





3) Кальций из его хлорида можно выделить, в частности, электролизом расплава либо нагреванием с металлическим натрием.



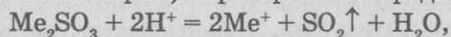
83. (Симферополь-95, 1.1.1, 1.1.4, 1.1.5)

При действии на белое безводное кристаллическое вещество *А*, применяемое в фотографии, массой 63 г избытком кислоты *В* выделилось 11,2 л (н. у.) удушливого газа *В*. Темно-фиолетовое кристаллическое вещество *Д* при нагревании выделяет не имеющее запаха бесцветное газообразное вещество *Е*. Если газы *В* и *Е* пропустить над нагретым катализатором, а продукт растворить в воде, то образуется кислота *Б*. Эта же кислота образуется при взаимодействии водного раствора газа *В* с газом *Ж*, который выделяется при действии концентрированной соляной кислоты на вещество *Д*.

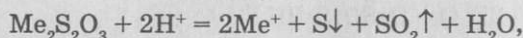
- 1) Назовите вещества *А—Ж*, напишите уравнения химических реакций.
- 2) Определите концентрацию раствора кислоты *Б*, образующегося при растворении продукта взаимодействия газов *В* и *Е* в 100 см³ воды, если превращение газа *В* прошло на 75 %.

Решение

1) При действии кислоты на соль чаще всего выделяются CO_2 и SO_2 , из них только второй обладает удушливым запахом. Поэтому вещество *А* представляет собой сульфит или тиосульфат щелочного металла (калия или натрия). Проверим это предположение:



$$M(\text{Me}_2\text{SO}_3) = \frac{63 \text{ г}}{\frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}}} = 126 \text{ г/моль};$$

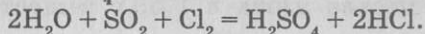
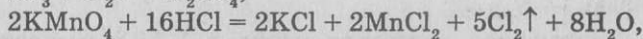
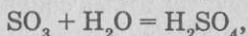
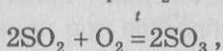
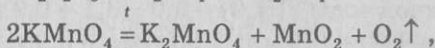
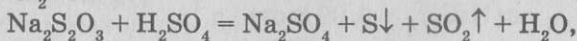


$$M(\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{63 \text{ г}}{11,2 \text{ л}} = 126 \text{ г/моль}.$$

$$22,4 \text{ л/моль}$$

В первом случае подходит натрий, во втором решения нет.

Вещество $A - \text{Na}_2\text{SO}_3$; $B - \text{H}_2\text{SO}_4$; $B - \text{SO}_2$; $D - \text{KMnO}_4$;
 $E - \text{O}_2$; $Ж - \text{Cl}_2$.



$$2) \quad n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{63 \text{ г}}{126 \text{ г/моль}} = 0,50 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_3) = 0,75 \cdot n(\text{SO}_2) = 0,75 \cdot n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,375 \text{ моль},$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,375 \text{ моль}}{0,100 \text{ л}} = 3,75 \text{ моль/л}.$$

84. (Херсон-88, 1.1.1, 1.1.4, 1.1.5)

Бесцветную соль A массой 1,50 г сожгли в токе кислорода. При этом образовалось простое газообразное вещество B объемом 1,12 л (н. у.), молекула которого состоит из двух атомов, связанных тройной связью, а также некоторое количество воды. Если образовавшуюся воду добавить к раствору хлорида натрия объемом 8,1 мл с молярной концентрацией 0,100 моль/л, концентрация раствора уменьшится в 1,111 раза.

- 1) Рассчитайте массу образовавшейся воды.
- 2) Установите формулы соединений A и B .
- 3) Запишите уравнение реакции горения.

Решение

$$1) \text{ Молярная концентрация NaCl } c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V}, \text{ где}$$

V — объем раствора. После разбавления

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0,100 \text{ моль/л}}{1,111} = 0,090 \text{ моль/л.}$$

Количество вещества NaCl $n(\text{NaCl})_2 \cdot 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,100 \text{ моль/л} = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. Отсюда объем раствора после разбавления

$$V = \frac{n(\text{NaCl})}{c(\text{NaCl})} = \frac{8,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ л (9 мл)}.$$

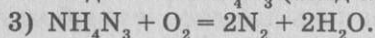
Объем добавленной воды $V(\text{H}_2\text{O}) = 9,0 - 8,1 = 0,9 \text{ мл}$; масса воды $m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 \text{ мл} \cdot 1,00 \text{ г/мл} = 0,9 \text{ г}$.

2) Единственное простое газообразное при нормальных условиях вещество, в молекуле которого два атома соединены тройной связью, — N_2 (Б).

Количество вещества азота в 1,50 г вещества А $n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) = \frac{2 \cdot 1,12 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,10 \text{ моль (1,40 г)}$. Количество вещества водорода в 1,50 г вещества А $n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot 0,9 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,10 \text{ моль (0,10 г)}$.

Таким образом, в состав А входят только азот и водород.

Соотношение атомов $\text{N} : \text{H} = 0,1 \text{ моль} : 0,1 \text{ моль} = 1 : 1$. Простейшая формула А — $(\text{NH})_x$. Учитывая, что А — соль, можно предположить, что в ее состав входит ион аммония NH_4^+ , отсюда $x = 4$. Тогда А — NH_4N_3 (азид аммония).



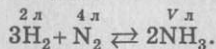
85. (Одесса-92, 1.1.3, 1.1.4)

Смешали азот и водород в объемном отношении 1 : 2. Полученную смесь объемом 6 л пропустили над катализатором при 450 °С и 300 атм. Смесь газов после реакции пропустили через воду. На нейтрализацию раствора аммиака израсходовали 400 мл раствора с молярной концентрацией серной кислоты 3 моль/л.

Определите практический выход аммиака.

Решение

Уравнение реакции:



В недостатке — водород.

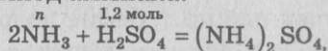
Количество вещества водорода:

$$n = \frac{PV}{R \cdot T} = \frac{300 \text{ атм} \cdot 2 \text{ л}}{0,08205 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 723 \text{ К}} = 10,11 \text{ моль}.$$

Теоретический выход аммиака:

$$\frac{10,11 \text{ моль}}{3} = \frac{n(\text{NH}_3)}{2}, \quad n(\text{NH}_3) = 6,74 \text{ моль}.$$

Практический выход аммиака:



$$n(\text{NH}_3) = 2,4 \text{ моль},$$

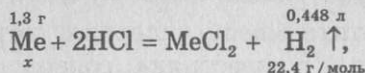
$$\eta = \frac{2,4}{6,74} = 0,36.$$

86. (Ужгород-89, 1.1.3, 1.1.4)

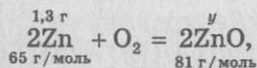
При полном сгорании смеси двух двухвалентных металлов массой 2,58 г образовалась смесь оксидов массой 3,22 г, а при обработке смеси металлов такой же массы избытком соляной кислоты выделился водород объемом 0,448 л (н. у.) и остался нерастворившийся остаток массой 1,28 г. Определите металлы, рассчитайте массовую долю (в %) каждого из металлов в смеси.

Решение

С кислотой прореагировал металл массой $2,58 - 1,28 = 1,3 \text{ г}$:

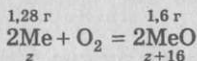


$$x = A(\text{Me}) = \frac{1,3 \cdot 22,4}{0,448} = 65 \text{ г/моль (цинк)};$$



$$y = m(\text{ZnO}) = \frac{1,3 \cdot 2 \cdot 81}{2 \cdot 65} = 1,62 \text{ г}.$$

Масса оксида второго металла равна $3,22 - 1,62 = 1,6 \text{ г}$:



$$\frac{1,28}{2 \cdot z} = \frac{1,6}{2(z+16)}, \quad z = M(\text{Me}) = 64 \text{ г/моль (медь)}.$$

Расчет массовых долей:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{1,28}{2,58} \cdot 100 \% = 49,6 \%;$$

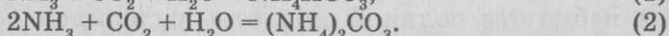
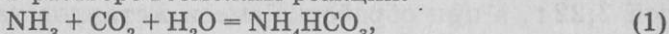
$$\omega(\text{Zn}) = 50,4 \%.$$

87. (Тернополь-90, 1.1.4)

Газ, полученный при обжиге доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ массой 20 г, поглотился водным раствором аммиака объемом 200 мл с массовой долей аммиака 25 % ($\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$). Массовая доля некарбонатных примесей в доломите составляет 8 %. Какая соль образовалась в растворе? Чему равна ее масса?

Решение

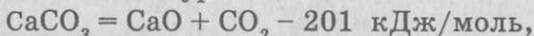
Масса чистого $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ составляет $0,92 \cdot 20 \text{ г} = 18,4 \text{ г}$ (0,1 моль). Из такого количества доломита выделяется 0,2 моль CO_2 . В растворе возможны реакции:



Количество вещества аммиака в растворе равно $0,25 \cdot 0,9 \text{ г/см}^3 \times 200 \text{ мл} = 45 \text{ г}$ (2,65 моль). Таким образом, аммиак в избытке, и протекает реакция (2). Продукт реакции — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, его количество — 0,2 моль, масса — 19,2 г.

88. (Черновцы-91, 1.1.4)

Определите массу углерода, которая потребуется для разложения 1 т известняка, содержащего 7 % инертных примесей, если 20 % теплоты расходуется на нагрев корпуса печи и на тепловое излучение. Используйте следующие термохимические уравнения:



Решение

Необходимо разложить $10^6 \text{ г} \cdot 0,93 = 9,3 \cdot 10^5 \text{ г}$ CaCO_3 . Составим пропорцию:

на разложение 100 г CaCO_3 нужно затратить 201 кДж теплоты,

» $9,3 \cdot 10^5 \text{ г}$ CaCO_3 » $x \text{ кДж}$ » ,

откуда $x = 1,87 \cdot 10^6$.

Определим расход теплоты с учетом потерь:

80 % составляют $1,87 \cdot 10^6$ кДж,

100 % » y кДж,

откуда $y = 2,34 \cdot 10^6$.

Наконец, определим расход углерода:

при сгорании 12 г углерода выделяется 402 кДж теплоты,

» » z г » $2,34 \cdot 10^6$ кДж »,

откуда $z = 7,0 \cdot 10^4$.

Итак, необходимо сжечь 70 кг угля.

89. (Одесса-92, 1.1.4)

Смесь двух кристаллогидратов сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворили в воде. Теплота растворения 3 г этой смеси в 50 мл воды составляет 251,2 Дж. Известно также, что при растворении 1 г следующих солей в таком же количестве воды теплоты растворения равны: для CuSO_4 — +417 кДж/кг, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — +219 кДж/кг, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — +70,9 кДж/кг, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — -46,9 кДж/кг.

- 1) Вычислите массовую долю воды в смеси кристаллогидратов.
- 2) Рассчитайте молярную теплоту гидратации безводной соли с образованием следующих кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Решение

$$1) m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = x, m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = y.$$

$$\begin{cases} x + y = 3, \\ 219x + 70,9y = 251,2, \end{cases}$$

$$x = 2,736 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O},$$

$$y = 0,264 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}.$$

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 177,5, M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 213,5,$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \left(\frac{2,736}{177,5} + \frac{0,264}{213,5} \cdot 3 \right) \cdot 18 = 0,344 \text{ г},$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,344 \text{ г}}{3 \text{ г}} \cdot 100 \% = 11,5 \ \%.$$

2) Размерность теплоты растворения: Дж/г = кДж/кг. Для того чтобы перейти к расчету молярной теплоты, нужно определить ее размерность. Для этого теплоту, в Дж/г, умножим на молярную массу, в г/моль:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{г}} \cdot \frac{\text{г}}{\text{моль}} = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$Q_{\text{гидр}} = Q_{\text{растворения соли}} - Q_{\text{растворения кристаллогидрата}}$$

$$Q_{\text{гидр}} = 27,74 \text{ кДж/моль } (\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O});$$

$$Q_{\text{гидр}} = 51,58 \text{ кДж/моль } (\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O});$$

$$Q_{\text{гидр}} = 78,45 \text{ кДж/моль } (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

90. (Одесса-92, 1.1.4)

Смесь оксидов железа (II) и железа (III) массой 39,2 г растворили в соляной кислоте с массовой долей хлороводорода 20 %, плотность раствора 1,101 г/мл. Установили, что прореагировала кислота, содержащаяся в 232 мл такого раствора.

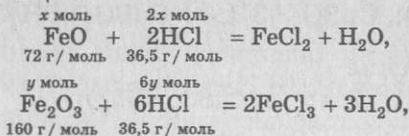
Определите состав смеси.

Решение

Масса кислоты, вступившей в реакцию:

$$m(\text{HCl}) = 0,20 \cdot 232 \text{ мл} \cdot 1,101 \text{ г/мл} = 51,1 \text{ г.}$$

Уравнения реакций:



Система алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x \cdot 72 + y \cdot 160 = 39,2, \\ (2x + 6y) \cdot 36,5 = 51,1, \end{cases}$$

$x = 0,1$ моль FeO; $y = 0,2$ моль Fe_2O_3 или $m(\text{FeO}) = 7,2 \text{ г}$;
 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 32,0 \text{ г}$.

91. (Тернополь-90, 1.1.5)

К воде объемом 900 мл прибавили раствор серной кислоты объемом 100 мл с массовой долей H_2SO_4 96 %

и плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в полученном растворе (плотность $1,12 \text{ г/см}^3$) и его молярную концентрацию.

Решение

Масса раствора кислоты равна $1,84 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 184 \text{ г}$. В этом растворе содержится серная кислота массой $0,96 \cdot 184 \text{ г} = 176,64 \text{ г}$. Масса приготовленного раствора равна $900 \text{ г} + 184 \text{ г} = 1084 \text{ г}$. Рассчитываем массовую долю и молярную концентрацию H_2SO_4 :

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{176,64 \text{ г}}{1084 \text{ г}} = 0,163;$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{176,64 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл/л} \cdot 1,12 \text{ г/мл}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1084 \text{ г}} = 1,86 \text{ моль/л}.$$

92. (Запорожье-97, 1.1.5)

Химическим анализом установлено, что массовые доли сульфатов лития, натрия и калия в насыщенных при 20°C водных растворах составляют 25,5; 16,1; 10,0 % соответственно.

- 1) Рассчитайте растворимость в воде $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и K_2SO_4 .
- 2) Почему при повышении температуры растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растет, а $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ уменьшается?
- 3) Предложите простейший способ выполнения описанного в условии химического анализа.

Решение

1) Пусть растворимость $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде составляет $x \text{ г/100 г}$ воды. Поскольку $\omega(\text{H}_2\text{O в } \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г}}{110 \text{ г} + 18 \text{ г}} = 0,141$, такой раствор будет содержать $(100 + 0,141 \cdot x) \text{ г}$ воды и $(1 - 0,141) \cdot x \text{ г}$ сульфата лития. Массовая доля сульфата лития в этом растворе равна 25,5 %, то есть
$$\frac{(1 - 0,141) \cdot x}{(1 - 0,141) \cdot x + (100 + 0,141 \cdot x)} = 0,255,$$
 откуда $x = 42,2$. Растворимость 42,2 г в 100 г воды.

Проводя аналогичный расчет для декагидрата сульфата натрия, получаем значение его растворимости 57,5 г в 100 г воды.

Растворимость сульфата калия определим из пропорции:

в 90 г воды растворяются 10 г сульфата калия,
в 100 г » » у г » »,

откуда $y = 11,1$. Растворимость 11,1 г в 100 г воды.

2) Катион лития имеет небольшой радиус, и, вследствие этого, высокую энергию гидратации, причем в гидратную оболочку входит более одной молекулы воды. В кристаллогидрате сульфата натрия уже содержится количество воды, достаточное для формирования гидратных оболочек ионов. Поэтому соль лития растворяется с выделением тепла, а соль натрия — с поглощением. Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры приведет к уменьшению растворимости соли лития и к росту растворимости соли натрия.

3) Например, гравиметрический анализ с помощью раствора соли бария: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$. Осадок, выделенный избытком соли бария из заданного объема раствора сульфата, фильтруют, сушат в муфельной печи и взвешивают, а затем рассчитывают концентрацию сульфата в исходном растворе.

93. (Ужгород-89, 1.1.5)

К 100 см³ насыщенного раствора медного купороса добавили 5,0 г безводного сульфата меди (II), выдержали некоторое время, осадок отфильтровали и взвесили.

Какова была масса осадка, если растворимость сульфата меди (II) при этой температуре 17,15 %?

Решение

Из условия задачи следует, что исходный раствор содержит 17,15 г CuSO_4 и $100 - 17,15 = 82,85$ г воды. При прибавлении еще 5 г CuSO_4 его масса составила 22,15 г. Если в осадок выпало x г кристаллогидрата сульфата меди ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), то он содержал $\frac{160x}{250} = 0,64x$ г CuSO_4 , и в растворе его осталось $(22,15 - 0,64x)$ г. Масса раствора — $100 + 5 - x = (105 - x)$ г. Так как раствор насыщенный, то $\frac{22,15 - 0,64x}{105 - x} = \frac{17,15}{100}$, откуда $x = 8,84$ г.

94. (Харьков-98, 1.1.5)

Насыщенный раствор карбоната натрия нагрели, а затем в нем растворили еще 2 г карбоната натрия. После охлаждения раствора до исходной температуры выпал осадок кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 8,6 г. Определите растворимость карбоната натрия в условиях опыта.

Решение

Масса карбоната натрия, содержащегося в кристаллогидрате, равна:

$$\frac{\overset{8,6 \text{ г}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{\underset{106 \text{ г/моль}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8,6 \text{ г}}{\underset{286 \text{ г/моль}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{8,6 \text{ г}}{286 \text{ г/моль}} \cdot 106 \text{ г/моль} = 3,19 \text{ г.}$$

Растворимость равна массе безводного вещества, насыщающего 100 г воды при данной температуре. Через растворимость можно выразить массу вещества, содержащегося в насыщенном растворе.

Пусть в 100 г воды содержится x г карбоната натрия, масса исходного раствора равна m . Тогда в исходном насыщенном растворе содержится карбонат натрия массой $\frac{x}{x+100} m$.

После растворения 2 г карбоната масса раствора — $(m+2)$; после образования осадка кристаллогидрата масса раствора — $(m+2-8,6)$. В этом растворе содержится карбонат массой $\frac{x}{x+100} (m+2-8,6)$.

Общая масса карбоната натрия в кристаллогидрате и в растворе, который остался после выпадения кристаллогидрата в осадок, равна массе карбоната в растворе при повышенной температуре, а именно:

$$3,19 + \frac{x}{x+100} (m+2-8,6) = \frac{x}{x+100} m + 2,$$

$$3,19 - 6,6 \frac{x}{x+100} = 2.$$

Отсюда $x = 22,0$ г. Следовательно, растворимость карбоната натрия составляет 22,0 г в 100 г воды.

2

ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 9 КЛАССА

2.1. Методический комментарий к решению задач

Ученики 9 класса встречаются на олимпиадах с задачами, тематика которых, по сравнению с заданиями для восьмиклассников, дополнена такими разделами: «Электронное строение атома и Периодическая система элементов», «Молекулярная структура», «Химическое равновесие», «Теории кислот и оснований. Ионные реакции в растворах», «Начальные сведения о комплексных соединениях», «Расчеты на основе закона эквивалентных отношений». Следует особо отметить, что задачи на химические превращения простых и сложных веществ весьма часто встречаются и в 9 классе, но в отличие от 8 класса теперь их решение предполагает близкое знакомство участников олимпиады с химией всех элементов первых четырех периодов Периодической системы элементов, а также с химией галогенов, элементов групп Ia, Ib и IIa, IIb. Кроме того,

учащиеся должны знать свойства важнейших окислителей и восстановителей и уметь подбирать коэффициенты в уравнениях сложных окислительно-восстановительных реакций.

2.1.1. Электронное строение атомов и Периодическая система элементов

Составители задач такой тематики предполагают, что учащиеся имеют представления об экспериментальных данных, послуживших основой для разработки Бором модели атома водорода, о современной квантово-механической модели строения атомов, владеют правилами заполнения атомных орбиталей электронами, умеют строить электронные конфигурации атомов и ионов. Кроме того, участники олимпиад должны уметь связывать электронное строение атомов с положением элементов в Периодической системе, прослеживать периодичность изменения атомных и ионных радиусов, электроотрицательности, энергий ионизации и сродства к электрону, а также периодичность изменения химических свойств элементов и их соединений.

2.1.2. Молекулярная структура*

Основой для решения задач, посвященных геометрическому и электронному строению молекул, являются знания об электронном строении и свойствах атомов, образующих молекулу, и о природе ковалентной связи. Необходимо, чтобы участник олимпиады понимал и умел пользоваться такими понятиями и моделями:

- 1) Модель ковалентной химической связи Дж. Льюиса, Льюисовы структуры.
- 2) Правило октета.

* Здесь и далее звездочкой отмечены разделы, посвященные задачам, появляющимся только на областных и Всеукраинских химических олимпиадах.

- 3) Зависимость длины и энергии связи от ее кратности.
- 4) Льюисовы кислоты и основания.
- 5) Концепция отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи — Нейхолма и ее использование для предсказания геометрии молекул.
- 6) Геометрия молекул и гибридизация атомных орбиталей.

Примеры различного расположения электронных пар и геометрической формы молекул приведены в таблице (с. 93).

Для того чтобы облегчить решение задач, помещенных в данном сборнике, сформулируем основные положения концепции отталкивания валентных электронных пар.

- 1) Центральный атом А образует единую валентную оболочку, на которую поступают все валентные электроны центрального атома А и *только те электроны* атомов Х, которые участвуют в образовании химической связи.
- 2) Электроны на валентной оболочке образуют электронные пары, которые принимают пространственное расположение, сводящее к минимуму их электронное отталкивание.
- 3) Неподеленные электронные пары находятся ближе к центральному атому, чем связывающие, и потому их отталкивание сильнее.

2.1.3. Начальные сведения о комплексных соединениях*

К описанию структуры молекул примыкает вопрос о строении и свойствах соединений с координационными связями. Ученикам 9 классов на олимпиадах предлагаются задания, связанные с такими вопросами:

**Расположение электронных пар в валентных уровнях
и геометрические формы молекул**

Число электрон- ных пар	Расположение электронных пар	Число связыва- ющих пар	Число неподелен- ных пар	Геометричес- кая форма молекулы	Примеры
2	Линейное	2	0	Линейная AX_2	$Ag(NH_3)_2^+$, $AgCl_2^-$, UO_2^{2+}
3	Плоский треугольник	3	0	Плоский тре- угольник AX_3	BF_3 , $GaCl$
3	Плоский треугольник	2	1	Угловая AX_2E	$SnCl_2$, $PbBr_2$
4	Тетраэдр	4	0	Тетраэдр AX_4	CH_4 , BF_4^-
4	Тетраэдр	3	1	Тригональная пирамида AX_3E	NH_3 , H_3O^+
4	Тетраэдр	2	2	Угловая AX_2E_2	H_2O , SF_2
5	Тригональ- ная бипира- мида	5	0	Тригональ- ная бипира- мида AX_5	PF_5
5	Тригональ- ная бипира- мида	4	1	Искаженный тетраэдр AX_4E	SF_4
5	Тригональ- ная бипира- мида	3	2	T-образная форма AX_3E_2	ClF_3
5	Тригональ- ная бипира- мида	2	3	Линейная AX_2E_3	XeF_2
6	Октаэдр	6	0	Октаэдр AX_6	AlF_6^- , S_2F_{10}
6	Октаэдр	5	1	Квадратная пирамида AX_5E	IF_5 , $SbCl_5^-$
6	Октаэдр	4	2	Плоский квадрат AX_4E_2	ICl_4^- , XF_4

- 1) Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.
- 2) Основные понятия координационной химии: комплекссообразователь, координация, лиганд, координационное число, координационная связь, внутренняя и внешняя сферы комплекса.
- 3) Описание строения комплексных соединений с позиций метода валентных связей Л. Полинга. Связь геометрического строения комплексных соединений с состоянием гибридизации и заселенностью орбиталей центрального иона в комплексах переходных металлов.

2.1.4. Химическое равновесие*

Составители олимпиадных задач еще не предлагают девятиклассникам сложных заданий по этой тематике. Вместе с тем, от участников олимпиад требуется знание следующих теоретических вопросов и умение производить соответствующие расчеты:

- 1) Динамический характер химического равновесия.
- 2) Принцип подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна.
- 3) Константы равновесия реакций между газообразными веществами K_c , K_p и K_x и связь между ними.
- 4) Связь константы равновесия с изменением стандартной энергии Гиббса реакции: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$.

Как правило, решение задач, относящихся к этому разделу, не вызывает у участников олимпиад больших затруднений.

2.1.5. Теории кислот и оснований. Ионные реакции в растворах

Основой для успешного выполнения заданий служит знакомство с положениями классической теории кислот и оснований С. Аррениуса, знание важнейших сильных и слабых кислот и оснований, умение определять направление ионных реакций в растворах. Важнейшие вопросы, которые должен изучить участник олимпиады, следующие:

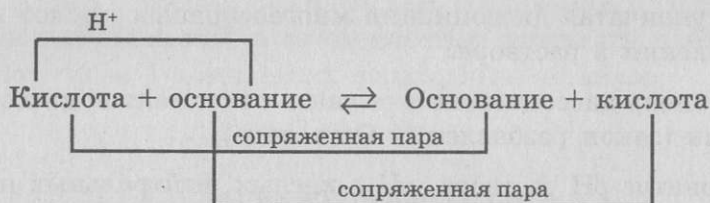
- 1) Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот и оснований в растворе.
- 2) Степень диссоциации и ее связь с константой диссоциации (закон разбавления Оствальда).
- 3) Понятие pH раствора, pH в кислых, нейтральных и щелочных средах.
- 4) Гидролиз катионов и анионов солей в растворах, pH растворов гидролизующихся солей.
- 5) Кривые титрования сильных и слабых кислот и оснований.
- 6) Произведение растворимости осадка и его связь с растворимостью.

Помимо классической теории кислот и оснований С. Аррениуса участник олимпиады много выиграет, если будет знаком и с другими важными теориями. Особо выделим следующие теоретические вопросы:

- 7) Протонная теория Брэнстеда — Лоури. Сопряженные кислоты и основания.
- 8) Теория кислот и оснований Льюиса.
- 9) Автоионизация растворителей на ионы лиония и лиата. Теория сольвосистем.

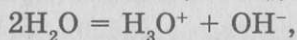
Охарактеризуем кратко эти теории.

Согласно протонной теории кислот и оснований Брёнстеда — Лоури, к кислотам относятся вещества, способные отдавать протон, а к основаниям — вещества, способные присоединять протон. Иначе говоря, кислоты — доноры, а основания — акцепторы протонов. Кислые свойства вещества проявляют только в присутствии основания, а основные свойства — в присутствии кислоты. Как только протон присоединяется к основанию, образуются новые кислоты и основания. Такие пары кислот и оснований называют сопряженными.



В соответствии с *электронной теорией Льюиса*, кислота — это вещество, которое может быть акцептором электронов, т. е. в молекуле кислоты есть свободная (незаполненная) орбиталь, на которой можно разместить пару электронов. Основание — это вещество, которое может быть донором электронов, т. е. в молекуле основания есть неподеленная пара электронов.

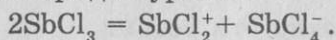
Автоионизация — самопроизвольный процесс, при котором две молекулы растворителя образуют катион и анион. В отличие от автоионизации **автопротолиз** — процесс, при котором образование ионов происходит в результате передачи протона от одной молекулы растворителя к другой. Процесс автоионизации воды передается уравнением



жидкого аммиака —

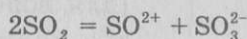


жидкого трихлорида сурьмы —

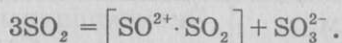


В соответствии с теорией сольвосистем кислота — это растворимое вещество, способное или при диссоциации, или при реакции с растворителем образовывать катион, который получается при автоионизации растворителя (ион лиония). Основание — растворимое вещество, которое или при диссоциации, или при взаимодействии с растворителем образует анион, который получается при автоионизации растворителя (ион лиата).

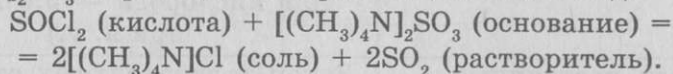
Например, растворитель SO_2 характеризуют катион и анион:



или, точнее,



Примером кислоты является SOCl_2 , основания — $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$, а реакция нейтрализации имеет вид:



2.1.6. Расчеты на основе закона эквивалентных отношений

Основным отличием расчетных задач, предлагаемых на олимпиадах девятиклассникам, от заданий, которые выполняли восьмиклассники, является широкое использование понятия «молярная масса эквивалентов вещества» и закона эквивалентных отношений. В приводимой ниже таблице (см. с. 98) сопоставлены характеристики, относящиеся к 1 моль вещества и к 1 моль эквивалентов вещества.

Формулы для расчета молярных масс эквивалентов

Для простого вещества А:

$$M\left(\frac{1}{b}A\right) = \frac{M(A)}{b},$$

где b — валентность элемента А.

Сравнительная характеристика

1 моль вещества	1 моль эквивалентов вещества
Количество вещества $n(A)$, моль	Количество вещества эквивалентов: $n_{\text{экв}}(A)$ или $n\left(\frac{1}{b}A\right)$, моль, где b — число эквивалентов вещества A
Молярная масса: $M(A)$, г/моль	Молярная масса эквивалентов: $M_{\text{экв}}(A)$ или $M\left(\frac{1}{b}A\right)$, г/моль (для водорода — 1 г/моль, для кислорода — 8 г/моль)
Молярный объем: $V_m = 22,4$ л/моль (для любого газа при н. у.)	Эквивалентный объем: $V_{\text{экв}}(A)$ (для водорода — 11,2 л/моль, для кислорода — 5,6 л/моль при н. у.)
Закон постоянных отношений: $\frac{m(A)}{m(B)} = \text{const}$	Закон эквивалентных отноше- ний: $\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{экв}}(A)}{M_{\text{экв}}(B)}$
Формула для $n(A)$: $n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$	Формула для $n_{\text{экв}}(A)$: $n_{\text{экв}}(A) = \frac{m(A)}{M_{\text{экв}}(A)}$
Стехиометрическое соотношение: $\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$	Эквивалентное соотношение: $n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(B)$
Если A и B — газы, то $\frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b}$	Если A и B — газы, то $V_{\text{экв}}(A) = V_{\text{экв}}(B)$

Например, $M\left(\frac{1}{3}\text{Al}\right) = \frac{27\text{ г/моль}}{3} = 9\text{ г/моль}.$

Для кислоты H_aB :

$$M\left(\frac{1}{a}\text{H}_a\text{B}\right) = \frac{M(\text{H}_a\text{B})}{a},$$

где a — основность кислоты.

Например, $M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{98\text{ г/моль}}{3} = 32,7\text{ г/моль};$

$$M\left(\frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{98\text{ г/моль}}{3} = 49,7\text{ г/моль}.$$

Для основания $\text{A}(\text{OH})_b$:

$$M\left[\frac{1}{b}\text{A}(\text{OH})_b\right] = \frac{M\left[\frac{1}{b}\text{A}(\text{OH})_b\right]}{b}$$

где b — основность $\text{A}(\text{OH})_b$.

Например, $M\left[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2\right] = \frac{74\text{ г/моль}}{2} = 37\text{ г/моль}.$

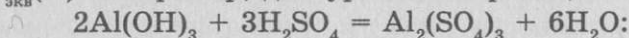
Для соли A_aB_b :

$$M\left(\frac{1}{a \cdot b}\text{A}_a\text{B}_b\right) = \frac{M(\text{A}_a\text{B}_b)}{a \cdot b}.$$

Например, $M\left[\frac{1}{6}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\right] = \frac{342\text{ г/моль}}{2 \cdot 3} = 57\text{ г/моль}.$

Множители $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{b}$, стоящие перед химическими формулами в обозначениях для молярных масс эквивалентов, называют **факторами эквивалентности**.

Количество вещества $n(\text{A})$ и количество вещества эквивалента $n_{\text{экв}}(\text{A})$ связаны простым соотношением: $n(\text{A}) = b \cdot n_{\text{экв}}(\text{A})$. Например, для уравнения реакции



Вещество	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2O
Количество вещества	2 моль	3 моль	1 моль	6 моль
Фактор эквивалентности	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	1
Количество вещества эквивалентов	6 моль	6 моль	6 моль	6 моль
Молярная масса эквивалентов, г/моль	26	49	114	9

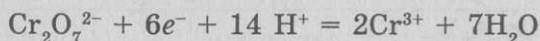
Для расчетов на основе закона эквивалентных отношений можно не записывать уравнения химических реакций, нужно вычислить молярные массы эквивалентов, составить формулы для количества вещества эквивалента и само эквивалентное соотношение.

Определенные особенности имеет определение молярных масс эквивалентов для окислительно-восстановительных реакций:

$$M\left(\frac{1}{n}X\right) = \frac{1}{n} \cdot M(X),$$

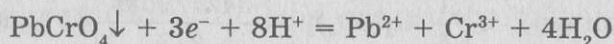
где n — число электронов, которые принимаются (отдаются) в расчете на одну формульную единицу реагента X .

Например, для полуреакции



$$M\left(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\right) = \frac{1}{6} \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6} \cdot 216 \text{ г/моль} = 36 \text{ г/моль},$$

а для полуреакции



$$M\left(\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+}\right) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{Pb}^{2+}) = \frac{1}{3} \cdot 208 \text{ г/моль} = 69,3 \text{ г/моль}.$$

2.2. Задачи районных олимпиад юных химиков

95. (1.1.1)

Как из четырех простых веществ (калия, кислорода, серы и водорода) получить три средние соли, три кислые соли и три кислоты? Напишите уравнения реакций.

Решение

Уравнения реакций:

- 1) $2K + S = K_2S$;
- 2) $K_2S + H_2O = 2KHS$,
 $S^{2-} + H_2O \xrightarrow{t} HS^- + OH^-$;
- 3) $K_2S + H_2O = KOH + H_2S \uparrow$,
 $H_2S_{раз} = H_2S_p$;
- 4) $S + O_2 = SO_2$,
 $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$;
- 5) $2KOH + H_2SO_3 = K_2SO_3 + 2H_2O$;
- 6) $K_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2KHSO_3$,
 $SO_3^{2-} + H_2O = HSO_3^- + OH^-$;
- 7) $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t, кат} 2SO_3$,
 $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;
- 8) $2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$;
- 9) $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$;
 $SO_4^{2-} + H_2SO_4 = 2HSO_4^-$.

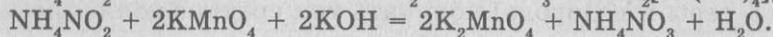
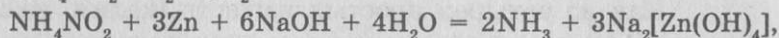
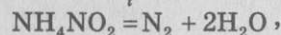
96. (1.1.1)

Некоторая соль состоит из азота, водорода и кислорода. Массовая доля азота в соли составляет 44 %. Определите формулу соли. Какие вещества образуются при нагревании, окислении и восстановлении этой соли?

Решение

Соль должна быть составлена из катиона и аниона. Катионом соли, не содержащей металла, могут быть NH_4^+ , $N_2H_5^+$,

$N_2H_6^{2+}$, а также более сложные органические катионы. Рассмотрим простейший вариант — катион аммония. Азот, очевидно, входит также в состав аниона. Перебирая варианты нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- , находим, что заданной массовой доле азота соответствует нитрит аммония NH_4NO_2 .



97. (1.1.1)

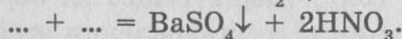
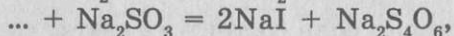
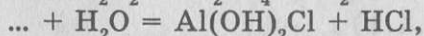
Почему экологи обеспокоены, с одной стороны, утоньшением озонового слоя, с другой — ростом концентрации озона в атмосфере?

Решение

Озоновый слой находится в стратосфере, предохраняя поверхность Земли от воздействия ультрафиолета. Однако сам по себе озон в больших концентрациях ядовит. У поверхности Земли озон в основном появляется как техногенное загрязнение — при работе высоковольтных установок, у высоковольтных линий электропередачи и т. д. Таким образом, у поверхности Земли озон вреден, а в верхних слоях атмосферы необходим.

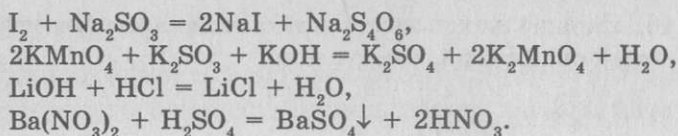
98. (1.1.1)

Впишите формулы веществ, заполняя пропуски в следующих уравнениях реакций:



Решение



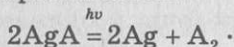


99. (1.1.1, 1.1.4)

На нейтрализацию 100 г раствора гидроксида натрия потребовалось 122 г раствора одноосновной неорганической кислоты НА. При обработке нейтрализованного раствора избытком раствора нитрата серебра выпал белый осадок массой 14,3 г, темнеющий на солнечном свете. Полное его разложение дает 10,8 г металла. Определите все вещества, запишите уравнения реакций. Рассчитайте массовую долю щелочи в исходном растворе. Предложите более естественный способ экспериментального определения концентрации щелочи.

Решение

Речь идет о каком-то галогениде серебра AgA , который под действием света разлагается:

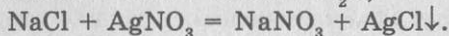
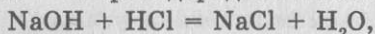


Определим его молярную массу:

$$n(\text{AgA}) = n(\text{Ag}) = \frac{10,8 \text{ г}}{108 \text{ г/моль}} = 0,10 \text{ моль},$$

$$M(\text{AgA}) = \frac{m(\text{AgA})}{n(\text{AgA})} = \frac{14,3 \text{ г}}{0,10 \text{ моль}} = 143 \text{ г/моль}.$$

Значит, элемент А является хлором, а неорганическая одноосновная кислота — хлороводородной кислотой.



Согласно стехиометрии реакций, $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = n(\text{AgCl}) = n(\text{Ag}) = 0,10 \text{ моль}$. Тогда $m(\text{NaOH}) = 4,0 \text{ г}$, и его массовая доля в растворе составит

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{р-ра})} = \frac{4,0 \text{ г}}{100 \text{ г}} = 0,04, \text{ или } 4 \%.$$

Естественный способ определения концентрации раствора щелочи — это кислотно-основное титрование. В случае сильной кис-

лоты можно использовать любой индикатор: фенолфталеин, метиловый оранжевый, лакмус и др.

100. (1.1.3)

Может ли 1 моль индивидуального вещества занимать при нормальных условиях объем больший, чем 22,4 л? Если нет, объясните, почему, если да, приведите примеры, подтвердите их справедливость расчетом.

Решение

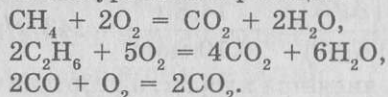
Заметно превышать 22,4 л не может, так как 22,4 л — это молярный объем при н. у. идеального газа, молекулы которого взаимодействуют между собой только как абсолютно упругие шарики. Для реальных газов может незначительно превышать эту величину, например, вследствие неидеальности за счет собственного объема молекул.

101. (1.1.4)

При сжигании 8,96 л смеси метана CH_4 , этана C_2H_6 и оксида углерода (II) получено 13,44 л углекислого газа (все объемы приведены к одинаковым условиям). Определите объемную долю этана в смеси.

Решение

Запишем уравнения реакций:



Объем образовавшегося по первой и третьей реакциям углекислого газа совпадает с объемом исходных углеродсодержащих веществ, так что рост объема обусловлен только второй реакцией. Составим пропорцию:

при сгорании 22,4 л этана объем растет на 22,4 л
 » » » » » на 13,44–8,96=4,48 л,
 откуда $x = 4,48$ л.

Объемная доля этана в смеси:

$$\eta(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{4,48 \text{ л}}{8,96 \text{ л}} = 0,50, \text{ или } 50 \, \%.$$

103. (2.1.1, 2.1.2)

Сера в соединениях с неметаллами, стоящими в Периодической системе элементов выше и правее нее, часто проявляет валентность IV, а с остальными неметаллами и с металлами — валентность II. Составьте формулы ее соединений с элементами № 1, 6, 8, 11, 17, 29. Какие из этих соединений будут в обычных условиях характеризоваться молекулярным, а какие — ионным строением? Попробуйте объяснить такую закономерность изменения валентности серы.

Решение

Молекулярные соединения: H_2S , CS_2 , SO_2 , SCl_2 . Ионные соединения: Na_2S , CuS .

С более электроотрицательными элементами сера проявляет степень окисления +4, а следовательно, валентность IV, с более электроположительными — степень окисления -2 и валентность II. Электроотрицательность в таблице Менделеева растет в периодах слева направо и в группах снизу вверх.

104. (2.1.1)

Электроотрицательность элемента (приведите ее определение) зависит в первую очередь от радиуса атома и заряда его ядра. Опишите эту зависимость. Вписываются ли в эту схему благородные газы?

Решение

Электроотрицательность — это способность атома притягивать электроны, как свои собственные, так и избыточные. С увеличением заряда ядра эта способность растет, с увеличением радиуса атома — убывает. Атомы благородных газов очень сильно притягивают свои электроны, так как эти атомы имеют наименьший в периоде радиус, и не способны притягивать избыточные электроны. По этой причине электроотрицательность благородных газов обычно не определяют.

105. (2.1.2, 2.1.5)

Известно, что одни вещества растворяются в воде с выделением тепла (например, NaOH , CuSO_4 , H_3PO_4), а другие — с поглощением (например, NH_4Cl , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Объясните, с чем это может быть связано, рассмотрев процессы, протекающие при растворении твердых веществ в воде.

Решение

При растворении твердых веществ в воде возможны два процесса: поглощение тепла при разрушении кристаллической решетки и выделение тепла при образовании связей между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя. Суммарный тепловой эффект растворения зависит от соотношения этих величин.

106. (2.1.3)

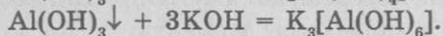
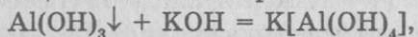
Чем различаются продукты взаимодействия гидроксидов алюминия и калия в расплаве и в водном растворе? Запишите уравнения реакций, обсудите строение продуктов.

Решение

При сплавлении вода испаряется, остается ионное соединение типа смешанного оксида алюминия-калия:



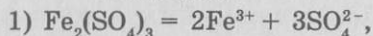
В растворе гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства за счет реакций комплексообразования:



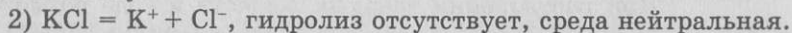
Комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в действительности имеет состав $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, для него обычно используют упрощенную запись. В анионах $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ степень окисления алюминия по-прежнему +3, однако истинная валентность (координационное число) равно 6. Три дополнительные связи образованы атомом алюминия по донорно-акцепторному механизму.

107. (2.1.5)

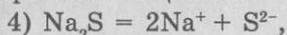
В четыре пробирки с водой бросили по кристаллику следующих солей: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl , BaCO_3 , Na_2S . Определите среду полученных растворов, ответ подтвердите уравнениями реакций.

Решение

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$, среда кислая вследствие гидролиза по катиону.



3) $\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Соль практически не растворима в воде (однако диссоциирует в растворе полностью!), и, несмотря на то что ожидается преобладание гидролиза по аниону, среда практически нейтральная из-за очень малой концентрации частиц растворенного вещества.



$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$, среда щелочная вследствие гидролиза по аниону.

108. (1.1.3, 2.1.1)

Средняя атомная масса лития равна 6,94 а.е.м., а атомные массы нуклидов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$, из которых и состоит элемент, равны 6,02 и 7,02 а.е.м. соответственно. Какая масса нуклида ${}^6\text{Li}$ содержится в 10 г оксида лития нормального изотопного состава?

Решение

Пусть 1 моль химического элемента лития содержит x моль нуклида ${}^6\text{Li}$ и $(1 - x)$ моль нуклида ${}^7\text{Li}$ (таким образом, x — это молярная, но не массовая доля нуклида ${}^6\text{Li}$). Составим уравнение для средней атомной массы элемента:

$$6,02x + 7,02 \cdot (1 - x) = 6,94,$$

откуда $x = 0,08$.

Определим теперь массовую долю нуклида ${}^6\text{Li}$ в их природной смеси:

$$\omega({}^6\text{Li}) = \frac{0,08 \cdot 6,02}{6,94} = 0,069.$$

Рассчитаем массовую долю лития в его оксиде Li_2O :

$$\omega(\text{Li}) = \frac{6,94 \cdot 2}{6,94 \cdot 2 + 16,00} = 0,4645.$$

Теперь легко вычислить массу нуклида ${}^6\text{Li}$ в 10 г оксида лития:

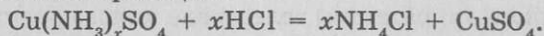
$$\begin{aligned} m({}^6\text{Li}) &= m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot \omega(\text{Li в Li}_2\text{O}) \cdot \omega({}^6\text{Li в Li}) = \\ &= 10 \text{ г} \cdot 0,4645 \cdot 0,069 = 0,32 \text{ г}. \end{aligned}$$

109. (2.1.3)

Аммиак, содержащийся в 0,250 г соединения состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x\text{SO}_4$, полностью нейтрализовали 25,37 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,201 моль/л. Определите массовую долю аммиака в соединении и индекс x . Запишите структурную формулу комплексного катиона вещества.

Решение

Уравнение реакции:



По условию задачи,

$$n(\text{HCl}) = 25,37 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,201 \text{ моль/л} = 5,10 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Теперь массу $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x\text{SO}_4$ можно определить как по стехиометрии реакции, так и по его молярной массе $M(\text{Cu}(\text{NH}_3)_x\text{SO}_4) = (160 + 17x) \text{ г/моль}$. Получаем уравнение:

$$\frac{0,250}{160 + 17x} = \frac{5,10 \cdot 10^{-3}}{x},$$

откуда $x = 4,997 \approx 5$.

Для катиона Cu^{2+} характерно координационное число 4, а пятая молекула аммиака, по всей видимости, связана с сульфат-анионом, по аналогии со структурой медного купороса.

110. (1.1.2, 1.1.4, 2.1.5)

В два стакана, содержащих по 180 мл воды, внесли литий и натрий массой по 1,00 г. В каком стакане вода нагреется сильнее? Во сколько раз различаются объемы выделившегося газа? Почему в электрохимическом ряду металлов литий стоит левее натрия?

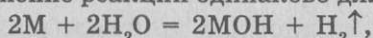
Решение

Определим количества вещества металлов:

$$n(\text{Li}) = \frac{1,00 \text{ г}}{6,94 \text{ г/моль}} = 0,144 \text{ моль},$$

$$n(\text{Na}) = \frac{1,00 \text{ г}}{22,99 \text{ г/моль}} = 0,0435 \text{ моль}.$$

Тепловые эффекты однотипных реакций не должны различаться слишком сильно, тогда как количества веществ различаются в 3,3 раза. Следовательно, вода в стакане с литием нагреется сильнее. Уравнение реакции одинаково для обоих процессов:



поэтому количества вещества (а значит, и объемы) выделившегося водорода будут различаться в те же 3,3 раза.

Для натрия металлические свойства более характерны, чем для лития. Однако литий стоит левее натрия в электрохимическом ряду металлов. Кажущееся противоречие объясняется тем, что электрохимический ряд металлов составлен для водных растворов, а катион лития значительно эффективнее гидратируется (выше теплота гидратации) вследствие малого радиуса.

111. (2.1.1)

Предположим, что вместо трех *p*-орбиталей на энергетических уровнях атомов существовало бы только две, а вместо пяти *d*-орбиталей — только три. Как в этом случае выглядели бы первые четыре периода Периодической системы, если бы порядок заполнения орбиталей электронами не изменился? Запишите электронные формулы элементов № 1, 4, 8, 10, 14 настоящей и гипотетической Периодической системы. Наличие каких свойств (характерные степени окисления, формулы простых веществ) следует ожидать у этих элементов в каждой системе?

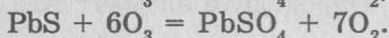
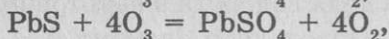
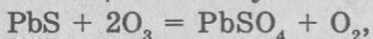
Решение

Первый период гипотетической системы элементов состоит из двух элементов, второй и третий — из шести, а четвертый — из двенадцати. Максимальная валентность для *sp*-элементов гипотетической системы составляет III, а для *d*-элементов — VI.

Настоящие элементы	Гипотетические элементы
H: $1s^1$ Неметалл. С.о. +1 и -1, простое вещество H_2	{1}: $1s^1$ То же
Be: $1s^2 2s^2$ Металл. С.о. +2, простое вещество — металл	{4}: $1s^2 2s^2$ Проявляет переходные свойства. С.о. +2 и -4, простое вещество — металл
O: $1s^2 s^2 2p^6$ Неметалл. С.о. -2 и +1, +2 простое вещество O_2	{8}: $1s^2 s^2 2p^4$ Благородный газ. С.о.О одноатомные молекулы
Ne: $1s^2 s^2 2p^6$ Благородный газ. С.о., одноатомные молекулы	{10}: $1s^2 s^2 2p^4 3s^2$ Металл. С.о. +2, простое вещество — металл
Si: $1s^2 s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Неметалл. С.о. +4, -4; простое вещество — ковалентный кристалл	{14}: $1s^2 s^2 2p^4 3s^2 3p^4$ Благородный газ. С.о.О, одноатомные молекулы

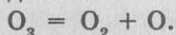
112. (2.1.2)

Какое из уравнений реально описывает окисление сульфида свинца и почему?



Решение

Одной из стадий механизма реакции является окислительный распад озона:



Атомарный кислород расходуется на окисление, а молекулярный выделяется в свободном виде. Поскольку на одну формульную единицу PbS израсходовано четыре атома кислорода, должны выделиться четыре молекулы кислорода, то есть правильно второе уравнение.

113. (1.1.4, 2.1.2)

Для определения количественного состава одного из газообразных оксидов азота его пропустили через

трубку с раскаленной медью. Масса трубки увеличилась на 3,84 г, а объем образовавшегося в реакции азота в пересчете на н. у. составил 1,34 л. Определите формулу оксида, запишите уравнение реакции. Сколько электронов в молекуле оксида? Будет ли такая молекула устойчива?

Решение

Прирост массы трубки происходит за счет атомов кислорода, причем образуется оксид меди (II).

$$n(\text{O}) = \frac{3,84 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,24 \text{ моль}.$$

$$n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) = 2 \cdot \frac{1,34 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,12 \text{ моль}.$$

$$n(\text{N}) : n(\text{O}) = 1 : 2, \text{ формула оксида — NO}_2.$$



Молекула оксида азота (IV) содержит $7 + 2 \cdot 8 = 23$ электрона. Число электронов нечетное. Такие частицы называются свободными радикалами и, за редкими исключениями, неустойчивы. В действительности NO_2 склонен димеризоваться, хотя энергия связи в молекуле димера невелика: $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$.

114. (2.1.6)

Массовая доля водорода в некотором гидриде AH_n составляет 12,5 %. Определите элемент А.

Решение

Составим пропорцию:

$$1 \text{ г водорода соединен с } x \text{ г элемента А,}$$

$$12,5 \text{ г } \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \text{с } 87,5 \text{ г } \quad \gg,$$

откуда $x = 7 \text{ г}$.

Перебирая значения валентности элемента А от 1 до 6, находим два решения: литий и кремний.

Следовательно, формулы гидридов — LiH , SiH_4 .

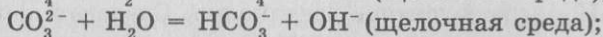
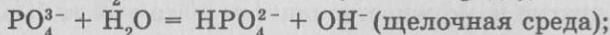
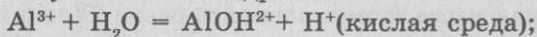
2.3. Задачи областных олимпиад ЮНЫХ ХИМИКОВ

115. (2.1.4, 2.1.5)

Лучше или хуже, чем в чистой воде, будет растворяться углекислый газ в растворах нитрата алюминия, ортофосфата калия, нитрата калия, карбоната калия? Ответ объясните, приведите необходимые уравнения реакций.

Решение

Растворимость углекислого газа зависит от кислотности среды: в щелочной среде он растворим лучше, а в кислой — хуже, чем в нейтральной. В растворах перечисленных веществ кислотность среды обуславливает гидролиз:



в растворе KNO_3 гидролиз отсутствует (среда нейтральная).

Растворение углекислого газа: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$.

116. (1991, 1.1.3)

Двойная соль, имеющая в своем составе только однозарядные катионы и являющаяся четырехводным гидрофосфатом, содержит 6,22 % водорода и 61,24 % кислорода по массе.

Определите формулу соли.

Решение

Соотношение атомов водорода и кислорода в соли:

$$x : y = \frac{6,22}{1} : \frac{61,2}{16} \approx 13 : 8.$$

Если формула соли $\text{ZZ}'\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, то $13 - 1 - 8 = 4$ атома водорода должно быть в катионе. Это соль аммония $\text{NH}_4\text{Z}'\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$$M_{\text{соли}} = 186 + A_z; \frac{13 \cdot 100}{186 + A_z} = 6,22; A_z = 23 \text{ (натрий)}.$$

Формула соли: $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

117. (1997, 1.1.4)

При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Что это за вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора?

Решение

Если на аноде выделился водород, то в составе вещества он был в виде H^- : $2\text{H}^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2$. Следовательно, вещество — это гидрид.

11,2 л водорода имеют массу 1 г, тогда на другой элемент приходится 7 г. В этом случае молярная масса атомов элемента составляет 7 n (n — количество атомов водорода в молекуле). При $n = 1$ атомная масса атомов элемента равна 7 (литий). Рассматриваем другие возможности: при $n = 4$ это может быть кремний Si. Но SiH_4 — ковалентное соединение. Следовательно, проводили электролиз гидрида лития LiH. В водном растворе электролиз невозможен из-за полного разложения в воде: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$.

118. (1993, 1.1.4)

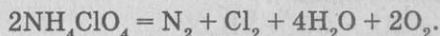
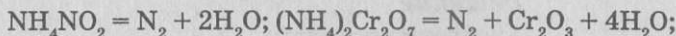
На две одинаковые навески неизвестной соли подействовали щелочью и серной кислотой, а третью прокалили. Во всех случаях выделяются газообразные вещества.

- 1) Установите состав соли, если известно, что соотношение масс газа А (продукт первой реакции) к массе газа Б (продукт третьей реакции) равно 0,607 : 1.
- 2) Рассчитайте массу навески соли, если известно, что во втором случае образуется 1,14 г газа.
- 3) Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

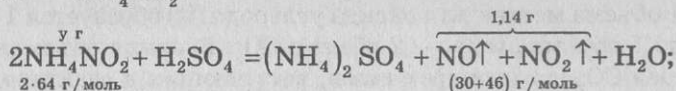
Решение

1—3) Неизвестная соль — соль аммония, газ, выделяющийся при действии щелочи, — аммиак. Молярная масса газа, который выделяется при прокаливании: $0,607 : 1 = 17 : x$, $x = 28$ г/моль (соответствует азоту).

Соль может быть NH_4NO_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; NH_4ClO_4 .



Но только в первом случае $m_{\text{NH}_3} : m_{\text{N}_2} = 0,607 : 1$, т. е. неизвестная соль — NH_4NO_2 .



$$y = \frac{2 \cdot 64 \cdot 1,14}{30 + 46} = 1,92 \text{ г.}$$

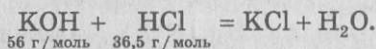
119. (1985, 1.1.4)

При сливании равных масс (по 200 г) 4%-х растворов гидроксида калия и соляной кислоты выделилось 8,14 кДж тепла.

Определите тепловой эффект реакции и запишите соответствующее термохимическое уравнение.

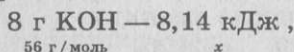
Решение

Массы гидроксида калия и хлороводорода в растворах по $0,04 \cdot 200 = 8$ г каждого.



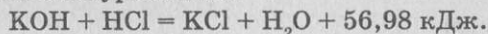
Кислота находится в избытке.

Тепловой эффект реакции:



$$x = \frac{56 \cdot 8,14}{8} = 56,98 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимическое уравнение:



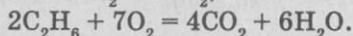
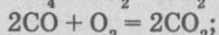
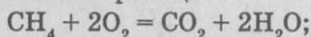
120. (1985, 1.1.4)

При сжигании 8,96 л смеси метана CH_4 , этана C_2H_6 и оксида углерода (II) получено 13,44 л углекислого газа (н. у.).

Каково содержание этана в смеси в объемных процентах?

Решение

Уравнения реакций:



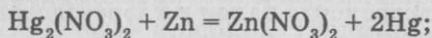
Из 1 объема метана или оксида углерода (II) образуется 1 объем CO_2 , а из 1 объема этана — 2 объема CO_2 . Разница объемов образующегося CO_2 и смеси трех газов, вступающих в реакцию, обусловлена третьей реакцией и равна объему C_2H_6 . Значит, объем $V(\text{C}_2\text{H}_6) = 13,44 - 8,96 = 4,48$ (л). Объемная доля этана в смеси

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{4,48}{8,96} \cdot 100 = 50 \, \%.$$

121. (1994, 1.1.4)

К раствору нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ массой 264 г с массовой долей 20 % добавили цинковые опилки. Через некоторое время концентрация нитрата ртути (I) в растворе составила 6 %.

Рассчитайте массу выделившейся ртути.

Решение

$$m_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = 264 \cdot 0,2 = 52,8 \text{ (г)}.$$

В реакцию вступило a г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, выделилось ртути $\frac{a \cdot 2 \cdot 201}{526}$ г, образовалось $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\frac{a \cdot 189}{526}$ г.

Масса раствора после реакции:

$$264 - \frac{a \cdot 189}{526} - \frac{a \cdot 2 \cdot 201}{526} - a = 264 - 1,4a \text{ (г)}.$$

Масса $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $(52,8 - a)$. Тогда $\frac{52,8 - a}{264 - 1,4a} = 0,06$, откуда $a = 40,3$ (г).

$$\text{Масса ртути: } \frac{40,3 \cdot 2 \cdot 201}{526} = 30,8 \text{ (г).}$$

122. (1991, 1.1.4)

В каком случае выделится больше теплоты: при сгорании 1 кг смеси метана CH_4 с кислородом или 1 кг смеси этана C_2H_6 с кислородом?

Смеси содержат вещества в стехиометрических отношениях. Теплоты сгорания метана и этана равны соответственно 890 и 1559 кДж/моль.

Решение

При сжигании 1 моль CH_4 , т. е. при реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($16 + 2 \cdot 32 = 80$ г веществ) выделилось 890 кДж теплоты, а при сжигании 1000 г веществ — x кДж. $x = 11\,125$ кДж.

Аналогично при реакции $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ выделилось 1559 кДж теплоты при сжигании 1 моль C_2H_6 , или $30 + 3,5 \cdot 32 = 142$ (г) веществ, а при сжигании 1000 г — x кДж. $x = 10\,980$ кДж. Таким образом, больше тепла выделяется при сжигании смеси метана с кислородом.

123. (1995, 2.1.4)

Синтез фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ провели в сосуде объемом 10 л при 600 К. Равновесная смесь газов содержит 56 г CO, 71 г Cl_2 и 198 г COCl_2 .

Вычислите исходные концентрации (моль/л) CO и Cl_2 . Рассчитайте константу равновесия K_c .

Определите общее давление в сосуде и парциальные давления компонентов в состоянии равновесия.

Вычислите выход COCl_2 в объемных процентах.

Решение

Равновесные концентрации равны:

$$\begin{array}{ccccc} \text{CO} & + & \text{Cl}_2 & \rightarrow & \text{COCl}_2 \\ 0,2 & & 0,1 & & 0,2 \end{array}$$

$$K_c = \frac{0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 10 \text{ (л/моль)}.$$

Исходные концентрации: $c_{\text{CO}}^0 = 0,4$ моль/л; $c_{\text{Cl}_2}^0 = 0,3$ моль/л.

Общее давление: 249,4 кПа. Парциальные давления: $P_{\text{CO}} = P_{\text{COCl}_2} = 99,76$ кПа; $P_{\text{Cl}_2} = 49,68$ кПа.

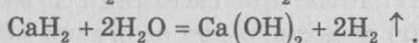
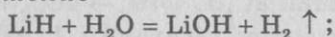
Выход COCl_2 составляет 66,67 %.

124. (1996, 1.1.4)

Твердые гидриды лития и кальция реагируют с водой с образованием газообразного водорода и соответствующих гидроксидов. Образец, содержащий 0,850 г смеси гидридов лития и кальция, при реакции с водой образует 1,200 л водорода при н. у.

Каково относительное содержание гидрида лития в исходной смеси?

Решение



Обозначим массу гидрида лития x , тогда масса гидрида кальция — $(0,850 - x)$.

1,200 л H_2 при н. у. — это $\frac{1,200}{22,4} = 0,0535$ моль. Тогда

$\frac{x \text{ г}}{7,945 \text{ г/моль}} + \frac{2 \cdot (0,850 - x) \text{ г}}{42,096 \text{ г/моль}} = 0,0535$ моль. Отсюда масса гидрида лития $x = 0,168$ г, а гидрида кальция — $0,850 - 0,168 = 0,682$ г.

Массовая доля: $\omega_{\text{LiH}} = \frac{0,168}{0,850} \cdot 100 = 19,76 \%$.

Молярное содержание: $\frac{\frac{0,168}{7,949} + \frac{0,682}{42,096}}{\frac{0,168}{7,949} + \frac{0,682}{42,096}} \cdot 100 = 56,61$ моляр-

ных процентов.

125. (1993, 1.1.3)

В ампуле содержится 12,93 мг радиоактивного изотопа, который излучает альфа-частицы. В вакуумированной ампуле через несколько суток установилось

давление 0,665 атм и осталось 10,70 мг остатка. Вычислите постоянную Авогадро, если масса альфа-частицы $6,644 \cdot 10^{-24}$ г, объем ампулы 20 см³, температура 25 °С.

Решение

Образуется гелий, объем которого при н. у. составляет:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{0,655 \text{ атм} \cdot 20 \text{ мл} \cdot 273 \text{ К}}{1 \text{ атм} \cdot 298 \text{ К}} = 12,184 \text{ мл}.$$

Молярная масса гелия

$$\frac{22400 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1} (12,93 - 10,70) \cdot 10^{-3} \text{ г}}{12,184 \text{ мл}} = 4,10 \text{ г/моль}.$$

Постоянная Авогадро

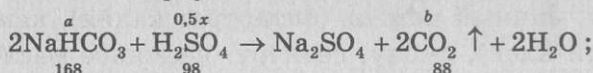
$$N_A = \frac{4,10 \text{ г/моль}}{6,644 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 6,15 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

126. (1990, 1.1.4, 1.1.5)

Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 50 % ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) необходимо прибавить к раствору гидрокарбоната натрия массой 200 г с массовой долей 9 %, чтобы снизить ее до 5 %?

Решение

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе — 0,5 x.



$$a = \frac{168 \cdot 0,5x}{98} = 0,86x; \quad b = \frac{88 \cdot 0,5x}{98} = 0,45x.$$

В растворе было $200 \cdot 0,09 = 18 \text{ г NaHCO}_3$. После реакции в нем осталось $(18 - a) = (18 - 0,86x) \text{ NaHCO}_3$, масса раствора после реакции:

$$\begin{aligned} 200 + x - 0,45x &= 200 + 0,55x, \\ \frac{(18 - 0,86x) \cdot 100}{200 + 0,55x} &= 5 \%, \quad x = 9 \text{ г}. \quad V = 9 : 1,40 = 6,4 \text{ (мл)}. \end{aligned}$$

127. (1984, 1.1.5)

При охлаждении насыщенного при 37 °С раствора карбоната натрия до 3 °С выделилось 100 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Какую массу кристаллогидрата взяли для перекристаллизации, если при 37 °С массовая доля насыщенного раствора карбоната натрия равна 33 %, а при 3 °С — 7 %?

Решение

Алгебраический способ решения:

в x г кристаллогидрата содержится $\frac{106}{286} \cdot x = 0,371 \cdot x$ г Na_2CO_3 .

Масса исходного раствора $\frac{0,371 \cdot x \cdot 100}{33} = 1,125 \cdot x$ г. После кристаллизации масса раствора $(1,125x - 100)$ г. В этом растворе Na_2CO_3 составляет 7 % от массы полученного раствора:

$$\frac{(0,371 \cdot x - 37,1) \cdot 100}{1,125 \cdot x - 100} = 7. \text{ Отсюда } x = 103 \text{ г.}$$

2.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад

128. (Ужгород-99, 1.1.1)

«Приготовляй «греческий огонь» таким способом: серу, винный камень (битартрат калия), камедь (растительный клей), смолу, селитру, нефтяное масло (нефть) и обыкновенное масло (оливковое) смешать, выдержать некоторое время. Потом смесь вскипятить, опустить в нее паклю и зажечь...» (из книги Марка Грека «Об огнях для опасения врагов»).

- 1) Изложите свои суждения о механизме действия «греческого огня».
- 2) Укажите назначение каждого компонента смеси в процессе горения.

Решение

Полный состав «греческого огня» и механизм его действия до конца не известны. В какой-то степени его действие напоминает действие современного напалма. «Греческий огонь» из-

вестными в то время способами потушить практически было невозможно.

В состав смеси входят следующие группы веществ: горючие компоненты; связывающие вещества, которые обуславливали высокую вязкость даже при высоких температурах; вещества с высокими адгезионными свойствами; вещества — поставщики кислорода (в условиях отсутствия воздуха); вещества — катализаторы общего действия.

129. (Львов-96, 1.1.1)

В «Руководстве по открытию ядов» (Ф. Отто, 1867 г.) говорится, что в преступных целях часто используют белый мышьяк — белого цвета вещество без запаха и вкуса. Если во время судебной экспертизы находят крупинки вещества, похожего на белый мышьяк, то для подтверждения этого выполняют несколько опытов:

1. Помещают крупинку в стеклянную трубку, рядом — кусочек угля, запаивают трубку с обоих концов и нагревают конец с крупинкой. Наблюдают в холодной части трубки образование черного блестящего налета.

2. К подогретому водному раствору крупинки прибавляют несколько капель нитрата серебра и по каплям — водный раствор аммиака. Наблюдают образование желтого осадка.

3. Крупинку растворяют в избытке соляной кислоты и прибавляют раствор сульфида натрия, выпадает желтый осадок.

4. Крупинку нагревают с азотной кислотой, отгоняют избыток последней, прибавляют раствор нитрата серебра, несколько капель водного раствора аммиака, наблюдают осадок ... цвета.

5. Опыт проводят так же, как в опыте 4, но вместо раствора нитрата серебра прибавляют растворы сульфата магния и хлорида аммония. Наблюдают ...

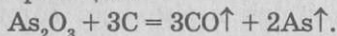
Приведите формулу белого мышьяка. Заполните пропуски в тексте. Составьте уравнения описанных реакций, указав, какую роль играет каждый реактив.

Решение

Данная задача интересна тем, что она имеет полностью качественный характер, то есть решение может быть основано лишь на логических рассуждениях, но не на расчетах.

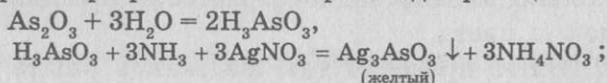
Если учащийся не знает, что белым мышьяком называли оксид мышьяка (III), то найти формулу этого соединения он может, проанализировав условие задачи. Во-первых, следует учесть, что для мышьяка в его соединениях характерны степени окисления -3 , $+3$ и $+5$. Во-вторых, взаимодействие белого мышьяка с углем подсказывает, что это вещество — окислитель, то есть степень окисления -3 у мышьяка невозможна; реакция белого мышьяка с окислителем — азотной кислотой — признак того, что степень окисления не равна $+5$. Следовательно, степень окисления мышьяка в исследуемом соединении $+3$. Далее, учитывая, что белый мышьяк бесцветен, а его водный раствор дает при взаимодействии с раствором сульфида натрия осадок, приходится исключить возможность того, что белый мышьяк — сульфид мышьяка. Взаимодействие раствора белого мышьяка с раствором нитрата серебра приводит к заключению, что в водном растворе белого мышьяка находилась мышьяковистая кислота, а белый мышьяк — или ангидрид этой кислоты, оксид мышьяка (III) As_2O_3 , или сама эта кислота H_3AsO_3 . Зная, что мышьяковистая кислота существует только в растворах, делаем вывод: белый мышьяк — это оксид мышьяка (III).

Установив формулу белого мышьяка, легко записать уравнения описанных реакций:



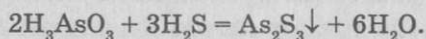
При охлаждении пары мышьяка конденсируются и наблюдается образование твердого черного налета на стенках пробирки (реакция «мышьякового зеркала»).

При растворении белого мышьяка и последующем добавлении растворов нитрата серебра и аммиака происходят реакции:



ионы Ag^+ — осадитель для арсенит-ионов AsO_3^{3-} , аммиак регулирует pH раствора.

При действии сульфида натрия и соляной кислоты происходит реакция:

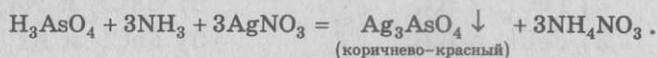


Сульфид мышьяка (III) — один из немногих нерастворимых в сильноокислой среде, соляная кислота добавляется для подкисления раствора.

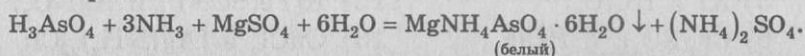
Азотная кислота выполняет роль окислителя:



При действии растворов нитрата серебра и аммиака образуется осадок арсената серебра:



В последнем опыте описана характерная качественная реакция на арсенат-ион:



Роль хлорида аммония состоит в создании буферного раствора с pH достаточно низким, чтобы избежать образования осадка гидроксида магния.

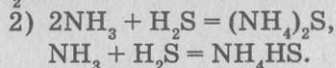
130. (Чернигов-94, 1.1.1, 2.1.5)

Два газа, плотности которых отличаются в два раза, реагируют в водном растворе с образованием веществ, которые не удается выделить из этого раствора.

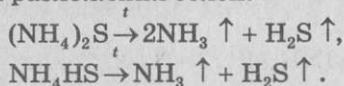
- 1) Что это за газы?
- 2) Как они реагируют друг с другом?
- 3) Почему продукты реакции не удается выделить из полученного раствора?

Решение

1) Можно предположить, что один из газов обладает кислотными, а другой — основными свойствами, и при взаимодействии в водном растворе они образуют термически нестойкую соль. Перебирая неорганические газообразные вещества, приходим к выводу, что условиям задачи соответствуют аммиак и сероводород: NH_3 и H_2S .



3) При упаривании водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_4HS происходят реакции разложения солей:



131. (Ужгород-99, 1.1.1, 2.1.5)

Какие из приведенных пар веществ не могут одновременно находиться в водном растворе? Ответ подтвердите необходимыми уравнениями реакций.

- | | |
|--|---|
| 1) AgNO_3 и NaCl ; | 8) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и NH_3 ; |
| 2) FeCl_3 и KI ; | 9) SnCl_4 и Na_2CO_3 ; |
| 3) FeCl_2 и KBr ; | 10) FeCl_3 и KCl ; |
| 4) H_2S и I_2 ; | 11) FeCl_3 и KF ; |
| 5) KI и HClO_3 ; | 12) $\text{K}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ и AgNO_3 ; |
| 6) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и HCl ; | 13) CuCl_2 и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; |
| 7) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaHCO_3 ; | 14) KHSO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. |

Решение

- 1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$;
- 2) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$;
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} \downarrow + 2\text{HI}$;
- 5) $\text{I}^- + \text{HClO}_3 = \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;
- 7) $\text{Cr}^{3+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$ (полный гидролиз);
- 8) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_4^+ + \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$;
- 9) $\text{SnCl}_4 + 4\text{CO}_3^{2-} + (2+x)\text{H}_2\text{O} = x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2 + 4\text{Cl}^- + 4\text{HCO}_3^-$;
- 11) $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = \text{FeF}_6^{3-}$;
- 12) при добавлении AgNO_3 комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ разрушается:

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_3] + \text{SCN}^-$$

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_3] = [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ + \text{SCN}^-$$

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+ = \text{FeSCN}^+ + \text{SCN}^-$$

$$\text{FeSCN}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$$

$$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$$

$$\text{AgSCN} + \text{SCN}^- = [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$$
- 13) образуются осадок AgCl и аммиачные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$:

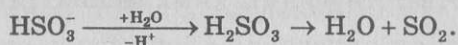
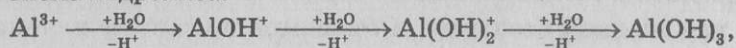
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$$

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$$

$$\text{Cu}^{2+} + i\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}, i = 1, 2, 3 \text{ или } 4;$$

14) $\text{Al}^{3+} + \text{HSO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{SO}_2 + 2\text{H}^+$ (полный гидролиз).

Схема гидролиза:



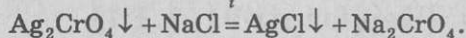
132. (Запорожье-97, 2.1.3, 2.1.5)

Известны ли вам случаи реакций в водном растворе между двумя солями, одна из которых является труднорастворимой? Если да, то приведите по одному примеру принципиально различных превращений, объясните, почему они происходят, напишите химические уравнения.

Решение

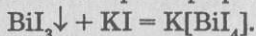
1. Реакция обмена, в которой происходит превращение малорастворимой соли в еще менее растворимую:

$\text{CaSO}_4 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ — аналитический метод перевода сульфата кальция в карбонат.

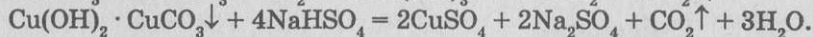
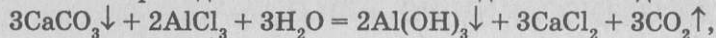


2. Реакция комплексообразования, продуктом которой является растворимое комплексное соединение:

$\text{AgBr} \downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$ — фиксирование в черно-белой фотографии.



3. Растворимая соль либо кислая, либо гидролизует с образованием кислоты, которая и реагирует с нерастворимой. Реакции такого типа проходят лишь частично и довольно медленно:

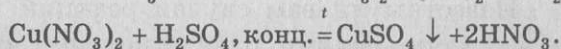
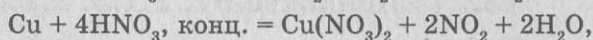
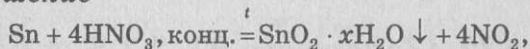


133. (Тернополь-90, 1.1.1)

При обработке олова концентрированной азотной кислотой при нагревании образуется белый осадок.

При растворении меди в концентрированной азотной кислоте и последующем упаривании с концентрированной серной кислотой также выпадает белый осадок, причем жидкость над осадком бесцветна. Объясните описанные явления. Приведите примеры соответствующих химических реакций.

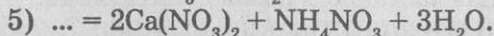
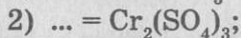
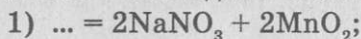
Решение



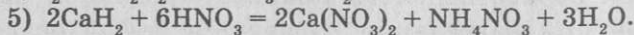
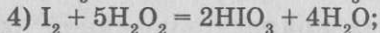
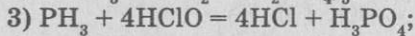
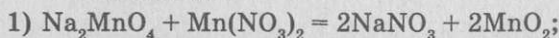
При обработке олова концентрированной азотной кислотой образуется нерастворимая оловянная кислота. При растворении меди в концентрированной азотной кислоте образуется нитрат меди (II), который при упаривании с концентрированной серной кислотой переходит в сульфат меди (II), плохо растворимый в концентрированной серной кислоте. Синюю окраску имеют только гидратированные ионы меди (II), поэтому раствор над сульфатом меди в концентрированной серной кислоте бесцветен.

134. (Черновцы-91, 1.1.1)

Запишите левые части уравнений окислительно-восстановительных реакций по известным правым частям, не меняя в последних стехиометрические коэффициенты:



Решение



135. (Запорожье-97, 1.1.1, 1.1.3, 1.1.4)

В химической лаборатории (20 °С, 760 мм рт. ст.) приготовили на свежеперегнанной дистиллированной воде 100 мл 0,200 моль/л раствора нитрита натрия и оставили в закрытой пол-литровой колбе. Через некоторое время было обнаружено изменение концентрации раствора.

- 1) Какое именно изменение произошло, в чем его причина?
- 2) Возможна ли стабилизация состава раствора со временем? Если да, то рассчитайте состав остатка после выпаривания такого раствора досуха.

Решение

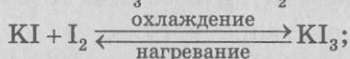
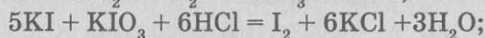
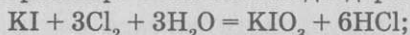
1—2) В колбе над раствором находилось 500 мл – 100 мл = 400 мл воздуха. Этот воздух содержит 400 мл · 0,21 = 84 мл кислорода, что в пересчете на н. у. составляет $\frac{84 \text{ мл} \cdot 273 \text{ К}}{293 \text{ К}} = 78,3 \text{ мл}$, или $3,49 \cdot 10^{-3}$ моль. Нитрит в растворе медленно окисляется кислородом воздуха: $2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3$. Стабилизация состава произойдет, когда израсходуется один из реагентов. $n(\text{NaNO}_2) = 0,100 \text{ л} \cdot 0,200 \text{ моль/л} = 0,0200 \text{ моль}$, $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{O}_2) = 57 > 2$, значит, кислород в недостатке. Окончательный состав раствора: $n(\text{NaNO}_3) = 2 \cdot n(\text{O}_2) = 6,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$, $n(\text{NaNO}_2) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль} - 6,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$. Таким будет состав остатка после осторожного выпаривания раствора.

136. (Тернополь-90, 1.1.1)

К бесцветному водному раствору вещества А при слабом нагревании прилили бесцветный раствор вещества В. Полученный бесцветный раствор С имеет кислую среду и при дальнейшем приливании раствора В приобретает коричневую окраску, образуя раствор D. Если к раствору С прибавлять на холоде раствор В в избытке, коричневая окраска ослабевает, усиливаясь при нагревании. Попытка упарить раствор D приводит к образованию окрашенных паров. Все упомянутые растворы дают осадок с раствором нитрата серебра. О каких веществах и процессах идет речь?

Решение

Ключ к решению — окрашенные пары при упаривании раствора *D* и осадки с AgNO_3 всех растворов. Речь идет о соединениях галогенов. Окраску придает йод. Из двух бесцветных растворов *B* и *C* один содержит йодид калия, а другой — окислитель. Поскольку раствор *B* — это раствор вещества *B*, а раствор *C* — кислый, то *B* — это KI , а *C* — окислитель. Поскольку *C* получают из *B*, значит, в растворе *C* имеется йодсодержащий окислитель.



Вещество *A* — Cl_2 ; *B* — KI ; *C* — KIO_3 ; *D* — I_2 .

137. (Одесса-92, 1.1.1, 2.1.1)

При смешивании водных растворов вещества *A*, образованного ионами, которые изоэлектронны атому аргона, и вещества *B*, главного компонента калийных удобрений, образовался осадок вещества *B*, которое разлагается только при 1000°C .

- 1) Назовите вещества *A*, *B* и *C*.
- 2) Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

1) Изоэлектронны атому Ar следующие ионы: S^{2-} , Cl^- , K^+ и Ca^{2+} . Главные компоненты калийного удобрения: KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , K_2CO_3 .

Вещество *A* — CaCl_2 ; *B* — K_2SO_4 ; *C* — CaSO_4 .

2) $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4$, разлагается при 1000°C .

138. (Одесса-92, 1.1.1, 1.1.4, 2.1.2)

Слабая неорганическая кислота имеет следующий состав: азот — 45,16, кислород — 51,61 и водород — 3,23 %.

- 1) Установите молекулярную формулу кислоты.

- 2) Изобразите структурную формулу кислоты и ее изомера.
- 3) Укажите основность кислоты, запишите уравнение диссоциации.
- 4) Запишите уравнение термического разложения кислоты.

Решение

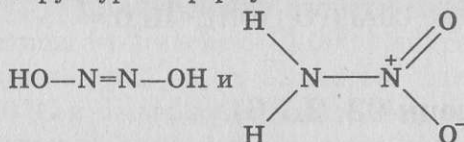
1) Определение формулы кислоты $H_aN_bO_c$:

$$a : b : c = \frac{3,23}{1} : \frac{45,16}{14} : \frac{51,61}{16} = 3,23 : 3,22 : 3,22 = 1 : 1 : 1.$$

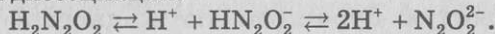
$H_2N_2O_2$ — азотноватистая кислота, может существовать в *цис*- и *транс*-формах, слабая двухосновная кислота;

H_2NNO_2 — нитрамид.

2) Структурные формулы:



3) Уравнения диссоциации:



4) $H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O.$

139. (Херсон-88, 1.1.4)

Массовые доли элементов в минерале бирюзе составляют соответственно: водород — 1,97 %, фосфор — 15,23 %, медь — 7,86 %. В состав минерала входят также алюминий и кислород.

- 1) Выведите простейшую формулу минерала. Запишите ее в виде набора оксидов.
- 2) Запишите истинную формулу соли, учитывая, что она относится к ортофосфатам.

Решение

1) Сумма массовых долей алюминия и кислорода в минерале:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Al}) + \omega(\text{O}) &= 100 - \omega(\text{H}) - \omega(\text{P}) - \omega(\text{Cu}) = \\ &= 100 - 1,97 - 15,23 - 7,86 = 74,94 \%. \end{aligned}$$

Обозначим массовую долю алюминия x . Тогда соотношение атомов элементов в бирюзе:

$$\text{H} : \text{P} : \text{Cu} : \text{Al} : \text{O} = \frac{1,97}{1} : \frac{15,23}{31} : \frac{7,86}{64} : \frac{x}{27} : \frac{74,94 - x}{16}.$$

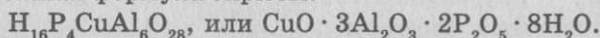
В то же время бирюза электронейтральна. Учитывая, что степени окисления водорода, фосфора, меди и алюминия положительны (+1, +5, +2 и +3 соответственно), а степень окисления кислорода равна -2, можно записать:

$$\frac{1,97}{1} \cdot 1 + \frac{15,23}{31} \cdot 5 + \frac{7,86}{64} \cdot 2 + \frac{x}{27} \cdot 3 = \frac{74,94 - x}{16} \cdot 2.$$

Решая это уравнение, находим $x = 19,90\%$.

Тогда $\text{H} : \text{P} : \text{Cu} : \text{Al} : \text{O} = 1,97 : 0,49 : 0,123 : 0,74 : 3,44 = 16 : 4 : 1 : 6 : 28$.

Простейшая формула бирюзы:



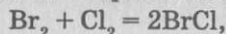
2) Истинная формула: $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

140. (Донецк-93, 2.1.6)

Свежеприготовленное вещество X представляет собой тяжелую буро-красную жидкость. 1 г вещества X взаимодействует с 0,44 г хлора с образованием 1,44 г хлорида Y. Растворение вещества Y в большом избытке воды приводит к образованию черного осадка и бледно-желтого сильнокислого раствора, из которого при упаривании выпадают кристаллы кислоты. Определите вещества X и Y, напишите уравнения происходящих реакций.

Решение

Принимая молярную массу эквивалентов $M_{\text{экв}}(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль, определим $M_{\text{экв}}(X) = 1 : \frac{0,44}{35,5} = 81$ г/моль. Эта величина близка к молярной массе эквивалентов брома. Тогда

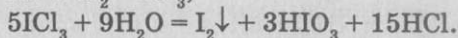
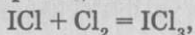


но гидролиз BrCl ($\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HBrO}$) не дает ни осадка, ни кристаллической кислоты. Значит, $M_{\text{экв}}(X)$ случайно совпала с $M_{\text{экв}}(\text{Br})$.

Нужно вспомнить, что единственной неорганической кислотой, твердой при 100°C , является йодная кислота HIO_3 (некоторой подсказкой на реакции с участием йодсодержащих соединений служит указание на образование при гидролизе Y черного осадка).

Допустив наличие йода в X и учитывая, что Y — хлорид, при гидролизе которого выделяются I_2 и HIO_3 , приходим к формуле $X = ICl$. Легко убедиться, что $M_{\text{экс}}(ICl) = \frac{1}{2}[M_{\text{экс}}(I) + M_{\text{экс}}(Cl)] = \frac{127 + 35,5}{2} = 81 \text{ г/моль}$.

Уравнения реакций:

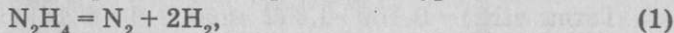


141. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4)

Для изучения свойств катализатора разложения гидразина его вместе с 10,000 г гидразина поместили в вакуумированный сосуд емкостью 2,000 л. Баллон нагрели до 300°C и выдержали до полного разложения гидразина. При этом давление в баллоне составляло 1387,38 кПа. Рассчитайте массовые доли компонентов в образовавшейся газовой смеси.

Решение

- 1) Если реакция разложения проходит по уравнению



$$n(N_2H_4) = n(N_2) = n(H_2)/2.$$

Поскольку данные эксперимента в условии задачи приведены с высокой точностью, молярные массы рассчитаем с точностью до тысячных:

$$M(N_2H_4) = 2 \cdot 14,007 + 4 \cdot 1,008 = 32,046 \text{ г/моль},$$

$$n(N_2H_4) = \frac{10,000 \text{ г}}{32,046 \text{ г/моль}} = 0,312 \text{ моль},$$

$$n(N_2) = 0,312 \text{ моль},$$

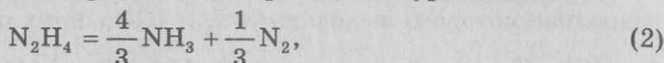
$$n(H_2) = 0,624 \text{ моль},$$

$$n_{\text{общ}} = n(N_2) + n(H_2) = 0,936 \text{ моль},$$

$$P = \frac{n_{\text{общ}}RT}{V}, \quad T = 300 + 273,15 = 573,15 \text{ К},$$

$$P = \frac{0,9360 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 573,15 \text{ К}}{0,002 \text{ м}^3} = 2230099 \text{ Па} = 2230,10 \text{ кПа}.$$

2) Если реакция разложения проходит по уравнению



$$n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,3120 \text{ моль},$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{4}{3} n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,416 \text{ моль},$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{3} n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,104 \text{ моль},$$

$$n_{\text{общ}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{H}_2) = 0,520 \text{ моль},$$

$$P = \frac{0,520 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 573,15 \text{ К}}{0,002 \text{ м}^3} =$$

$$= 1238944 \text{ Па} = 1238,9 \text{ кПа}.$$

3) Поскольку по условию задачи давление в баллоне 1387,38 кПа (2230,10 > 1387,38 > 1238,9), разложение проходит по уравнениям параллельных реакций (1) и (2).

Общее количество вещества газов после реакции

$$n_{\text{общ}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1387380 \text{ Па} \cdot 0,002 \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 573,15 \text{ К}} = 0,582 \text{ моль}.$$

Пусть из 1 моль N_2H_4 по уравнению (1) разлагается x моль, а по уравнению (2) — $(1-x)$ моль N_2H_4 . Тогда $0,582 = x \cdot 0,936 + (1-x) \times 0,520$; отсюда $x = 0,150$.

Тогда $n(\text{N}_2) = 0,150 \cdot 0,312 \text{ моль} + (1 - 0,150) \cdot 0,104 \text{ моль} = 0,135 \text{ моль},$

$$m(\text{N}_2) = 0,135 \text{ моль} \cdot 28,014 \text{ г/моль} = 3,787 \text{ г};$$

$$n(\text{H}_2) = 0,150 \cdot 0,624 \text{ моль} = 0,094 \text{ моль},$$

$$m(\text{H}_2) = 0,094 \text{ моль} \cdot 2,016 \text{ г/моль} = 0,189 \text{ г}.$$

$$m(\text{NH}_3) = 10,000 - 3,787 - 0,189 = 6,024 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{N}_2) = 37,87 \%, \quad \omega(\text{H}_2) = 1,89 \%, \quad \omega(\text{NH}_3) = 60,24 \%.$$

142. (Ужгород-89, 1.1.1, 1.1.3)

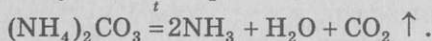
Смесь двух неорганических солей разложилась при нагревании без остатка. Выделившийся при этом газ пропустили через склянку с концентрированной серной кислотой для удаления паров воды. Полученный газ имел объем 11,2 л и плотность по водороду 22. Если некоторое количество этого газа пропустить через трубку с твердой

щелочью, то его объем уменьшается вдвое, а плотность не изменяется. При пропускании этого газа через трубку с раскаленной медной стружкой объем газа не изменяется, а плотность уменьшается. При прохождении того же газа через трубку с нагретым древесным углем его объем увеличивается, а плотность уменьшается. Определите качественный и количественный состав исходной смеси. Поясните описанные превращения и найдите ошибку в проведении эксперимента. Все объемы и плотности приведены к нормальным условиям.

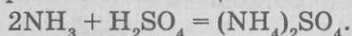
Решение

Из неорганических солей при нагревании без остатка разлагаются соли аммония. Если при поглощении щелочью половины газа его плотность не меняется, то выделившийся газ — смесь нескольких газов с равными молекулярными массами, которые равны $22 \cdot 2 = 44$ а.е.м. Такой газ, поглощаемый щелочью, — CO_2 . Газ, реагирующий с медью, — оксид азота (I), что подтверждается постоянством объема. Таким образом, газовая смесь состоит из эквимольных количеств CO_2 и N_2O .

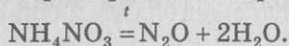
CO_2 можно получить из карбоната аммония:



Ошибка эксперимента — использование серной кислоты при осушении — привела к поглощению аммиака:

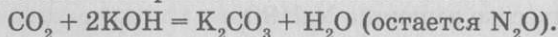


N_2O выделяется при термическом разложении нитрата аммония:

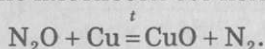


Итак, исходная смесь содержит по 0,25 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4NO_3 .

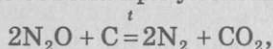
Уменьшение объема при постоянной плотности:



Уменьшение плотности без изменения объема:



Увеличение объема при уменьшении плотности:



возможно также: $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} 2\text{CO}.$

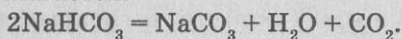
143. (Херсон-88, 1.1.4, 1.1.5)

Водный раствор массой 100 г с массовой долей в нем питьевой соды 8,4 % (при 20 °С) кипятили несколько часов. Массовая доля соли в растворе после кипячения стала равной 8,0 % (100 °С). После охлаждения этого раствора до 0 °С из него выпало 2,80 г кристаллов, из которых при действии избытка кислоты выделилось 0,22 л (н. у.) газа.

- 1) Раствор какой соли образовался после кипячения?
- 2) Определите формулу вещества, выпавшего в осадок при 0 °С.
- 3) Рассчитайте массовую долю соли в растворе при 0 °С.

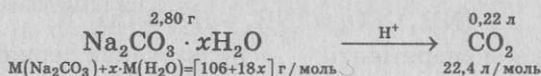
Решение

1) Питьевая сода — гидрокарбонат натрия NaHCO_3 — при нагревании разлагается:



Образуется раствор Na_2CO_3 .

2) При охлаждении раствора Na_2CO_3 в осадок выпадает кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Взаимодействуя с HCl , последний выделяет CO_2 :



Из стехиометрического соотношения

$$\frac{2,80 \text{ г}}{[106 + 18x] \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{0,22 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}}$$

находим $x = 10$.

Формула кристаллогидрата: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

3) В исходном растворе находилось $m(\text{NaHCO}_3) = 8,4 \text{ г}$ и $m(\text{H}_2\text{O}) = 91,6 \text{ г}$.

Количество вещества NaHCO_3

$$n(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{8,4 \text{ г}}{84 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,1 \text{ моль}.$$

При разложении NaHCO_3 образовалось 0,05 моль (5,30 г)

Na_2CO_3 . Поскольку массовая доля $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{раствор})}$, после кипячения масса раствора:

$$m(\text{раствор}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5,30 \text{ г}}{0,08} = 66,25 \text{ г}.$$

После охлаждения этого раствора его масса уменьшилась на 2,80 г и составляла $m'(\text{раствор}) = 63,45 \text{ г}$.

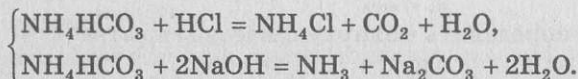
Количество вещества $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выпавшего в осадок,
$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,80 \text{ г}}{[106 + 18 \cdot 10] \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 9,79 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$
 Следовательно, в растворе осталось $n'(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 - 9,79 \cdot 10^{-3} = 4,02 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ (4,26 г). Массовая доля Na_2CO_3 в охлажденном растворе $\omega'(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{4,26 \text{ г}}{63,45 \text{ г}} = 0,067$ (6,7 %).

144. (Тернополь-90, 1.1.1, 1.1.4)

При растворении вещества X в избытке раствора кислоты выделилось 11,2 л газа A . При растворении такого же количества вещества X в избытке раствора щелочи образовалось 11,2 л газа B . Плотности газов A и B различаются в 2,59 раза. Определите вещество X и рассчитайте его массу. Объемы газов приведены к н. у.

Решение

Предположим, что при растворении вещества X в растворе щелочи выделился аммиак NH_3 (газ B). Если газ A тяжелее газа B , молярная масса газа A равна
$$\frac{17 \text{ г/моль}}{2,59} = 6,69 \text{ г/моль}$$
 (такого газа нет). Если газ B тяжелее газа A , то молярная масса газа A равна $17 \text{ г/моль} \cdot 2,59 = 44 \text{ г/моль}$, это углекислый газ CO_2 . Так как объемы выделившихся газов одинаковы, то исходное вещество X — гидрокарбонат аммония.



Расчет массы гидрокарбоната аммония:

$$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \cdot 79 \text{ г/моль} = 39,5 \text{ г}.$$

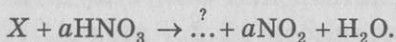
145. (Ужгород-99, 1.1.4)

При растворении в избытке азотной кислоты при 90°C 0,775 г простого вещества X масса исходного раствора уменьшилась на 5,75 г. На нейтрализацию раствора после реакции израсходовали 100 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/л.

- 1) Установите состав выделившегося газа (в объемных процентах), если его плотность по водороду 38,3.
- 2) Расшифруйте простое вещество X .
- 3) Рассчитайте молярное отношение кислот в растворе после реакции.

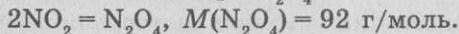
Решение

1) Предположим, что в реакции выделился газообразный диоксид азота NO_2 .



$$\begin{array}{l|l} 1 & X - ae = \overset{+a}{X} \\ & \overset{+5}{N} + e = \overset{+4}{N} \end{array}$$

Молярная масса газа $38,3 \cdot 2 = 76,6$ г/моль. Это больше молярной массы NO_2 (46 г/моль). Возможно образование второго компонента газовой смеси — димера N_2O_4 :

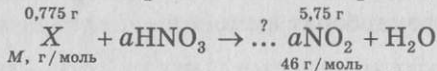


Алгебраическое выражение для средней молярной массы:

$$76,6 = \varphi_{\text{NO}_2} \cdot 46 + (1 - \varphi_{\text{NO}_2}) \cdot 92,$$

где φ_{NO_2} — объемная доля NO_2 , а $(1 - \varphi_{\text{NO}_2})$ — объемная доля N_2O_4 . Отсюда следует, $\varphi_{\text{NO}_2} = 33,5\%$, $\varphi_{\text{N}_2\text{O}_4} = 66,5\%$.

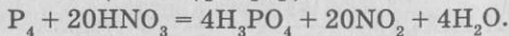
2) На основе стехиометрической схемы реакции



можно определить молярную массу вещества X — $M(X)$.

$$\frac{0,775}{M} = \frac{5,75}{46 \cdot a} \quad \text{или} \quad M = 6,2a.$$

При $a = 5$ $M = 31$ г/моль (фосфор).



3) На нейтрализацию раствора двух кислот HNO_3 и H_3PO_4 израсходовали $0,1 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л} = 0,1 \text{ моль NaOH}$.

$$\frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{4} = \frac{5,75 \text{ г}}{20 \cdot 46 \text{ г/моль}}, \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,025 \text{ моль}.$$

На нейтрализацию H_3PO_4 израсходовали $3 \cdot 0,025 = 0,075 \text{ моль NaOH}$, оставшиеся $0,1 - 0,075 = 0,025 \text{ моль NaOH}$ израсходовали на нейтрализацию HNO_3 . Следовательно, $n(\text{HNO}_3) = 0,025 \text{ моль}$ и $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{HNO}_3) = 0,025 : 0,025 = 1 : 1$.

146. (Черновцы-91, 1.1.1, 2.1.6)

Вещество *A* применяется в медицине и как реактив в аналитической химии. Для его получения черно-коричневое вещество *B*, которое образуется при взаимодействии *C* с парами *D*, обрабатывают теплым раствором поташа. В результате реакции выделяется газ с плотностью при н. у. $1,96 \text{ г/л}$, образуется черный осадок *E*, а в бесцветном растворе остается вещество *A*, которое выделяют упариванием. При добавлении твердого не растворимого в воде вещества *D* в раствор *A* образуется красно-коричневый раствор, при обезвоживании которого остаются темные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. При растворении *E* в соляной кислоте образуются два хлорида. Отношение массовых долей катионов в хлоридах равно обратному отношению молярных масс этих хлоридов и составляет $1,28$, а заряды катионов отличаются в $1,5$ раза.

- 1) Расшифруйте обозначенные буквами вещества.
- 2) Запишите уравнения упомянутых реакций.
- 3) Приведите строение аниона соли, присутствующей в красно-коричневом растворе.

Решение

1) Газ с заданной плотностью имеет молярную массу $1,96 \text{ г/л} \times 22,4 \text{ л/моль} = 44 \text{ г/моль}$ и представляет собой углекислый газ. Отношение массовых долей катионов в хлоридах, образующихся при растворении вещества *E* в соляной кислоте, будет равно обратному отношению молярных масс хлоридов только тогда, когда

они оба образованы одним и тем же металлом. Запишем их формулы как MeCl_n и $\text{MeCl}_{1,5n}$. Обозначая относительную атомную массу металла переменной a , получим уравнение:

$$\frac{a + 35,5 \cdot 1,5n}{a + 35,5n} = 1,28.$$

Разделив числитель и знаменатель дроби на n , получим уравнение относительно одной переменной — молярной массы эквивалентов металла в хлориде MeCl_n . Решая его, получим: $\frac{a}{n} = 27,9$,

перебором значений $n = 2$ и $n = 4$ находим, что речь идет о железе. Формулы хлоридов: FeCl_2 и FeCl_3 . Вещество E , вероятно, представляет собой образующийся в результате гидролиза оксид железа (II, III) Fe_3O_4 . Судя по прочим данным условия, вещество D — йод. Тогда B — йодид железа, в котором степени окисления металла такие же, как и в смешанном оксиде, то есть формула йодида $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$, или Fe_3I_8 . Поскольку вещество A является индивидуальным, на его роль подходит йодид калия; двойные соли гораздо менее вероятны, так как трудно подобрать пример такой соли, используемой в медицине и в анализе.

2) $3\text{Fe} + 4\text{I}_2 = \text{Fe}_3\text{I}_8$; $\text{Fe}_3\text{I}_8 + 4\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 8\text{KI} + 4\text{CO}_2 \uparrow$;
 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

3) Изогнутая цепочка из атомов йода, несущая один отрицательный заряд.

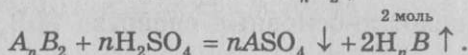
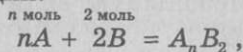
147. (Харьков-98, 1.1.1, 1.1.4)

При взаимодействии металла A с избытком неметалла B образуется соединение состава A_nB_2 . При обработке A_nB_2 эквивалентным количеством безводной серной кислоты выпадает малорастворимое вещество D и выделяется бесцветный газ E , а масса смеси уменьшается на 22,73 %. Известно также, что масса металла A , вступившего в реакцию, равна массе выделившегося газа E .

- 1) Расшифруйте вещества A , B , D и E .
- 2) Составьте уравнения соответствующих реакций.
- 3) Какие частицы и почему образует соединение E в газовой фазе при умеренной температуре?

Решение

1) Уравнения реакций:



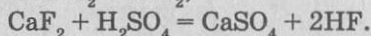
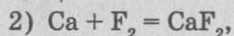
Пусть атомная масса A равна x г/моль, а атомная масса B — y г/моль, количество вещества A равно n моль, количество вещества B — 2 моль. Тогда $m(A) = nx$, $m(H_nB) = 2(n + y)$. По условию задачи $m(A) = m(H_nB)$ или $nx = 2(n + y)$, а уменьшение массы смеси на 22,73 % можно представить как

$$\frac{2(n + y)}{nx + 2y + 98n} = 0,2273$$

$$\text{или } \frac{2(n + y)}{2(n + y) + 2y + 98n} = 0,2273, y = 19n.$$

При $n = 1$ $y = 19$ г/моль (фтор), $x = 40$ г/моль (кальций).

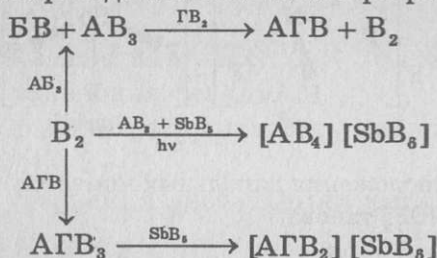
Вещество A — Ca, B — F, AB_2 — CaF_2 , D — $CaSO_4$, E — HF.



3) $(HF)_n$, где $n = 1, 2, \dots$; водородная связь.

148. (Симферополь-95, 2.1.2, 2.1.3)

Ниже приведена схема взаимопревращений веществ:

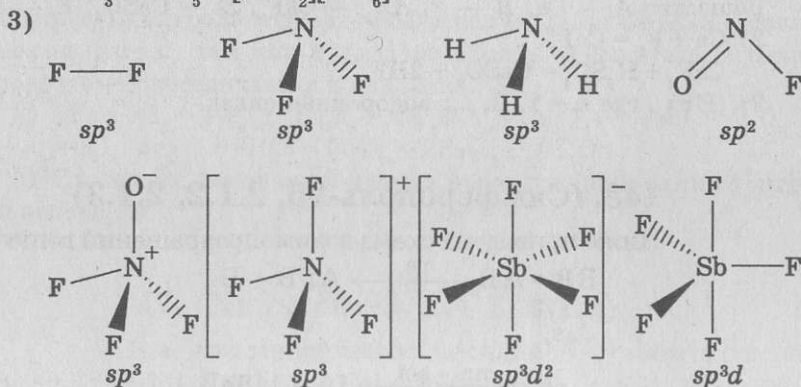
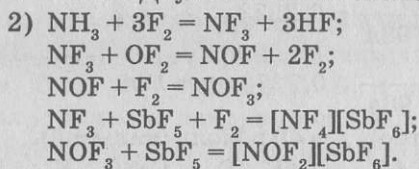


- 1) Определите элементы I—II периодов, зашифрованные буквами А—Г.
- 2) Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
- 3) Изобразите структурные формулы молекул, катионов и анионов, указав гибридизацию центрального атома.

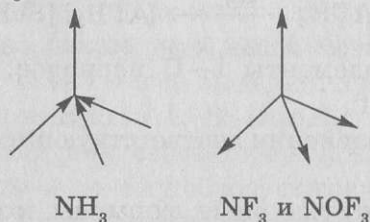
- 4) Объясните различие в дипольных моментах AB_3 ($1,65D$) и AB_3 ($0,21D$) и небольшую величину дипольного момента AGB_3 ($0,04D$).
- 5) Каковы кислотно-основные свойства SbB_5 ?

Решение

1) Судя по формулам комплексных соединений, элемент В одновалентен. Элемент А трехвалентен, а Б также одновалентен. Элемент В — фтор, тогда Б может быть только водород. Элемент А не может быть бором, так как гидрид бора димерен (B_2H_6). Поэтому А — азот. Двухвалентный элемент Г, вероятно, кислород.

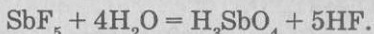


4) Схема расположения дипольных моментов связей в молекулах NH_3 , NF_3 , NOF_3 такова:



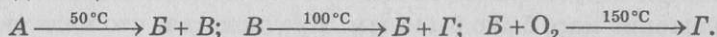
В молекулах NH_3 и NF_3 вверх направлен вектор, соответствующий неподеленной паре атома азота, а в NOF_3 — вектор полярной связи N—O . Видно, что в случае аммиака дипольные моменты различных связей складываются, а в двух других — взаимно компенсируются.

5) Молекула SbF_5 может быть акцептором электронной пары, то есть кислотой Льюиса. В воде фторид сурьмы (V) быстро гидролизуется:

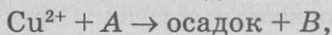
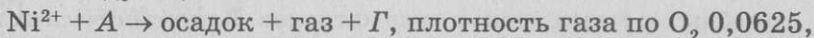


149. (Симферополь-95, 2.1.2, 2.1.6)

Ниже приведена схема воздействия нагревания на ряд веществ:



Известно, что B — бинарный газ, содержащий 8,8 % водорода. Вещества A , B , G в водном растворе проявляют свойства одно-, двух- и трехосновных кислот. Известны также следующие химические свойства A :



$n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+})$, A — в избытке, массы осадков относятся как 1 : 1,102.

- 1) Определите вещества $A—G$.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Объясните различную основность кислот и ее изменение в ряду $A—B—G$.
- 4) Запишите уравнения диссоциации кислот.

Решение

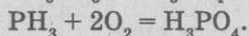
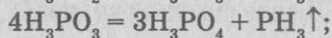
1—2) Определим молярную массу эквивалентов второго элемента в веществе B из пропорции:

с 8,8 г водорода соединяются 91,2 г элемента,

с 1 г » » $M\left(\frac{1}{z} \text{ элемента}\right)$ г »,

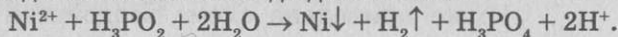
откуда $M\left(\frac{1}{z} \text{ элемента}\right) = 10,36 \text{ г/моль}.$

Перебором чисел эквивалентности z находим, что при $z = 3$ это может быть фосфор, других решений нет. Вещества А, В, Г — фосфорсодержащие кислоты. Первые две записанные реакции представляют собой реакции диспропорционирования, третья — окисления:

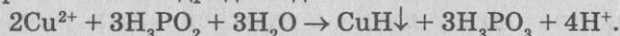


$M(\text{газа}) = 0,0625 \cdot 32 \text{ г/моль} = 2,0 \text{ г/моль}$ — это водород.

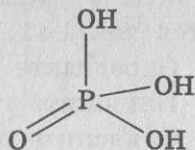
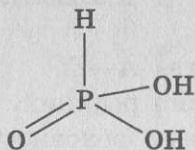
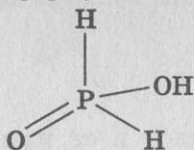
Фосфорноватистая кислота является сильным восстановителем, и, вероятнее всего, она будет восстанавливать катионы металлов до свободного металла. Тогда для никеля:



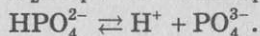
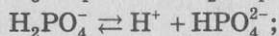
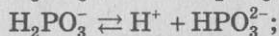
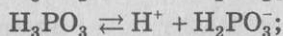
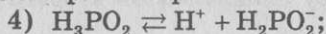
Однако второй осадок не может быть металлической медью — соотношение масс было бы иным. Предполагая, что медь окажется в осадке полностью, рассчитаем молярную массу ее соединения: $M(\text{осадка}) = M(\text{Ni}) \cdot 1,102 = 58,7 \text{ г/моль} \cdot 1,102 = 64,7 \text{ г/моль}$. Это отвечает молярной массе гидроксида меди состава CuH :



3) Основность кислоты определяется числом атомов водорода, способных к отщеплению в виде катионов. В неорганических кислотах эти атомы входят в состав гидроксильных групп. Структурные формулы кислот таковы:



Связь $\text{P}-\text{H}$ не способна к электролитической диссоциации. Отметим, что в виде $\text{P}(\text{OH})_3$ фосфористая кислота встречается только в некоторых ее органических производных.



150. (Харьков-98, 1.1.4, 2.1.3)

Смешанная комплексная соль содержит цезий (30,6 массовых процентов), золото (45,1 массовых процентов) и один из галогенов. При ее диссоциации образуются три типа однозарядных ионов.

- 1) Какой галоген входит в соль?
- 2) Установите истинную формулу соединения.
- 3) Запишите электронную конфигурацию центрального атома в этом соединении.
- 4) Изобразите структурные формулы анионов.

Решение

1) Состав соли: $\text{Cs}_a\text{Au}_b\text{Hal}_c$.

$$a : b : c = \frac{30,6}{133} : \frac{45,1}{197} : \frac{24,4}{x},$$

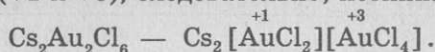
где x — атомная масса галогена.

$$a : b : c = 0,230 : 0,229 : \frac{24,4}{x} = 1 : 1 : \frac{106,6}{x},$$

отсюда $\frac{106,6}{x} = c$. При $c = 3$ $x = 35,5$ г/моль (хлор).

2) $a : b : c = 1 : 1 : 3$.

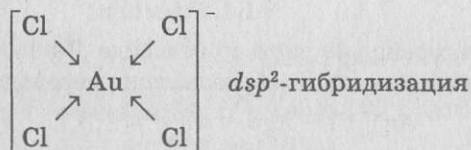
Следовательно, эмпирическая формула — CsAuCl_3 . Комплексобразователь — золото — может находиться в различных степенях окисления (+1 и +3), следовательно, истинная формула:



3) $\text{Au}(+1) [\dots]5d^{10}6s^06p^0$,

$\text{Au}(+3) [\dots]5d^86s^06p^0$.

4) $[\text{Cl} \rightarrow \text{Au} \leftarrow \text{Cl}]^-$, sp -гибридизация.



151. (Черновцы-91, 1.1.5, 2.1.6)

Водный раствор массой 1 кг, содержащий 177,5 мг вещества X и 850,0 мг вещества Y, поместили

в электролизер с платиновыми электродами. Через раствор в течение 8 мин пропускали постоянный ток силой 0,1 А. В результате электролиза на катоде выделилось 53,7 мг простого вещества А, а на аноде — 17,65 мг газа В (выход веществ по току принять равным 100 %). При анализе оставшегося раствора никаких растворенных веществ, кроме Х и У, не обнаружили, причем масса Х стала 89,2 мг, а У — 867 мг.

- 1) Назовите вещества Х, У, А, В.
- 2) Напишите уравнение реакции, протекающей при электролизе.
- 3) Определите молярные концентрации Х и У в исходном растворе.

Решение

- 1) Определим молярную массу эквивалентов веществ А и В:

$$q = I \cdot t = 0,1 \text{ А} \cdot 8 \text{ мин} \cdot 60 \text{ с/мин} = 48 \text{ Кл},$$

$$M\left(\frac{1}{n} \text{ А}\right) = \frac{m(\text{А}) \cdot F}{q} = \frac{0,0537 \text{ г} \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 108 \text{ г/моль},$$

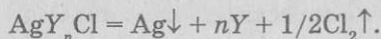
$$M\left(\frac{1}{n} \text{ В}\right) = \frac{m(\text{В}) \cdot F}{q} = \frac{0,01765 \text{ г} \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 35,5 \text{ г/моль}.$$

Очевидно, А — серебро, а В — хлор. Рассчитаем молярные массы эквивалентов реагентов:

$$M\left(\frac{1}{n} \text{ Х}\right) = \frac{m(\text{Х}) \cdot F}{q} = \frac{(0,1775 \text{ г} - 0,0892 \text{ г}) \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 177,5 \text{ г/моль},$$

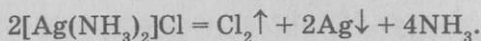
$$M\left(\frac{1}{n} \text{ У}\right) = \frac{m(\text{У}) \cdot F}{q} = \frac{(0,867 \text{ г} - 0,850 \text{ г}) \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 34,2 \text{ г/моль}.$$

Хлорид серебра не растворим в воде. Значит, вещество У представляет собой комплексообразователь, переводящий его в раствор.



В частице AgY_nCl на n молекул У приходится 177,5 г/моль — 143,5 г/моль = 34 г/моль. При $n = 1$ такой молекулы подобрать не удастся, при $n = 2$ подходит аммиак. Тогда вещество У — NH_3 , Х — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

2) На катоде протекает реакция: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$, на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2\uparrow$, суммарно:



3) Считая плотность раствора равной 1,0 г/мл (что является разумным допущением — раствор довольно разбавленный), получим:

$$c(X) = \frac{0,1775 \text{ г}}{177,5 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$c(Y) = \frac{0,85 \text{ г}}{17 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

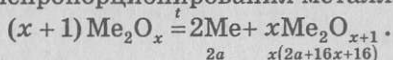
152. (Львов-96, 1.1.4)

Вещество X — оксид металла, который при прокаливании без доступа воздуха диспропорционирует, образуя металл и оксид Y . При обработке полученной смеси избытком разбавленной соляной кислоты потеря массы составила 25,5 %. Известно, что в оксидах X и Y степени окисления металла отличаются на единицу.

- 1) Назовите металл, запишите формулы его оксидов.
- 2) Приведите 2—3 примера соединений этого металла в практическом использовании.

Решение

- 1) Реакция диспропорционирования металла:



Молярная масса Me обозначена a .

Возможны два случая.

- а) Растворяется только оксид, тогда в 100 г смеси содержится 25,5 г оксида и 74,5 г металла.

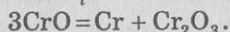
$$\frac{74,5}{2a} = \frac{25,5}{x(2a + 16x + 16)}, \quad x = 1, 2, 3 \dots$$

$$a = \frac{1192x(x+1)}{51 - 149x}, \quad a < 0 \text{ — вариант невозможный.}$$

- б) Растворяется только металл, тогда в 100 г смеси содержится 25,5 г металла и 74,5 г оксида металла.

$$\frac{25,5}{2a} = \frac{74,5}{x(2a + 16x + 16)},$$

$$a = \frac{408x(x+1)}{149 - 51x}. \quad \text{При } x = 2 \quad a = 52 \text{ г/моль (хром).}$$



2) Cr_2O_3 — абразив, магнитное покрытие магнитофонных лент,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — окислитель.

153. (Ужгород-99, 1.1.1, 1.1.3, 1.1.4)

Термическое разложение бесцветного кристаллического вещества X при 450°C приводит к получению смеси трех газообразных продуктов (смесь 1) с плотностью по водороду 40,6. При быстром охлаждении смеси 1 до 150°C получили жидкий продукт и газовую смесь 2 с плотностью по водороду 20,7, причем объем смеси 2 в 2,279 раза меньше объема смеси 1, измеренного при 450°C . Смесь 2 после охлаждения до 30°C пропустили через избыток раствора щелочи. В результате в газовой фазе, объем которой в 4,188 раза меньше объема смеси 2 при 150°C , остался бесцветный негорючий, но поддерживающий горение газ с плотностью по водороду 16.

- 1) Определите формулу вещества X .
- 2) Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Напишите уравнение реакции, происходящей при нагревании X до $360\text{—}400^\circ\text{C}$.

Решение

1) Бесцветный негорючий газ, поддерживающий горение, с молярной массой 32 г/моль — это кислород, $X \rightarrow A + B + \text{O}_2$.

Рассчитаем молярные доли A , B и O_2 в смеси 1. При 150°C в смеси 2 находятся B и O_2 , $V_2 = V(B) + V(\text{O}_2)$. При 150°C $V(\text{O}_2)$ больше объема такого же количества вещества O_2 при 30°C

в $\frac{423\text{ K}}{303\text{ K}} = 1,396$ раза. Отсюда

$$\frac{V(B) + V(\text{O}_2)}{V(\text{O}_2)} = \frac{4,188}{1,396} = 3.$$

$V(B) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$, следовательно, в смеси 2 и $\varphi(\text{O}_2) = \frac{1}{3}$. Плотность по водороду смеси 2 $D_{\text{H}_2} = 20,7$, средняя молярная масса смеси $2 \cdot 20,7 = 41,4$ г/моль. Алгебраическое выражение для этой массы имеет вид $\frac{2}{3}M(B) + \frac{1}{3}M(\text{O}_2) = 41,4$.

Отсюда $M(B) = 46$ г/моль.

Учитывая, что B реагирует со щелочами, приходим к заключению, что B — это NO_2 , а X — нитрат. При 450°C объем смеси 2 больше объема этой же смеси при 150°C в $\frac{723\text{ K}}{423\text{ K}} = 1,709$ раза.

Следовательно, при 450°C

$$\frac{V(A) + V(\text{NO}_2) + V(\text{O}_2)}{V(\text{NO}_2) + V(\text{O}_2)} = 1,333,$$

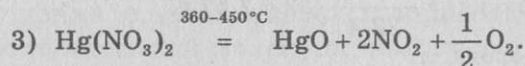
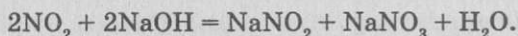
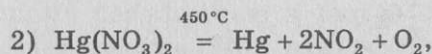
$$V(A):V(\text{NO}_2):V(\text{O}_2) = 1:2:1, \text{ следовательно, } \varphi(A) = \varphi(\text{O}_2) = \frac{1}{4}$$

$$\text{и } \varphi(\text{NO}_2) = \frac{1}{2}.$$

Средняя молярная масса смеси 1 равна $2 \cdot 40,6 = 81,2$ г/моль.

Из алгебраического выражения $\frac{1}{4}M(A) = \frac{1}{2} \cdot 46 + \frac{1}{4} \cdot 32$ следует, что $M(A) = 201$ г/моль.

Вещество A — ртуть, X — нитрат ртути (II).



154. (Львов-96, 1.1.4, 2.1.6)

Образец металла массой 12,000 г сожгли в атмосфере кислорода и получили смесь двух твердых веществ общей массой 14,733 г. Смесь растворили в достаточном количестве хлороводородной кислоты. Единственным видимым признаком взаимодействия было разогревание раствора. Полученный раствор прокипятили в течение 10 мин и получили в результате этого примерно 900 мл (н. у.) бесцветного газа.

- 1) О каком металле идет речь?
- 2) Каковы количественный состав смеси после сжигания металла и точный объем газа?

Решение

1) Если при сжигании металла образовалась смесь соединений, то она может содержать оксид, пероксид и надпероксид. Последний отбрасываем, поскольку при взаимодействии надпероксида с хлороводородной кислотой выделялся бы кислород. Таким образом, смесь содержала оксид и пероксид, а неизвестный металл — щелочной металл или барий.

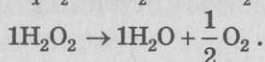
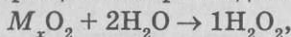
Найдем молярную массу эквивалентов металла m_M , г/моль. Для этого нужно знать среднюю молярную массу эквивалентов кислорода в реакции горения (\overline{m}_O , г/моль):

$$\overline{m}_O = \frac{g(\text{оксид}) \cdot 8 + g(\text{пероксид}) \cdot 16}{g(\text{оксид}) + g(\text{пероксид})},$$

где g — масса кислорода в соответствующем соединении, г.

$$g(\text{оксид}) + g(\text{пероксид}) = 14,733 - 12,000 = 2,733 \text{ г.}$$

Схема превращений пероксида M_xO_2 :



Отсюда

$$g(\text{пероксид}) = \frac{2 \cdot V_{O_2}}{22,4} \cdot 32 \approx 2,57 \text{ г,}$$

где V_{O_2} — объем кислорода, л.

Тогда

$$\overline{m}_O \approx \frac{(2,733 - 2,57) \cdot 8 + 2,57 \cdot 16}{2,733} = 15,5 \text{ г/моль,}$$

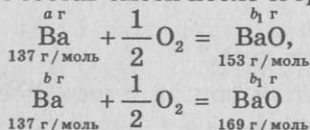
$$m_M \approx \frac{12,000}{2,733} \cdot 15,5 = 68 \text{ г/моль.}$$

Щелочных металлов с молярной массой эквивалентов ≈ 68 г/моль нет. Следовательно, неизвестный металл — барий.

2) Количество вещества

$$n(\text{Ba}) = \frac{12,000 \text{ г}}{137,33 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0874 \text{ моль.}$$

Рассчитаем состав смеси после сгорания Ba:



$$\begin{cases} a + b = 12,000, \\ \frac{153a}{137} + \frac{169b}{137} = 14,733. \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получаем: $a = 0,595$ г; $b = 11,405$ г.

Теперь легко найти массы BaO (a_1) и BaO_2 (b_1):

$$a_1 = \frac{153}{137} \cdot 0,595 = 0,665 \text{ г},$$

$$b_1 = \frac{169}{137} \cdot 11,405 = 14,069 \text{ г},$$

массовая доля BaO 4,5 %, BaO_2 — 95,5 %.

Точный объем кислорода

$$V_{\text{O}_2} = \frac{14,069 \text{ г}}{169 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \frac{1}{2} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,932 \text{ л}.$$

155. (Черновцы-80, 1.1.3, 1.1.4)

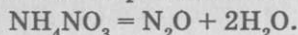
Твердое вещество (0,1 моль) подвергли термическому разложению в сосуде объемом 9,3 л, из которого откачан воздух. При охлаждении сосуда до 105°C в нем оказалась только смесь газов под давлением 1 атм. После осушения остаток оказался индивидуальным веществом с относительной молекулярной массой 44. Определите исходное вещество.

Решение

Количество вещества в газовой фазе при 105°C :

$$n(\text{газа}) = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 378 \text{ К}} = 0,30 \text{ моль}.$$

В результате разложения твердого вещества образуются вода и газ с $M_r = 44$. Это может быть CO_2 , N_2O , C_3H_8 . Твердых соединений состава $\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подобрать не удастся, поэтому решением является нитрат аммония:



156. (Сумы-83, 1.1.3, 1.1.4)

При разложении 28,86 г некоторого оксалата при температуре 1000°C получено 31,34 л газовой фазы

(1000 °С, 1 атм). После охлаждения до н. у. объем полученной газовой фазы составил 4,48 л, а ее плотность по кислороду — 1,375. Охлажденная фаза полностью поглощается раствором гидроксида бария, образуется белый осадок. Определите исходный оксалат.

Решение

Молярная масса охлажденной газовой фазы составляет $1,375 \cdot 32 \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$. Значит, она полностью состоит из углекислого газа, причем

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 0,20 \text{ моль}.$$



Тот факт, что в газовой фазе отсутствовал угарный газ СО, обычно образующийся при разложении оксалатов, означает, что произошла внутримолекулярная реакция окисления-восстановления. Катион, входящий в оксалат, обладает окислительными свойствами.

Определим объем, занимаемый CO_2 при 1000 °С, согласно уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,20 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 1273 \text{ К}}{101,3 \cdot 10^3 \text{ Па}} = 0,0209 \text{ м}^3,$$

или 20,9 л.

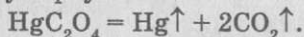
Катион не может быть ионом аммония; исключая гидраты и кислые соли, предполагаем, что оставшиеся $31,34 \cdot 20,9 = 10,44 \text{ л}$ занимает летучий при 1000 °С металл.

$$n(\text{Me}) = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot 10,44 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 1273 \text{ К}} = 0,10 \text{ моль},$$

$$m(\text{Me}) = 28,86 \text{ г} - 44 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ моль} = 20,06 \text{ г},$$

$$M(\text{Me}) = 20,06 \text{ г/0,10 моль} = 200,6 \text{ г/моль},$$

что соответствует ртути.



157. (Тернополь-90, 1.1.3, 1.1.4)

Отношение молярных масс гидроксида и карбоната некоторого металла составляет 1:1,28, а масса остатка смеси после прокаливании оказалась равной 70 % от

первоначальной массы смеси. Определите качественный и количественный состав смеси. Запишите уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

Молярная масса гидроксида металла $\text{Me}(\text{OH})_n$ — $(x + 17n)$, карбоната металла $\text{Me}(\text{CO}_3)_{\frac{n}{2}}$ — $(x + 30n)$, где x — атомная масса металла Me , а n — его валентность. Отношение их молярных масс равно:

$$\frac{x + 17n}{x + 30n} = \frac{1}{1,28}.$$

Отсюда $x = 29,4n$. При $n = 2$ $x = 58,8$ г/моль (кобальт).

$$\begin{cases} \begin{array}{ccc} a, \text{ моль} & a, \text{ моль} & \\ \text{Co}(\text{OH})_2 = & \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}, & \\ 93 \text{ г/моль} & 75 \text{ г/моль} & \end{array} \\ \begin{array}{ccc} b, \text{ моль} & b, \text{ моль} & \\ \text{CoCO}_3 = & \text{CoO} + \text{CO}_2. & \\ 119 \text{ г/моль} & 75 \text{ г/моль} & \end{array} \end{cases}$$

Первоначальная масса смеси равна $(93a + 119b)$, масса остатка после прокаливании — $75(a + b)$, причем $\frac{75(a + b)}{93a + 119b} = 0,7$. Отсюда $b = 1,2a$.

Массовые доли компонентов исходной смеси равны:

$$\omega[\text{Co}(\text{OH})_2] = \frac{93a}{93a + 119b} = 0,394;$$

$$\omega[\text{CoCO}_3] = \frac{119b}{93a + 119b} = 0,606.$$

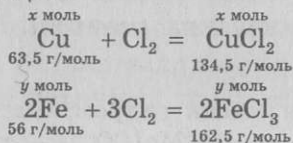
158. (Харьков-98, 1.1.4)

В токе хлора сожгли 1,76 г смеси медных и железных опилок, в результате чего образовалось 4,60 г смеси хлоридов металлов.

- 1) Рассчитайте массовые доли металлов в смеси.
- 2) Вычислите молярные доли хлоридов.
- 3) Какую массу хлорида железа можно было бы получить при растворении смеси опилок в соляной кислоте?

Решение

1) Уравнения реакций:



Алгебраические уравнения:

$$\begin{cases} 63,5x + 56y = 1,76, \\ 134,5x + 162,5y = 4,6. \end{cases}$$

$$x = 0,01 \text{ моль Cu или } m(\text{Cu}) = 0,64 \text{ г,}$$

$$y = 0,02 \text{ моль Fe или } m(\text{Fe}) = 1,12 \text{ г.}$$

Массовые доли:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{0,64}{1,76} \cdot 100 \% = 36,36 \%,$$

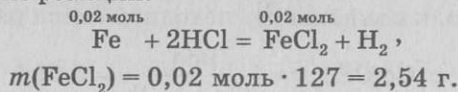
$$\omega(\text{Fe}) = \frac{1,12}{1,76} \cdot 100 \% = 63,64 \%,$$

2) Молярные доли хлоридов:

$$\omega(\text{CuCl}_2) = \frac{0,01}{0,01 + 0,02} \cdot 100 \% = 33,33 \%,$$

$$\omega(\text{FeCl}_3) = 100 - 33,33 = 66,67 \%.$$

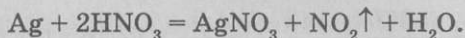
3) Уравнение реакции:

**159. (Черновцы-80, 1.1.3, 1.1.4)**

При действии на 124 г смеси серебра, железа и хрома концентрированной азотной кислоты на холоде выделяется 22,4 л газа. При действии на то же количество смеси концентрированной йодоводородной кислоты выделяется 17,92 л газа. Все измерения проведены при н. у. Определите состав смеси.

Решение

При действии на смесь концентрированной азотной кислоты на холоде хром и железо пассивируются, а растворяется только серебро:



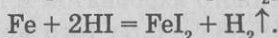
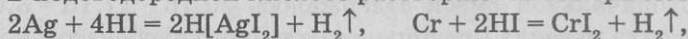
Пассивация — это образование на поверхности металла устойчивой пленки оксида. Эта же пленка предохраняет хром и железо от взаимодействия с нитратом серебра.

$$n(\text{Ag}) = n(\text{NO}_2) = \frac{22,4 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,0 \text{ моль},$$

$$m(\text{Ag}) = 1,0 \text{ моль} \cdot 108 \text{ г/моль} = 108 \text{ г}.$$

$$\text{Тогда } m(\text{Fe}) + m(\text{Cr}) = 124 - 108 = 16 \text{ г}.$$

В йодоводородной кислоте растворяются все три металла:



$$n(\text{H}_2) = \frac{17,92 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,8 \text{ моль},$$

из них 0,5 моль выделены серебром, а 0,3 моль — двумя другими металлами.

Пусть $n(\text{Fe}) = x$ моль, тогда $n(\text{Cr}) = (0,3 - x)$ моль. Имеем уравнение для массы смеси двух металлов:

$$56 \cdot x + 52 \cdot (0,3 - x) = 16, \text{ откуда } x = 0,1.$$

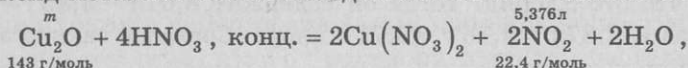
Итак, смесь содержит 1,0 моль серебра, 0,1 моль железа и 0,2 моль хрома.

160. (Тернополь-90, 1.1.4)

Смесь двух оксидов элементов группы I Периодической системы Д. И. Менделеева массой 20,76 г растворили в концентрированной азотной кислоте, что привело к выделению газа объемом 5,376 л (н. у.). Раствор обработали избытком карбоната натрия, а выделившийся осадок промыли, его масса равна 22,68 г. Определите качественный и количественный составы смеси.

Решение

При обработке концентрированной азотной кислотой оксидов может выделиться газ NO_2 , если металл в оксиде способен к дальнейшему окислению, то есть если в смеси присутствует низший оксид металла. Таким оксидом может быть только Cu_2O :



$$m = \frac{5,376 \text{ л} \cdot 143 \text{ г/моль}}{2 \cdot 22,4 \text{ л/моль}} = 17,16 \text{ г Cu}_2\text{O}.$$

Рассчитываем массу CuO, образовавшегося после осаждения карбонатом и прокаливания:

$$\begin{array}{ccc} 17,16 \text{ г} & & m \\ \text{Cu}_2\text{O} & \rightarrow & 2\text{CuO}, \\ 143 \text{ г/моль} & & 79,5 \text{ г/моль} \end{array}$$

$$m = \frac{17,16 \text{ г} \cdot 2 \cdot 79,5 \text{ г/моль}}{143 \text{ г/моль}} = 19,08 \text{ г CuO}.$$

В первоначальной смеси содержалось $20,76 - 17,16 = 3,60 \text{ г}$ другого оксида металла I группы, осажденного карбонатом и после прокаливании образующего $22,68 \text{ г} - 19,08 \text{ г} = 3,6 \text{ г}$ того же оксида. Это свидетельствует о том, что в смеси содержится такой оксид, который не разлагается при прокаливании. Этому условию не удовлетворяет Ag_2O (разлагается при прокаливании), оксиды щелочных металлов не подходят, так как карбонаты щелочных металлов растворяются. Следовательно, вторым оксидом был CuO.
 $\omega(\text{Cu}_2\text{O}) = 0,83$, $\omega(\text{CuO}) = 0,17$.

161. (Симферополь-95, 2.1.6, 3.1.3)

Сплав двух металлов массой $8,01 \text{ г}$ в течение длительного времени кипятили с царской водкой, а затем $2,87 \text{ г}$ нерастворившегося остатка отфильтровали. При пропускании через нейтрализованный фильтрат электрического тока силой $0,5 \text{ А}$ в течение 7 часов на катоде выделилось $5,85 \text{ г}$ металла (выход по току 92%).

- 1) Определите состав сплава.
- 2) В каких областях науки и техники применяются компоненты сплава?

Решение

1) Предположим, что при электролизе выделился весь металл. Его масса в сумме с массой осадка дает $5,85 \text{ г} + 2,87 \text{ г} = 8,72 \text{ г}$, что больше исходной массы сплава. Значит, осадок представляет собой не металл, а хлорид либо гидрат оксида металла. Предположим, что это хлорид. Тогда он содержит $8,01 \text{ г} - 5,85 \text{ г} = 2,16 \text{ г}$ металла и $2,87 \text{ г} - 2,16 \text{ г} = 0,71 \text{ г}$ хлора. Согласно закону эквивалентов,

с 2,16 г металла соединяются 0,71 г хлора,
с х г » » 35,5 г хлора,
откуда $x = 108$ г, что отвечает серебру.

При электролизе через раствор прошло $0,5 \text{ А} \cdot 7 \cdot 3600 \text{ с} = 12600 \text{ Кл}$ электричества, и только 92 %, т. е. $12600 \text{ Кл} \cdot 0,92 = 11592 \text{ Кл}$, израсходованы на восстановление металла. Определим молярную массу эквивалентов металла из пропорции:

при прохождении 11 592 Кл выделяется 5,85 г металла,
» » 96 500 Кл » у г металла,
откуда $y = 48,7$.

Такое значение молярной массы эквивалентов имеет платина (+4). Итак, сплав содержит $\frac{2,16 \text{ г}}{8,01 \text{ г}} \cdot 100\% = 27,0\%$ серебра и 73,0 % платины.

2) Серебро обладает очень высокой электропроводностью и довольно инертно, поэтому оно широко используется в электронике (им покрывают контакты приборов), для чеканки монет, в ювелирном деле. Нитрат серебра — аналитический реагент.

Платина используется в электронике, ювелирном деле, а также для изготовления термоэлементов, специальной посуды.

162. (Одесса-92, 1.1.3)

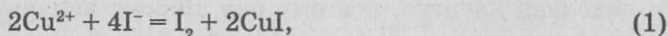
Для химического меднения стальных изделий на одном из предприятий используют водный раствор сульфата меди (II). Требования экологической безопасности производства заставляют контролировать содержание меди (II) в отработанных травильных растворах. В цеховой лаборатории освоили две методики определения меди (II). При использовании первой методики к 20 мл анализируемого раствора добавляют избыток йодида калия, оставляют в темноте на полчаса и титруют выделившийся при этом йод раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/л. По другой методике к 200 мл раствора добавляют соляную кислоту до $\text{pH} = 1$ и на протяжении 30 минут пропускают через раствор ток сероводорода. Выделившийся осадок отделяют от раствора и после высушивания

взвешивают. При анализе отработанного раствора по первой методике в трех параллельных определениях получили следующие результаты: на титрование пошло 28,68; 29,05 и 28,87 мл раствора тиосульфата. При анализе по второй методике масса осадка равна 0,1909; 0,1914 и 0,1911 г.

Какая из методик дает правильное содержание меди (II)? Есть ли недостатки у правильной методики? Как бы вы определили содержание меди (II), если бы были начальником лаборатории?

Решение

При анализе по первой методике происходят следующие реакции:



Определим концентрацию Cu^{2+} . Из стехиометрического соотношения следует, что

$$\frac{n(\text{Cu}^{2+})}{2} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

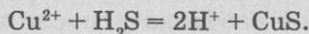
Таким образом, количество вещества Cu^{2+} в титруемом растворе и количество вещества $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе титранта совпадают. Тогда молярная концентрация Cu^{2+} равна

$$\begin{aligned} c(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Cu}^{2+})} = \\ &= \frac{0,01 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{20} = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \end{aligned}$$

где $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем титранта, мл; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — концентрация титранта, моль/л; $V(\text{Cu}^{2+})$ — объем титруемого раствора, мл.

Среднее значение $c(\text{Cu}^{2+})$ по результатам трех определений $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ равно $1,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вычислим содержание меди (II), определяемое по второй методике. Анализ основан на образовании осадка сульфида меди (II):



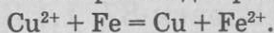
Ионы железа в условиях реакции осадок не образуют. Молярная концентрация Cu^{2+} в этом случае равна

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{\frac{m(\text{CuS})}{M(\text{CuS})}}{V(\text{Cu}^{2+})} = 5,23 \cdot 10^{-2} \cdot m,$$

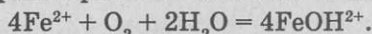
где $m(\text{CuS})$ — масса осадка, г; $M(\text{CuS})$ — молярная масса CuS , г/моль; $V(\text{Cu}^{2+})$ — объем анализируемого раствора, равный 0,2 л.

Среднее значение $c(\text{Cu}^{2+})$ по результатам трех определений $m(\text{CuS})$ равняется $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

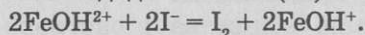
Первая методика содержит систематическую ошибку: при химическом меднении происходит реакция



В водных растворах Fe^{2+} частично окисляется:



При добавлении йодида калия $\text{Fe}(\text{III})$ восстанавливается до $\text{Fe}(\text{II})$:



Недостаток гравиметрической методики — длительность и использование сероводорода.

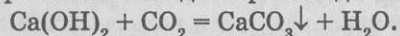
Для определения $\text{Cu}(\text{II})$ при концентрации примерно 0,01 моль/л можно успешно применить ионометрию с Cu^{2+} -селективным электродом.

163. (Чернигов-94, 1.1.3, 1.1.4)

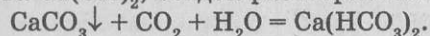
После пропускания углекислого газа через 200 г раствора гидроксида кальция с массовой долей 0,74 % выделено 1,5 г осадка. Определите объем пропущенного газа при н. у.

Решение

Образование осадка происходит вследствие реакции:



При действии количества вещества CO_2 , превышающем количество вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, осадок растворяется:



Следовательно, в задаче возможны два ответа в зависимости от того, какой из реагентов — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CO_2 — был в избытке.

Количество вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{200 \text{ г} \cdot 0,0074}{74 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}.$$

Количество вещества CaCO_3 :

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{1,5 \text{ г}}{100 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,015 \text{ моль}.$$

Первый ответ: в избытке $\text{Ca}(\text{OH})_2$; пропущено $0,015 \text{ моль } \text{CO}_2$ ($0,015 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,336 \text{ л}$).

Второй ответ: в избытке CO_2 ; $0,02 \text{ моль}$ израсходовано на образование CaCO_3 и еще $0,005 \text{ моль}$ — на его перевод в $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Общее количество вещества CO_2 — $0,025 \text{ моль}$ ($0,56 \text{ л}$).

164. (Днепропетровск-87, 1.1.3—1.1.5)

К гидроксиду кальция массой $3,7 \text{ г}$ добавили раствор фосфорной кислоты объемом $42,3 \text{ мл}$ с массовой долей растворенного вещества 13% ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю вещества в растворе после реакции и состав осадка, если растворимость дигидрофосфата кальция в условиях реакции равна $1,8 \text{ г}$ в 100 г воды.

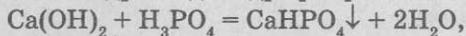
Решение

Прежде чем записать уравнение реакции, необходимо знать, в каком соотношении смешаны реагенты, так как возможно образование кислой, средней и основной солей.

$$n[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{m[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{M[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = \frac{3,7 \text{ г}}{74 \text{ г/моль}} = 0,050 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{d \cdot V \cdot \omega}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1,07 \text{ г/мл} \cdot 42,3 \text{ мл} \cdot 0,13}{98 \text{ г/моль}} = 0,060 \text{ моль}.$$

$n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6:5$, это немного больше 1, но меньше 2, значит, образуются гидро- и дигидрофосфат:



В первой реакции израсходуются весь гидроксид и $0,050 \text{ моль}$ кислоты, а образуются практически нерастворимый гидрофосфат количеством вещества $0,050 \text{ моль}$ и $0,100 \text{ моль}$ воды. Во вторую реакцию вступит $0,060 - 0,050 = 0,010 \text{ моль}$ кислоты, следовательно, образуется $0,010 \text{ моль}$ дигидрофосфата и останется $0,050 - 0,010 = 0,040 \text{ моль}$ CaHPO_4 . Определим теперь, какая часть дигидрофосфата окажется в осадке.

Масса воды в полученном растворе (с учетом образовавшейся в первой реакции):

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V(1 - \omega) + n(\text{реакц. H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \\ 1,07 \text{ г/мл} \cdot 42,3 \text{ мл} \cdot 0,87 + 0,100 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 41,177 \text{ г.}$$

Если в 100 г воды растворяются 1,8 г дигидрофосфата, то в 41,177 г воды растворяются x г дигидрофосфата, откуда $x = 0,741$ г.

Итак, окончательно:

$$\begin{aligned} m(\text{CaHPO}_4 \downarrow) &= 0,040 \text{ моль} \cdot 136 \text{ г/моль} = 5,44 \text{ г,} \\ m[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \downarrow] &= 0,010 \text{ моль} \cdot 234 \text{ г/моль} - 0,741 \text{ г} = 1,60 \text{ г,} \\ m[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ в р-ре}] &= 0,74 \text{ г,} \\ \omega[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] &= \frac{0,74 \text{ г}}{41,177 \text{ г} + 0,74 \text{ г}} \cdot 100 \% = 1,77 \%, \\ \omega(\text{CaHPO}_4) &\approx 0. \end{aligned}$$

165. (Чернигов-94, 1.1.3—1.1.5)

Навеску пирита массой 1,2 г растворили в 100 мл раствора азотной кислоты с массовой долей растворенного вещества 20 % (плотность 1,115 г/мл). Плотность по водороду образовавшейся в результате реакции газовой смеси при 100 °С равнялась 21.

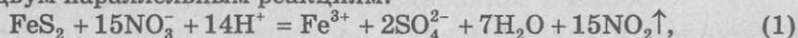
- 1) Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для полной нейтрализации кислоты, оставшейся после растворения пирита.
- 2) Напишите необходимые уравнения реакций. Растворимостью газов можно пренебречь.

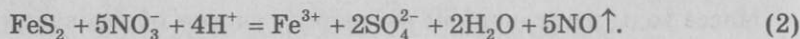
Решение

1—2) Исходя из плотности по водороду, средняя молярная масса газовой смеси

$M_{\text{ср}} = 21 \cdot 2 \text{ г/моль} = 42 \text{ г/моль}$, т. е. $M(\text{NO}) = 30 \text{ г/моль} < M_{\text{ср}} < M(\text{NO}_2) = 46 \text{ г/моль}$ (при 100 °С наличием в газовой фазе димера N_2O_4 можно пренебречь).

Следовательно, растворение пирита FeS_2 происходило благодаря двум параллельным реакциям:





Количество вещества FeS_2 :

$$n(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)} = 1,2 \text{ г} / 120 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,01 \text{ моль}.$$

Пусть при реакции (1) растворилось x моль FeS_2 , при реакции (2) — y моль FeS_2 . Тогда $x + y = 0,01$. При реакции (1) выделилось $15x$ моль NO_2 , при реакции (2) — $5y$ моль NO .

Общее количество вещества газов $n(\text{газ}) = (15x + 5y)$ моль; молярные доли газов: $\varphi(\text{NO}_2) = \frac{15x}{15x + 5y}$, $\varphi(\text{NO}) = \frac{5y}{15x + 5y}$.

Средняя молярная масса газовой смеси:

$$\begin{aligned} M_{\text{ср}} &= \varphi(\text{NO}_2) \cdot M(\text{NO}_2) + \varphi(\text{NO}) \cdot M(\text{NO}) = \\ &= \frac{15x}{15x + 5y} \cdot 46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + \frac{5y}{15x + 5y} \cdot 30 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 42 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Имеем систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 0,01, \\ \frac{15x}{15x + 5y} \cdot 46 + \frac{5y}{15x + 5y} \cdot 30 = 42. \end{cases}$$

Решая ее, находим: $x = y = 0,005$ моль. При реакции (1) расходуется $14x = 0,07$ моль H^+ , при реакции (2) — $4y = 0,02$ моль H^+ . Суммарный расход ионов H^+ при растворении FeS_2 составляет 0,09 моль. До реакции в растворе количество вещества кислоты:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{раствор}) \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{HNO}_3)},$$

где $m(\text{раствор})$ — масса раствора, г; ρ — плотность, г/мл; ω — массовая доля HNO_3 ; $M(\text{HNO}_3)$ — молярная масса HNO_3 , 63 г/моль, т. е.

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{100 \text{ мл} \cdot 1,115 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 0,20}{63 \text{ г/моль}} = 0,35 \text{ моль}.$$

После реакции в растворе останется $0,35 - 0,09 = 0,26$ моль ионов H^+ , на нейтрализацию которых расходуется 0,26 моль (10,4 г) NaOH .

166. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 2.1.6)

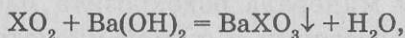
Образец минерала массой 3,427 г размельчили в порошок и действовали раствором серной кислоты.

При этом выделилось 0,448 л (н. у.) газа *A*, а раствор *B* стал окрашенным. В него добавили избыток железных опилок, окраска раствора изменилась, а масса опилок увеличилась на 0,231 г. Опилки отделили, остаток упарили досуха. Получили 8,340 г кристаллического вещества *B*. Газ *A* пропустили через раствор гидроксида бария. Выделилось 3,946 г осадка *Г*, который растворялся в соляной кислоте.

- 1) Определите вещества *A—Г*.
- 2) Установите состав минерала.

Решение

1) Газ *A*, вероятнее всего, является оксидом углерода или серы (IV):



$$n(\text{XO}_2) = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,020 \text{ моль} = n(\text{BaXO}_3),$$

$$M(\text{BaXO}_3) = \frac{m(\text{BaXO}_3)}{n(\text{BaXO}_3)} = \frac{3,946 \text{ г}}{0,020 \text{ моль}} = 197,3 \text{ г/моль}.$$

$$A_r(\text{X}) = 197,3 - 137,3 - 3 \cdot 16,0 = 12,0,$$

следовательно, *X* — углерод, а газ *A* — углекислый газ.

Предположим, что в растворе не остается избытка серной кислоты. Прирост массы осадка можно объяснить выделением металла в реакции замещения. Тогда кристаллическое вещество *B* представляет собой сульфат железа (II), точнее, его семиводный кристаллогидрат.

$$n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,340 \text{ г}}{278,0 \text{ г/моль}} = 0,030 \text{ моль},$$

$$n(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль} \cdot 0,030 \text{ моль} = 1,676 \text{ г}.$$

Молярная масса эквивалентов железа в описанной реакции составляет 27,92 г/моль, так как оно окисляется до двухзарядного катиона. Составляем пропорцию:

для 1,676 г	железа	прирост массы	составляет	0,231 г,
для 27,92 г/моль	»	»	»	х г,

откуда $x = 3,85 \text{ г/моль}$.

Теперь молярная масса эквивалентов неизвестного металла составляет $27,92 + 3,85 = 31,77 \text{ г/моль}$. Перебирая валентности *I*,

II, III, получаем единственное решение: валентность металла — II, металл — медь.



Итак, раствор *Б* представляет собой раствор сульфата меди (II).

2) $n(\text{Cu}) = 0,03$ моль, $n(\text{CO}_2) = 0,02$ моль. Минерал содержит карбонат-ионы и катионы меди: $n(\text{CuCO}_3) = 0,02$ моль, $m(\text{CuCO}_3) = 2,458$ г. Есть еще 0,01 моль катионов меди, связанных, вероятно, с гидроксид-ионами: $n[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 0,01$ моль, $m[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 0,969$ г; $0,969 \text{ г} + 2,458 \text{ г} = 3,427 \text{ г}$, что совпадает с условием.

Состав минерала: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$.

167. (Запорожье-97, 1.1.3, 2.1.6)

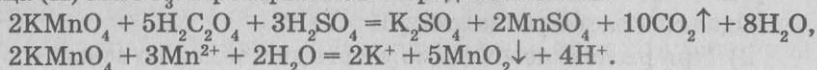
Навеску минерала родохрозита массой 0,2760 г растворили при нагревании в серной кислоте. Выделился газ, плотность которого при н. у. составляет 1,96 г/л. Десятую часть полученного раствора нейтрализовали и оттитровали раствором перманганата калия (молярная концентрация эквивалентов, определенная по щавелевой кислоте, 0,0235 моль/л), которого израсходовано на титрование 32,0 мл. Добавление избытка щелочи к исходному раствору минерала в серной кислоте приводит к образованию бледно-розового осадка, который на воздухе буреет.

- 1) Какое соединение является основой родохрозита? Ответ обоснуйте.
- 2) Напишите уравнения упомянутых превращений.
- 3) Рассчитайте содержание основного компонента минерала, если примеси не реагируют с серной кислотой.
- 4) Почему в целях повышения точности анализа к нейтральному раствору перед титрованием добавляют оксид цинка?

Решение

1—2) Описанный в условии переход окраски характерен для гидратированного катиона марганца (2+). Это сильный восстановитель, поэтому главным компонентом минерала является какое-то не растворимое в воде соединение. Молярная масса выделив-

шегося газа составляет $1,96 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 44 \text{ г/моль}$, вероятно, это углекислый газ. Тогда искомое вещество — карбонат марганца (II) MnCO_3 . Проверим наше предположение.



Числа эквивалентности перманганата в этих реакциях различаются: в первой реакции — 5, во второй — 3. Молярная концентрация эквивалентов перманганата для второй реакции составит

$$\frac{0,0235 \cdot 3}{5} = 0,0141 \text{ моль/л}.$$

$$n\left(\frac{1}{3}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}\right) =$$

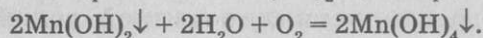
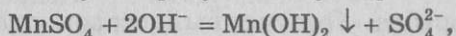
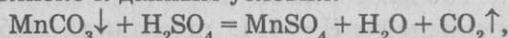
$$= 0,0235 \text{ моль/л} \cdot 32,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 4,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{Mn}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot n\left(\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}\right) = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{MnCO}_3) = 10 \cdot 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

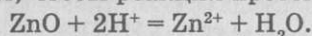
$$m(\text{MnCO}_3) = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 115 \text{ г/моль} = 0,259 \text{ г},$$

что довольно близко к данным условия.



$$3) \omega(\text{MnCO}_3 \text{ в минерале}) = \frac{0,259 \text{ г}}{0,2760 \text{ г}} = 93,8 \text{ \%}.$$

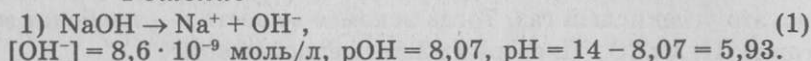
4) Оксид цинка добавляется для связывания выделяющейся кислоты, с тем, чтобы реакция протекала в нейтральной среде:



168. (Харьков-98, 2.1.5)

Ученик рассчитал рН в $8,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л водном растворе гидроксида натрия и получил абсурдный результат — 5,93.

- 1) Воспроизведите расчет ученика.
- 2) Предложите верный расчет рН в этом растворе.
- 3) Объясните, почему в реальном растворе экспериментальное значение рН может оказаться равным 5,93.

Решение

Однако в растворе щелочи $\text{рН} > 7$.

2) При расчете необходимо учесть диссоциацию воды:



Тогда с учетом (1) и (2):

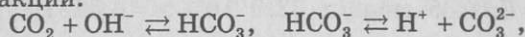
$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+],$$

$$[\text{Na}^+] = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}^+]^2 + 8,6 \cdot 10^{-9} [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0.$$

Отсюда $[\text{H}^+] \approx 10^{-7}$ и $\text{рН} \approx 7$.

3) За счет растворения в водном растворе углекислого газа происходят реакции:



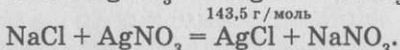
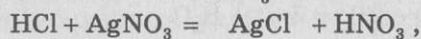
при этом среда слабокислая с $\text{рН} = 5,93$.

169. (Донецк-93, 1.1.3, 1.1.5, 2.1.5)

К 160 мл соляной кислоты, содержащей хлорид натрия и имеющей $\text{рН} = 1,4$, прибавили избыток раствора нитрата серебра. Полученный осадок отделили от раствора, промыли дистиллированной водой, высушили и взвесили. Его масса составляла 3,1470 г. Определите молярные концентрации компонентов в исходном растворе.

Решение

При добавлении AgNO_3 происходят реакции:



Количество вещества:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{3,1470 \text{ г}}{143,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0219 \text{ моль}.$$

Следовательно, $[c(\text{HCl}) + c(\text{NaCl})] \cdot V = n(\text{AgCl})$,

$$c(\text{HCl}) + c(\text{NaCl}) = \frac{0,0219 \text{ моль}}{0,160 \text{ л}} = 0,137 \text{ моль/л}.$$

Найти концентрацию $c(\text{HCl})$ позволяют рН -метрические данные. Поскольку HCl — сильная кислота, $c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+) = 10^{-\text{рН}} = 10^{-1,4} = 0,040 \text{ моль/л}$. Тогда $c(\text{NaCl}) = 0,137 - 0,04 - 0,097 \text{ моль/л}$.

170. (Черновцы-91, 2.1.5, 2.1.6)

Если в 100 мл раствора, содержащего 7,1 г вещества А, которое образуется при действии озона на твердую щелочь, добавить 400 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,0375 моль/л, то концентрация ионов водорода будет равной 0,010 моль/л.

- 1) Рассчитайте концентрацию ионов водорода в исходном растворе.
- 2) Определите вещество А и укажите, к какому классу соединений оно относится.
- 3) Запишите уравнения упомянутых реакций.

Решение

- 1) Количество вещества прореагировавшей кислоты:

$$\Delta n(\text{HCl}) = 0,400 \text{ л} \cdot 0,0375 \text{ моль/л} - 0,500 \text{ л} \cdot 0,010 \text{ моль/л} = 0,010 \text{ моль}.$$

Количество вещества гидроксид-ионов в исходном растворе составляло также 0,010 моль, а их концентрация 0,010 моль/0,100 л = 0,10 моль/л. Рассчитаем концентрацию ионов водорода, используя значение ионного произведения воды $K_w = 10^{-14}$:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,10 = 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

2) Вещество А представляет собой соединение щелочного или щелочноземельного металла с кислородом. Записав его формулу в виде MO_x , рассчитаем молярную массу эквивалентов вещества А в реакции обмена:

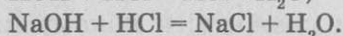
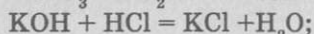
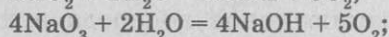
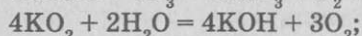
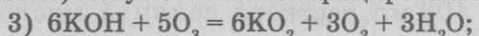
$$M_{\text{экв}}(\text{MO}_x) = 7,1 \text{ г} / 0,10 \text{ моль} = 71 \text{ г/моль}.$$

Возможны значения заряда катиона +1 (щелочной металл) и +2 (щелочноземельный металл). Рассчитаем относительную атомную массу металла:

x	Заряд катиона	
	+1	+2
1	$71 - 16 = 55$	—
2	$71 - 32 = 39 \text{ (K)}$	$142 - 16 = 126$
3	$71 - 48 = 23 \text{ (Na)}$	$142 - 32 = 110$
4	$71 - 64 = 7 \text{ (Li)}$	$142 - 48 = 94$

Литий не образует устойчивых пероксидных соединений. Остаются два варианта решения: KO_2 (надпероксид калия) и NaO_3 (озо-

нид натрия). В реакции с калием также должен получаться озонид, однако можно подобрать условия так, чтобы основным продуктом получить надпероксид. Оба соединения ионные и (очень условно) могут быть классифицированы как соли.



171. (Одесса-92, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.5)

После того как к 100 мл раствора сильной одноосновной кислоты с концентрацией 1,28 г/л добавили 20 мл 0,4% раствора гидроксида натрия (плотность 1,0 г/мл), получили раствор с $\text{pH} = 11,92$.

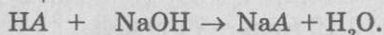
- 1) Вычислите pH исходного раствора кислоты.
- 2) Установите молекулярную формулу кислоты.

Решение

- 1) Количество вещества гидроксида натрия равно:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0,004 \cdot 20 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,002 \text{ моль}.$$

Уравнение реакции:



$$n \text{ до реакции:} \quad x \quad 0,002 \quad 0$$

$$n \text{ после реакции:} \quad 0 \quad 0,002 - x \quad x$$

Концентрация ионов OH^- в полученном растворе равна:

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V} = \frac{0,002 - x}{0,1 + 0,02} = \frac{0,002 - x}{0,12}.$$

Поскольку pH полученного раствора известен, $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,92 = 2,08$, откуда $[\text{OH}^-] = 0,008 \text{ моль/л}$. Следовательно,

$$\frac{0,002 - x}{0,12} = 0,008, \quad x = 0,001 \text{ моль}.$$

Концентрация исходного раствора кислоты равна:

$$c_{\text{HA}} = [\text{H}^+] = \frac{0,001 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л} = 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = 2.$$

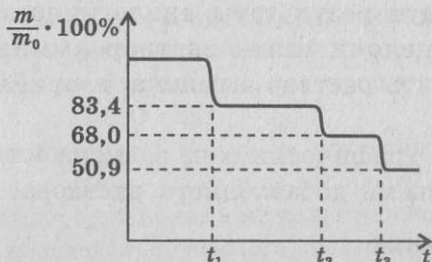
2) Определение формулы кислоты:

$$c_{\text{HA}} = \frac{m}{MV}, M(\text{HA}) = \frac{1,28 \text{ г}}{0,01 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л}} = 128 \text{ г/моль}.$$

Формула кислоты: HI .

172. (Запорожье-97, 1.1.3, 1.1.4)

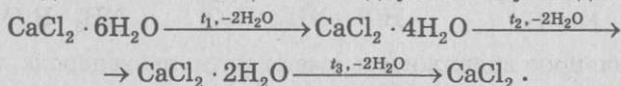
В химических исследованиях применяют метод дериватографии, посредством которого определяется зависимость изменения массы вещества от температуры при постепенном нагревании. На рисунке представлена дериватограмма гексагидрата хлорида кальция.



- 1) Исходя из приведенных экспериментальных данных, охарактеризуйте процесс термического разложения соединения.
- 2) Сделайте предположение относительно поведения при нагревании гексагидрата хлорида магния.

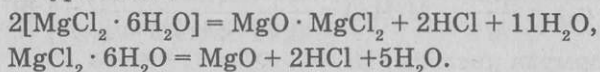
Решение

1) $M(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 218 \text{ г/моль}$. Потеря массы происходит ступенчато: сначала $100 - 83,4 = 16,6 \%$ (что составляет 36 г/моль), затем еще $83,4 - 68,0 = 15,4 \%$ (что составляет 34 г/моль) и еще $68,0 - 50,9 = 17,1 \%$ (что составляет 37 г/моль). Очевидно, происходит последовательное отщепление двух молекул воды:



2) Кристаллогидрат хлорида магния будет также разлагаться ступенчато, однако процесс усложняется гидролизом по катиону в собственной кристаллизационной воде. Конечным продуктом тер-

молиза будет оксохлорид магния $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2$ или оксид магния MgO . Суммарные уравнения:



173. (Сумы-83, 2.1.5)

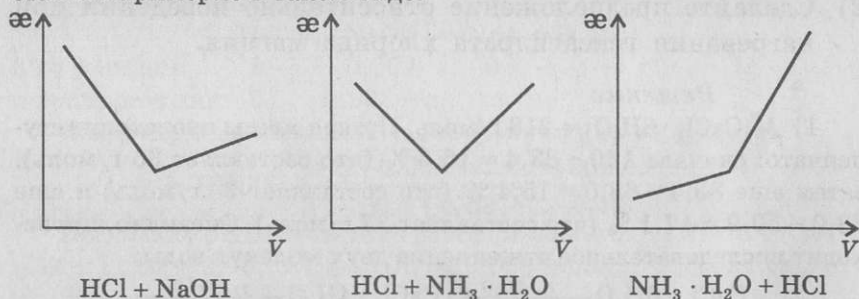
В сосуд с раствором соляной кислоты постепенно прибавляют раствор гидроксида натрия вплоть до некоторого его избытка.

- 1) Будет ли изменяться электропроводность раствора в сосуде? Если да, то как?
- 2) Каковы будут результаты аналогичного опыта, если: а) вместо щелочи взять раствор аммиака; б) вместо кислоты взять раствор аммиака, а прибавлять раствор кислоты?

Изобразите графически ход зависимости электропроводности от объема добавленного раствора.

Решение

1—2) Пренебрегая разбавлением (которое придает линиям небольшую положительную кривизну), графики зависимости электропроводности κ от объема V добавленного раствора можно представить примерно в таком виде:



Наибольшую подвижность имеют катионы водорода, несколько меньшую — гидроксид-анионы. Во втором и третьем случаях большую роль играет равновесие $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, которое сдвигается вправо при добавлении кислоты.

174. (Запорожье-97, 2.1.5, 3.1.3)

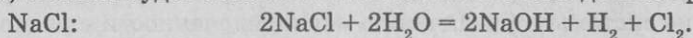
Будет ли изменяться сила тока (если да, то как именно) в начальный период электролиза водных растворов сульфата натрия, хлорида натрия, хлорида меди с инертными электродами, если напряжение источника тока остается постоянным? Ответ обоснуйте, нарисуйте графики в координатах: время — сила тока.

Решение

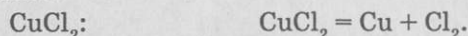
Согласно закону Ома для участка цепи $I = \frac{U}{R}$, где I — сила тока, U — напряжение на участке, поддерживаемое в нашем случае постоянным, R — сопротивление участка. Необходимо выяснить, как будет вести себя сопротивление растворов или обратная ему величина — электропроводность, более привычная для химиков. Ток прямо пропорционален электропроводности.



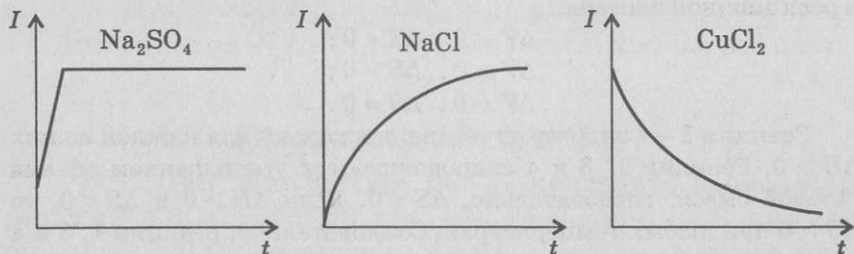
В процессе электролиза в катодном пространстве образуются гидроксид-ионы, в анодном — катионы водорода. Ток переносится путем взаимодействия этих ионов в межэлектродном пространстве. Однако их образуется довольно немного, быстро наступает равновесие (насыщение). Это значит, что электропроводность быстро возрастет, а затем будет оставаться постоянной очень долгое время.



В растворе происходит накопление гидроксид-ионов, имеющих очень большую подвижность. Электропроводность монотонно возрастает.

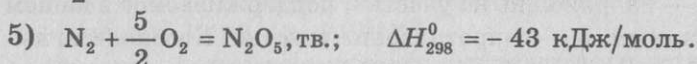
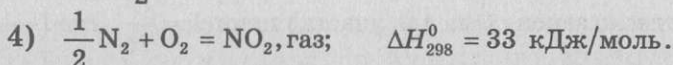
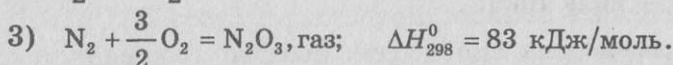
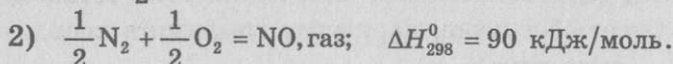
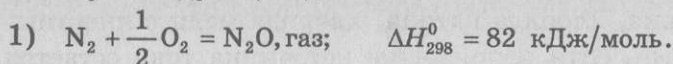


Из раствора удаляются и катионы, и анионы, поэтому электропроводность монотонно падает.



175. (Одесса-92, 2.1.4)

Обсудите возможности синтеза оксидов азота, используя следующие данные:



Предложите схемы синтеза диоксида азота, используя в качестве реактивов вещества, приведенные в уравнениях 1—5. Оцените возможности их протекания при различных температурах.

Решение

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется двумя факторами. Энтальпийный фактор — стремление системы к понижению внутренней энергии за счет экзотермической реакции, $\Delta H < 0$. Энтропийный фактор — стремление системы к увеличению неупорядоченности в расположении частиц за счет теплового движения, $\Delta S > 0$. Если самопроизвольная реакция протекает при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, свободная энергия Гиббса системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ должна уменьшаться, $\Delta G < 0$.

Если в реакции принимают участие газы, то о величине и знаке изменения энтропии можно судить по изменению объема газов в реакционной системе:

$$\Delta V < 0, \quad \Delta S < 0;$$

$$\Delta V > 0, \quad \Delta S > 0;$$

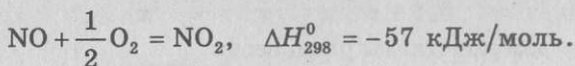
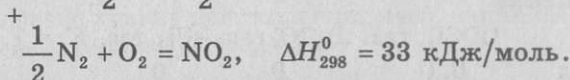
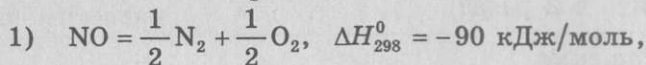
$$\Delta V = 0, \quad \Delta S \approx 0.$$

Реакции 1—4 эндотермические, поскольку для каждой из них $\Delta H > 0$. Реакции 1, 3 и 4 сопровождаются уменьшением объема газовой смеси, следовательно, $\Delta S < 0$. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ при любых температурах. Следовательно, реакции 1, 3 и 4 термодинамически невозможны.

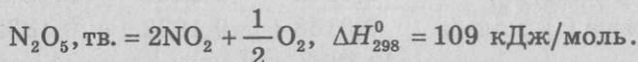
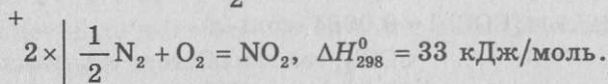
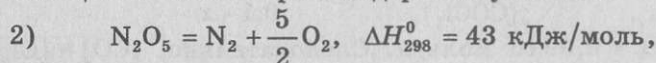
В реакции 2 объем газов не изменяется, значение ΔS мало. Такая реакция возможна при очень высоких температурах.

Реакция 5 — экзотермическая, сопровождается значительным уменьшением объема, $\Delta S < 0$, значение ΔS велико. Реакция невозможна за счет энтропийного фактора.

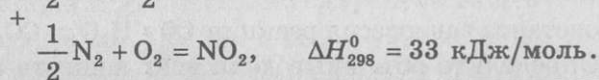
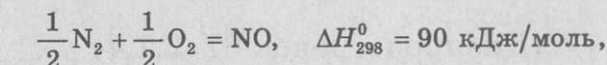
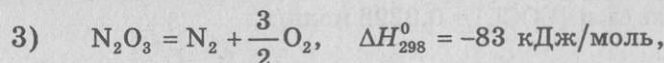
Схемы синтеза NO_2 :



Реакция возможна при стандартных условиях.



В этой реакции $\Delta S > 0$. Реакция возможна при нагревании за счет энтропийного фактора.



Диссоциация N_2O_3 будет усиливаться при нагревании.

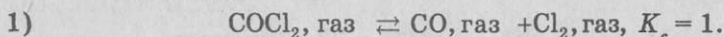
176. (Тернополь-90, 2.1.4)

При температуре 653 К константа равновесия реакции $\text{COCl}_2, \text{газ} \rightleftharpoons \text{CO}, \text{газ} + \text{Cl}_2, \text{газ}$ равна 1. В ампулу объемом 100 мл поместили фосген, масса которого рав-

на 0,99 г. Ампулу запаляли и нагрели до указанной температуры.

- 1) Определите равновесные концентрации компонентов системы.
- 2) Во сколько раз они изменятся, если объем ампулы уменьшить в 2 раза?

Решение

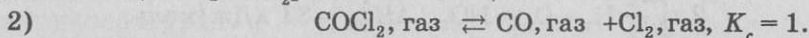


c , моль/л	0,1	0	0
$[]$, моль/л	$0,1 - x$	x	x

Выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \text{ или } 1 = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

Отсюда $x = 0,0916$ моль/л. Следовательно, $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,0916$ моль/л и $[\text{COCl}_2] = 0,0084$ моль/л.



$2[]$, моль/л	0,0168	0,1832	0,1832
Новые $[]$, моль/л	$0,0168 + y$	$0,1832 - y$	$0,1832 - y$

$$1 = \frac{(0,1832 - y)^2}{0,0168 + y}.$$

Отсюда $y = 0,0124$ моль/л. Следовательно, $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,1708$ моль/л и $[\text{COCl}_2] = 0,0292$ моль/л.

177. (Днепропетровск-87, 2.1.4)

Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ равна 0,51. Определите объемные доли всех веществ в равновесной смеси, если в реакцию были введены 1 моль оксида углерода (II) и 1 моль водяного пара.

Решение

Вода находится в газообразном состоянии, поэтому в ходе реакции объем и общее количество вещества не изменяются. Количество вещества газа прямо пропорционально его концентрации. Составим схему, для простоты расчета приняв объем равным 1 л:

Вещество	CO (моль/л)	H ₂ O (моль/л)	CO ₂ (моль/л)	H ₂ (моль/л)
Было	1	1	0	0
Прореагировало	-x	-x	+x	+x
Равновесная концентрация	(1 - x)	(1 - x)	x	x

Согласно закону действующих масс, запишем выражение для константы равновесия реакции:

$$\frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_c.$$

Подставляя значения равновесных концентраций в выражение для константы, получим следующее уравнение:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = 0,51, \quad \frac{x}{1-x} = 0,714, \quad 1-x = 1,400x, \quad x = 0,417 \text{ моль/л.}$$

Общее количество вещества газов равно 2 моль. Рассчитаем объемные доли компонентов:

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{смеси})} = \frac{1-0,417}{2} = 0,29 = \varphi(\text{H}_2\text{O}),$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{смеси})} = \frac{0,417}{2} = 0,21 = \varphi(\text{H}_2).$$

178. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.2, 2.1.4)

В сосуд объемом 300 мл поместили 6,2 г фосфора, заполнили его газом А (простое вещество) массой 5,0 г и нагрели до 350 °С. Газ В, образовавшийся в реакции, прореагировал с 40 мл 0,1 моль/л раствора HI. Известно, что газ В содержит 91,2 % Р по массе.

- 1) Расшифруйте газы А и В.
- 2) Вычислите содержание В в газовой смеси (в объемных процентах).
- 3) Рассчитайте константу равновесия K_p и выход (α) газа В.
- 4) Оцените практическую целесообразность получения В по этой реакции.
- 5) Изобразите структурную формулу В.

- 6) Почему в реакции с *Б* вместо *HI* нельзя использовать *HCl* или *HNO₃*?

Решение

1) Формулы веществ: *A* — *X₂*, *Б* — *PX_n*. Выражение для массовой доли *P*:

$$0,912 = \frac{31}{31 + nx}, \text{ где } x = M(X).$$

$$x = \frac{2,99}{n}. \text{ При } n = 3 \quad x = 1 \text{ г/моль (водород).}$$

Следовательно, *X* — *H*, *A* — *H₂* и *Б* — *PH₃*.

$$2) n(\text{PH}_3) = n(\text{HI}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,040 \text{ л} = 0,004 \text{ моль},$$

$$n^0(\text{P}) = \frac{6,2 \text{ г}}{31 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}, \quad n^0(\text{H}_2) = \frac{5 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль}.$$

	2P	+	3H_2	\rightleftharpoons	2PH_3
n^0 , моль	0,2		2,5		0
$n_{\text{израсх}}$, моль	-0,004		-0,006		+0,004
$[n]$, моль	$0,2 - 0,004 =$		$2,5 - 0,006 =$		$0,004$
	$= 0,196$		$= 2,494$		$0,004$

Поскольку газовую смесь образуют *PH₃* и *H₂*,

$$\varphi(\text{PH}_3) = \frac{n(\text{PH}_3)}{n_{\text{общ}}} \cdot 100 \%, \text{ где } n_{\text{общ}} = n(\text{PH}_3) + n(\text{H}_2) = 2,494 + 0,004 = 2,498 \text{ моль};$$

$$\varphi(\text{PH}_3) = \frac{0,004 \text{ моль}}{2,498 \text{ моль}} \cdot 100 \% = 0,16 \%.$$

$$3) P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{общ}} RT}{V} = \frac{2,498 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 623 \text{ К}}{0,0003 \text{ м}^3} = 43129 \text{ кПа},$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{0,16 \% \cdot 43129 \text{ кПа}}{100 \%} = 69 \text{ кПа},$$

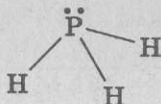
$$P_{\text{H}_2} = 43129 - 69 = 43060 \text{ кПа},$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} = \frac{69^2}{43060^3} = 5,96 \cdot 10^{-11} (\text{кПа}^{-1}),$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{PH}_3}}{n_{\text{PH}_3}^0} \cdot 100 \% = \frac{0,004 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль}} \cdot 100 \% = 2 \%.$$

4) Выход PH_3 мал даже при высоком давлении. Использовать эту реакцию для получения PH_3 нецелесообразно.

5)



6) $\text{PH}_3 + \text{HCl} \times$

$\text{PH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ образуется смесь продуктов окисления.

179. (Одесса-92, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.4)

При 20°C и $101,3 \text{ кПа}$ в трубку с катализатором со скоростью 5 л/ч поступает смесь, содержащая по объему 10% диоксида серы и кислород. При пропускании выходящей из трубки равновесной смеси газов через раствор хлорида бария за два часа осаждается $5,58 \text{ г}$ сульфата бария.

- 1) Определите константу равновесия K_p .
- 2) Рассчитайте практический выход триоксида серы.
- 3) Во сколько раз изменится выход триоксида серы, если диаметр трубки увеличить в два раза?

Решение

1) За два часа в трубку с катализатором поступило 10 л смеси, содержащей 1 л диоксида серы и 9 л кислорода.

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{5,58 \text{ г}}{233 \text{ г/моль}} = 0,024 \text{ моль},$$

$$n(\text{SO}_3) = n(\text{BaSO}_4) = 0,024 \text{ моль},$$

$$V(\text{SO}_3) = \frac{nRT}{P} = \frac{0,024 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 293 \text{ К}}{101300 \text{ Па}} = 0,58 \text{ л}.$$

Уравнение реакции:

	2SO_2	+	O_2	\rightleftharpoons	2SO_3	
$V_{\text{нач}}, \text{ л}$	1		9		0	
$V_{\text{израсх}}, \text{ л}$	0,58		0,29		0,58	
$V_{\text{равн}}, \text{ л}$	0,42		8,71		0,58	

$$\text{Константа равновесия } K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}.$$

Парциальное давление газа $P_i = \chi_i P$, где χ_i — молярная доля газа, P — общее давление в системе. Вычисление молярных долей газов в равновесной смеси:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + V_3 + \dots}$$

$$\chi_{\text{SO}_2} = \frac{0,42}{0,42 + 8,71 + 0,58} = \frac{0,42}{9,71} = 4,32 \cdot 10^{-2};$$

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{8,71}{9,71} = 8,97 \cdot 10^{-1}; \quad \chi_{\text{SO}_3} = \frac{0,58}{9,71} = 5,97 \cdot 10^{-2}.$$

$$K_p = \frac{\chi_{\text{SO}_3}^2}{\chi_{\text{SO}_2}^2 \cdot \chi_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{P} =$$

$$= \frac{(5,97 \cdot 10^{-2})^2}{(4,37 \cdot 10^{-2})^2 (8,97 \cdot 10^{-1}) 101,3 \text{ кПа}} = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ кПа}^{-1}.$$

- 2) Практический выход триоксида серы:

$$\eta = \frac{0,58 \text{ л}}{1 \text{ л}} \cdot 100 \% = 58 \%.$$

- 3) Трубка с катализатором открытая, поэтому $P = \text{const}$ и выход триоксида серы не изменится, если увеличить диаметр трубки.

180. (Харьков-98, 2.1.4)

При взаимодействии твердого сульфида сурьмы (III) с водородом при 713 К образуются твердая сурьма и сероводород. В реакционный сосуд поместили по 1 моль исходных веществ и нагрели до указанной температуры. Стандартная энергия Гиббса образования $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{тв})$ равна -156 кДж/моль , а $\text{H}_2\text{S}(\text{газ})$ — -34 кДж/моль .

- 1) Рассчитайте ΔG_{298}^0 и K_p реакции.

- 2) Рассчитайте состав равновесной газовой смеси в объемных процентах.

- 3) Рассчитайте состав твердой фазы в состоянии равновесия в массовых процентах.

- 4) Как изменится выход сурьмы, если давление в сосуде увеличить в n раз?

$K_c = 125 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Образец чистого PCl_5 внесли в вакуумированный сосуд при 200°C . Когда было достигнуто равновесие, концентрация PCl_5 составляла $0,05 \text{ моль/л}$.

- 1) Какими были концентрации PCl_3 и Cl_2 ?
 - 2) Как изменятся концентрации реагентов, если сосуд нагреть? Повысить в нем давление: а) уменьшением объема, б) введением инертного газа?
 - 3) Рассчитайте константы K_p , K_x .
- $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм)/(моль} \cdot \text{К)}$.

Решение

$$1) K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}, \text{ по условиям эксперимента } [\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3],$$

$$125 = \frac{0,05}{[\text{Cl}_2]^2}, [\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = 0,02 \text{ моль/л}.$$

2) Поскольку образование пентахлорида фосфора из трихлорида фосфора и хлора — реакция экзотермическая, нагревание приведет к сдвигу равновесия в сторону исходных продуктов, т. е. концентрации PCl_3 и Cl_2 вырастут, а концентрация PCl_5 снизится.

Повышение давления при уменьшении объема сосуда приведет к сдвигу равновесия в сторону образования PCl_5 , его молярная доля в газовой смеси увеличивается.

При уменьшении объема сосуда молярные концентрации всех реагентов вырастут.

Пусть объем сосуда, в который вносим PCl_5 , равен 1 л. Тогда очевидно, что количество вещества PCl_5 равнялось $0,07 \text{ моль}$. Уменьшим объем сосуда вдвое и рассчитаем равновесные концентрации реагентов.

	PCl_5	PCl_3	+	Cl_2
c^0 , моль/л	0,14	0		0
[], моль/л	$0,14 - x$	x		x
Отсюда				

$$\frac{x^2}{0,07 - x} = \frac{1}{125}, \quad x = 0,03.$$

Следовательно, $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,03 \text{ моль/л}$, $[\text{PCl}_5] = 0,11 \text{ моль/л}$.

Введение в систему инертного газа не изменяет парциальные давления реагентов. Поскольку константа равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$$

при этом тоже не изменится, равновесные концентрации PCl_5 , PCl_3 и Cl_2 останутся прежними.

3) Считая газы идеальными, воспользуемся уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$P_i = c_i RT,$$

где P_i — парциальное давление i -го компонента газовой смеси, c_i — его молярная концентрация.

$$K_c = \frac{\frac{P_{\text{PCl}_5}}{RT}}{\frac{P_{\text{PCl}_3}}{RT} \cdot \frac{P_{\text{Cl}_2}}{RT}} = K_p \cdot RT,$$

$$K_p = K_c \cdot RT = \frac{125 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 473 \text{ К}} = 3,22 \text{ атм}^{-1}.$$

Для расчета K_x найдем молярные доли реагентов:

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{0,05}{0,05 + 0,02 + 0,02} = \frac{5}{9},$$

$$x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{0,02}{0,05 + 0,02 + 0,02} = \frac{2}{9},$$

$$K_x = \frac{5/9}{(2/9)^2} = 11,25.$$

182. (Ужгород-89, 1.1.3, 1.1.5)

При производстве серной кислоты необходимо учитывать теплоту разбавления, которая соответствует теплоте, выделяющейся при растворении 1 кмоль H_2SO_4

в n кмоль H_2O и вычисляется по формуле $Q(\text{кДж}) = \frac{74833n}{n+1,7983}$.

К раствору серной кислоты массой 500 кг с массовой долей 85 % прибавили воду массой 30 кг. Определите массовую долю кислоты в полученном растворе. Рассчитайте теплоту разбавления. На сколько градусов повысится температура

при разбавлении, если удельная теплоемкость полученной кислоты $1,83 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$?

Решение

Определяем теплоту разбавления 85% серной кислоты до 80,19 %:

$$Q_1 - Q_2 = 31952,32 - 26044,88 = 5907,51 \text{ (кДж/кмоль)}.$$

Рассчитываем количество вещества кислоты в 530 кг раствора с массовой долей 80,19 % в кмоль:

$$n = \frac{530 \cdot 0,8019}{98} = 4,34 \text{ (кмоль)}.$$

Следовательно, всего выделяется теплоты:

$$Q_3 = 5907,51 \cdot 4,34 = 25619,73 \text{ (кДж)}.$$

Это количество теплоты пойдет на нагревание 530 кг 80,19%-й серной кислоты, удельная теплоемкость которой $1,83 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Отсюда $Q_3 = c \cdot m \cdot \Delta T = 1,83 \cdot 530 \cdot \Delta T$,

$$\Delta T = \frac{25619,73}{1,83} = 26,4, \quad \Delta T = 26,4 \text{ К}.$$

183. (Херсон-88, 2.1.4)

При изучении степени диссоциации (α) молекул водорода при различных давлениях получены следующие данные:

$P, \text{ Па}$	10^5	10^6	10^7
α	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$7,86 \cdot 10^{-3}$
K_x			
K_p			

- 1) Завершите заполнение таблицы, если

$$K_x = \frac{\varphi(\text{H})^2}{\varphi(\text{H}_2)}, \quad K_p = \frac{P(\text{H})^2}{P(\text{H}_2)},$$

где φ — молярные доли, P — парциальные давления.

- 2) Зависят ли константы равновесия K_x и K_p от давления?
 3) Почему с ростом давления значение α уменьшается?

Решение

1—2) Уравнение реакции:

	H_2	=	2H
n^0 , моль	n^0		0
Δn , моль	$-\alpha n^0$		$+2\alpha n^0$
n , моль, при равновесии	$n^0(1-\alpha)$		$2\alpha n^0$

Суммарное количество вещества реагентов при равновесии:

$$n_s = n(\text{H}_2) + n(\text{H}) = n^0(1-\alpha) + 2\alpha n^0 = n^0(1+\alpha) \text{ моль};$$

$$\text{молярные доли: } \varphi(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_s} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

$$\varphi(\text{H}) = \frac{2\alpha}{1+\alpha};$$

$$\text{парциальные давления: } P(\text{H}_2) = P \cdot \varphi(\text{H}_2) = P \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

$$P(\text{H}) = P \cdot \varphi(\text{H}) = P \cdot \frac{2\alpha}{1+\alpha}.$$

Теперь легко рассчитать K_x :

P , Па	10^5	10^6	10^7
α	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$7,86 \cdot 10^{-3}$
$\varphi(\text{H}_2)$	0,8548	0,9516	0,9844
$\varphi(\text{H})$	0,1452	0,0483	0,0156
K_x	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$

Вычисляя K_p , следует помнить, что парциальные давления газов в этом случае выражают обычно не в Паскалях (Па), а в атмосферах (атм). Принимая, что $1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$, находим парциальные давления и $K_p = \frac{P(\text{H})^2}{P(\text{H}_2)}$, атм:

P , Па	10^5	10^6	10^7
P , атм	1	10	100
$P(\text{H}_2)$	0,8548	9,516	98,44
$P(\text{H})$	0,1452	0,483	1,56
K_p	0,025	0,025	0,025

3) Поскольку диссоциация молекул H_2 протекает с увеличением количества вещества реагентов в газовой фазе, повышение давления, согласно принципу Ле Шателье, смещает равновесие

в сторону обратной реакции — ассоциации атомов водорода, значение α уменьшается.

184. (Симферополь-95, 2.1.4, 2.1.5)

Равновесию $\text{AgNO}_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{раствор}) + \text{NO}_2^-(\text{раствор})$ отвечает константа $\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2^-] = 3,1 \cdot 10^{-10}$.

- 1) Рассчитайте растворимость соли в воде, пренебрегая гидролизом.
- 2) Как изменится растворимость, если воду заменить на раствор NaClO_4 (AgClO_4 хорошо растворим); раствор NaNO_2 ; разбавленный раствор HClO_4 (S_2); раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (S_3)?
- 3) Напишите общее выражение, связывающее: а) S_2 с концентрацией аниона; б) S_3 с концентрацией катиона.
- 4) При получении AgNO_2 его осадок лучше всего промывать раствором ...

Решение

1) При растворении соли в воде $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]$. Обозначив $[\text{Ag}^+] = x$ моль/л, получим уравнение: $x^2 = 3,1 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Растворимость соли $1,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

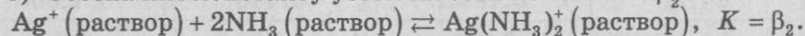
2) В растворе NaClO_4 растворимость незначительно увеличится за счет роста ионной силы. В растворе NaNO_2 растворимость значительно уменьшится, так как концентрация NO_2^- в таком растворе уже велика. В разбавленном растворе HClO_4 растворимость увеличится за счет протонизации NO_2^- , а в случае $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — сильно увеличится за счет комплексообразования ионов серебра с аммиаком.

3) а) Обозначим константу протонизации нитрит-иона β_{H} :
 $\text{NO}_2^-(\text{раствор}) + \text{H}^+(\text{раствор}) \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{раствор}), K = \beta_{\text{H}}$.

Растворимость осадка равна полной концентрации нитрита в растворе:

$$S_2 = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-] + \beta_{\text{H}} \cdot [\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] \cdot (1 + \beta_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]).$$

б) Обозначим константу устойчивости комплекса β_2 :



Растворимость осадка равна полной концентрации серебра в растворе:

$$\begin{aligned} S_3 &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] + \beta_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 = \\ &= [\text{Ag}^+] \cdot (1 + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2). \end{aligned}$$

4) При получении AgNO_3 его осадок лучше всего промывать раствором нитрита натрия, для того чтобы уменьшить потери за счет собственной растворимости осадка.

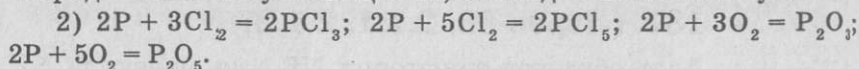
185. (Черновцы-91, 1.1.2, 2.1.2.)

При сгорании фосфора в кислороде выделяется примерно в 1,7 раза больше энергии, чем при сгорании его в хлоре. Но для того чтобы фосфор горел в кислороде, его необходимо поджечь, а в хлоре он воспламеняется самопроизвольно.

- 1) Укажите факторы, которые могли бы объяснить различия в протекании реакций.
- 2) Напишите уравнения происходящих реакций.

Решение

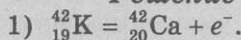
1) Реакция горения протекает по свободнорадикальному механизму. Молекула хлора относительно легко образует радикалы, а для диссоциации молекулы кислорода необходимо затратить гораздо больше энергии. В случае сгорания фосфора в кислороде механизм реакции включает большее число стадий и гораздо сложнее. Этот факт объясняет разницу энергий активации описанных реакций. В реакции фосфора с кислородом тепловой эффект больше, но и энергия активации также значительно больше. Еще нужно принять во внимание разницу в летучести продуктов сгорания: хлорид — легколетучее вещество, а оксид — почти нелетуч.



186. (Львов-96, 1.1.3, 3.1.2)

Изотоп $^{42}_{19}\text{K}$ подвергается β -распаду, превращаясь в стабильный изотоп. Период полураспада 12,5 ч.

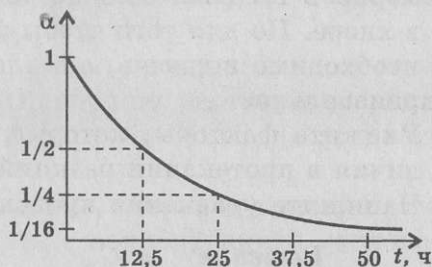
- 1) Напишите уравнение ядерной реакции.
- 2) Постройте график, который показывает изменение со временем радиоактивности образца $^{42}_{19}\text{K}$.
- 3) Какое количество β -частиц излучается образцом $^{42}_{19}\text{K}$ массой 0,01 г за 25 ч? Какая масса стабильного изотопа образуется за 50 ч?

Решение

2) Радиоактивный распад — реакция первого порядка, количество вещества ${}^{42}_{19}\text{K}$ в момент времени t (n_t) зависит от времени t и количества вещества в начальный момент времени t_0 (n_{t_0}) как $n_t = n_{t_0} \cdot e^{-\lambda t}$, где λ — постоянная распада.

Таким образом, изменение радиоактивности со временем описывает функция

$$\alpha = \frac{n_t}{n_{t_0}} = e^{-\lambda t},$$



3) За 25 ч распадется $\frac{3}{4}$ ${}^{42}_{19}\text{K}$. При этом образуется $\frac{3}{4} \cdot \frac{0,01 \text{ г}}{42 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,07 \cdot 10^{20}$ β -частиц.

За 50 ч масса ${}^{42}_{19}\text{K}$ составит $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ от начальной, а масса ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ будет равняться $0,01 \cdot (1 - 1/16) = 9,375 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

187. (Львов-96, 2.1.1, 2.1.2)

Азот образует трифторид NF_3 , но молекула NF_5 не существует. Однако для фосфора известны оба аналогичные соединения PF_3 и PF_5 . Объясните такое различие свойств азота и фосфора. На основании этого предскажите, какие из следующих молекул не существуют: OF_2 , OF_4 , OF_6 , SF_2 , SF_4 , SF_6 .

Решение

Для атомов элементов третьего и следующих за ним периодов правило октета выполняется не всегда. В соединении PF_5 атом фосфора обобществляет с соседними атомами 10 электронов. Это связано с тем, что атом P имеет вакантный $3d$ -уровень, кото-

рый используется при образовании ковалентных связей. У атома O нет d -уровня, поэтому молекулы OF_4 и OF_6 не существуют.

188. (Донецк-2001, 1.1.3, 1.1.4)

При исследовании некоторого металла и его оксида получены следующие данные:

а) при взаимодействии 0,5630 г металла с водой выделяется 340,9 мл H_2 (температура 297,15 К; давление $9,943 \cdot 10^4$ Па);

б) выдерживание 0,5160 г оксида металла в атмосфере сухого углекислого газа приводит к увеличению массы твердого вещества на 0,4008 г;

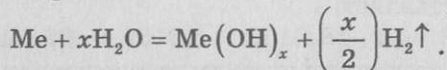
в) выдерживание 0,2305 г металла в атмосфере влажного углекислого газа приводит к увеличению массы твердого вещества на 0,7709 г. Назовите металл. Считая молярную массу атомов металла неизвестной, по данным каждого опыта рассчитайте ее. Сравните найденные значения с приведенными в Периодической системе элементов и определите относительные погрешности определения в каждом из описанных способов. Составьте уравнения описанных в тексте реакций.

При расчетах используйте точные значения атомных масс.

Универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж} \times \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Решение

Поскольку металл растворяется в воде, это — щелочной или щелочноземельный металл, его взаимодействие с водой передает уравнение реакции



По уравнению Менделеева — Клапейрона $PV = nRT$ определим количество вещества водорода:

$$n(H_2) = \frac{9,943 \cdot 10^4 \cdot 340,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{8,314 (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 297,15 \text{ К}} = 1,3720 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

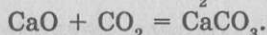
откуда молярная масса атомов

$$\mu(\text{Me}) = \frac{0,5 \cdot x \cdot m(\text{Me})}{n(\text{H}_2)} = 20,517 \cdot x \text{ г/моль}.$$

При $x = 1$ металла не существует, при $x = 2$ металл — кальций, рассчитанное значение $\mu(\text{Ca}) = 41,035$ г/моль. Оно отличается от точного (40,078 г/моль) на 0,957 г/моль. Таким образом, относительная погрешность определения $\mu(\text{Ca})$ составляет

$$\frac{0,957}{40,078} \cdot 100\% = 2,4\%.$$

Взаимодействие CaO с CO_2 :



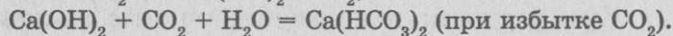
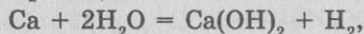
Молярная масса $\mu(\text{CO}_2) = 12,011 + 2 \cdot 15,9994 = 44,098$ (г/моль).

С $\mu(\text{CaO})$ г реагируют $\mu(\text{CO}_2)$ (44,098) г CO_2 ,
с 0,5160 г — 0,4008 г CO_2 ,

откуда $\mu(\text{CaO}) = \frac{44,098 \cdot 0,5160}{0,4008} = 56,773$ (г/моль), $\mu(\text{Ca}) =$
 $= 56,773 - 15,994 = 40,773$ (г/моль), относительная погрешность
определения $\mu(\text{Ca})$ составляет

$$\frac{40,773 - 40,078}{40,078} \cdot 100\% = 1,7\%.$$

Наконец, при выдерживании кальция в атмосфере влажного CO_2 происходят реакции:



Увеличение массы твердого вещества $\Delta m = 0,7709 \text{ г} - 0,2305 \text{ г} =$
 $= 0,5404 \text{ г};$

молярные массы: $\mu(\text{H}_2) = 2 \cdot 1,00794 = 2,0159$ (г/моль);

$$\mu(\text{CO}_2) = 44,098 \text{ г/моль};$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,00794 + 15,9994 = 18,0153 \text{ (г/моль)}.$$

Из 1 моль Ca образуется 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который связывает 1 моль CO_2 и 1 моль H_2O . При реакциях с 1 моль кальция увеличение массы составляет:

$$44,098 + 3 \cdot 18,0153 - 2,0159 = 96,1280 \text{ (г)}.$$

Пользуемся стехиометрическим соотношением:

$$\frac{0,2305 \text{ г}}{\mu(\text{Ca}) \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{0,5404 \text{ г}}{96,1280 \text{ г}},$$

откуда $\mu(\text{Ca}) = 41,002$ г/моль, относительная погрешность определения $\mu(\text{Ca})$ составляет:

$$\frac{41,002 - 40,078}{40,078} \cdot 100\% = 2,3\%$$

Отметим, что проводить расчет молярной массы атомов кальция по количеству вещества образовавшегося $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ некорректно, поскольку при этом приходится использовать неизвестное значение $\mu(\text{Ca})$.

2.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад

189. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4)

Химики А, В и С работали в одной лаборатории. Каждый из них был специалистом в определенной области — органической, неорганической и аналитической химии. Каждый получил вещество, молекулярная масса которого равнялась его возрасту. Определите специальность и возраст каждого химика, используя следующие данные.

- 1) Аналитик знал, что получил соединение, которое содержит 5,88 % водорода и 94,12 % кислорода по массе.
- 2) Аналитик знал, что В — не органик. Химик В получил газ, когда в раствор соединения, которое получил А, добавил подкисленный раствор перманганата калия.
- 3) Старший среди химиков получил газ. 50 мл этого газа он смешал с 100 мл газа, который получил В. Смесь загорелась красно-фиолетовым пламенем, при этом образовалось 100 мл углекислого газа и 50 мл азота.

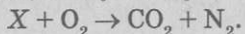
Решение

- 1) Определяем соединение H_aO_b :

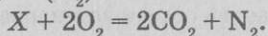
$$a : b = \frac{5,88}{1} : \frac{94,12}{16} = 1 : 1, (\text{HO})_n \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2, M = 34 \text{ г/моль.}$$

- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4} \text{O}_2, M = 32 \text{ г/моль.}$

3) Обозначим смесь, полученную старшим химиком, X.



$$V(X) : V(O_2) : V(CO_2) : V(N_2) = 50 : 100 : 100 : 50 = 1 : 2 : 2 : 1.$$



В одной молекуле газа содержится два атома С и два атома N, это C_2N_2 — дициан, $M = 52$ г/моль.

Химик А — аналитик, ему 34 года, В — неорганик, ему 32 года, С — органик, ему 52 года.

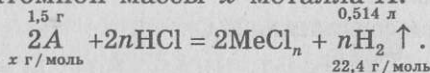
190. (Харьков-98, 1.1.1, 1.1.4)

Недолго радовался Буратино, получив пять новеньких золотых монет от Карабаса Барабаса. Случайно подслушав беседу лисы Алисы с котом Базилио, он узнал, что хитрый Барабас подменил золото сплавом двух металлов. Но вот беда, он не услышал, каких именно. Не теряя времени, Буратино приступил к работе. Он взвесил одну из монет на аналитических весах и установил, что ее масса 5,00 г. Обнаружив в шкафу папы Карло сосуд с соляной кислотой, он бросил туда монету. В результате реакции выделилось 0,514 л (н. у.) газа и осталось 3,50 г нерастворившегося остатка. Отфильтровав его, Буратино подействовал на него азотной кислотой и получил сине-зеленый раствор, при добавлении к которому избытка щелочи выпал голубой осадок. После нагревания осадка в пробирке Буратино получил 4,38 г черного остатка.

- 1) Помогите Буратино определить металлы в сплаве.
- 2) Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве.
- 3) Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

1) Расчет атомной массы x металла А:



$$m(Me) = 5 - 3,5 = 1,5 \text{ г}, \quad \frac{1,5}{2x} = \frac{0,514 \text{ л}}{n \cdot 22,4}.$$

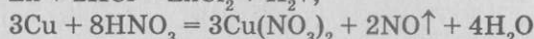
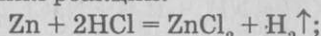
Отсюда $x = 32,7n$. При $n = 2$ $x = 65,4$ г/моль (цинк).

2) Расчет атомной массы y второго металла B :

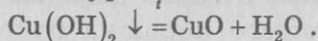
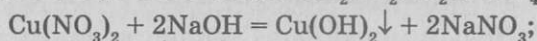
$$\begin{array}{ccc} 3,5 \text{ г} & & 4,38 \text{ г} \\ 2B & \rightarrow & B_2O_n \\ y \text{ г/моль} & & 2y+n16 \\ \hline 3,5 & = & 4,38 \\ 2y & & 2y+n16 \end{array}$$

Отсюда $y = 31,9$. При $n = 2$ $y = 63,8$ г/моль (медь).

3) Уравнения реакций:



(среди продуктов могут быть также NO_2 , N_2 , N_2O , NH_4NO_3);

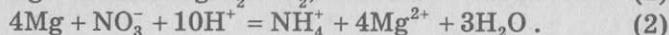
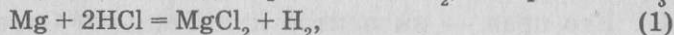


191. (Ужгород-99, 1.1.1, 1.1.4, 2.1.6)

Нитрат некоторого металла массой 1,228 г растворили в избытке концентрированной соляной кислоты и добавили 10,000 г магния, который полностью растворился. После выделения 0,772 г газа (индивидуального вещества) к раствору добавили раствор гидроксида натрия до образования щелочной среды. При этом получили еще некоторое количество газа. Определите, нитрат какого металла взяли для реакции. Ответ подтвердите расчетом. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение

Восстановление нитратов магнием может привести к NH_3 , N_2 , N_2O , NO , однако только NH_3 растворяется в кислой среде и выделяется в щелочной. Тогда первый газ — H_2 , а второй — NH_3 .



$$n(H_2) = \frac{0,772 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 0,386 \text{ моль}; \text{ по реакции (1) определяем}$$

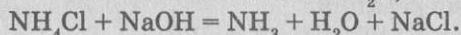
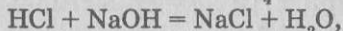
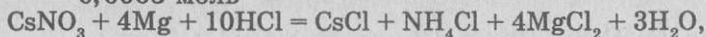
$$n_1(Mg) = n(H_2) = 0,386 \text{ моль, по реакции (2) — } n_2(Mg) = \frac{10 \text{ г}}{24,31 \text{ г/моль}} -$$

$$-0,386 \text{ моль} = 0,025 \text{ моль.}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{n_2(\text{Mg})}{4} = \frac{0,025}{4} = 0,0063 \text{ моль.}$$

Пусть M — молярная масса эквивалентов неизвестного металла.

$$M = \frac{1,228 \text{ г}}{0,0063 \text{ моль}} - 62 \text{ г/моль} = 132,9 \text{ г/моль (цезий).}$$

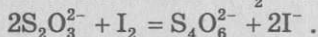
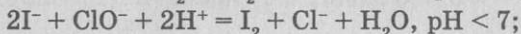
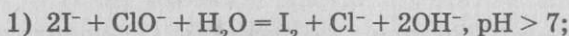


192. (Харьков-98, 1.1.1, 1.1.4)

Новый украинец Стецько наладил производство чистящего и отбеливающего порошка путем обработки кристаллической соды хлорной водой, но находил время и для занятий на химическом факультете университета. Однажды инспектор по защите прав потребителей решил проверить качество порошка (согласно Техническим условиям, массовая доля NaClO (ω) в порошке должна превышать 1 %). Он растворил 15,00 г порошка в воде, добавил избыток раствора KI и оттитровал выделившийся йод 36,3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0,100 моль/л. Инспектор запретил реализацию порошка и наложил на Стецько штраф. Выполнив анализ по похожей методике (но растворив навеску порошка в избытке соляной кислоты), Стецько определил, что объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, равен 44,3 мл, и обратился в арбитраж, протестуя против решения инспектора.

- 1) Запишите уравнения реакций, используемых в анализе.
- 2) Рассчитайте ω (NaClO) по данным двух определений.
- 3) Кто прав — инспектор или Стецько? Ответ обоснуйте.

Решение



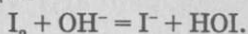
2) $n(\text{NaClO}) = n(\text{I}_2) = 0,5n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \cdot 10^{-3} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, где $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем титранта, мл; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,100$ моль/л. Отсюда следует, что

$$\omega(\text{NaClO}) = \frac{n(\text{NaClO}) M(\text{NaClO})}{m} \cdot 100 \% =$$

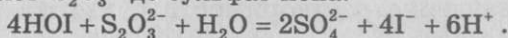
$$= \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \cdot 74,5}{15} \cdot 100 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,483 \cdot 10^{-2} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \%$$

Массовая доля $\omega(\text{NaClO})$, %, которую определил инспектор, — 0,90, Стецько — 1,10.

3) Прав Стецько, потому что в щелочной среде частично происходит реакция



HOI окисляет $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до сульфат-иона:



В связи с этим расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ уменьшается.

193. (Ужгород-99, 1.1.1, 1.1.3, 1.1.5)

Прочитайте этикетки на бутылках с минеральной водой.

Миргородская, лечебно-столовая.

Химический состав, мг/дм³

Гидрокарбонаты	300—450
Сульфаты	250—300
Хлориды	1000—1600
Кальций	< 50
Магний	< 25
Натрий + калий	900—1200
Общая минерализация	2,5—3,5 г/дм ³
При стоянии желтеет и опалесцирует.	

Березовская.

Химический состав:

Катионы:	железо	0,003 г
	калий	0,0763 г
	кальций	0,074 г
	магний	0,207 г
Анионы:	хлорид	0,0124 г
	сульфат	0,037 г
	гидрокарбонат	0,4636 г
Общая минерализация		0,684 г

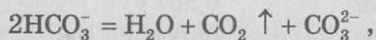
Целебные свойства воды исследованы известными химиками Н. Н. Бекетовым, А. М. Бутлеровым, П. Лямбля.

- 1) Какие компоненты и какой вкус придают этим минеральным водам?
- 2) Что понимают под «общей минерализацией воды»? Ответ обоснуйте расчетами на примере «Березовской».
- 3) Чем обуславливается жесткость воды и у какой из этих вод она выше?
- 4) Могут ли концентрации сульфат-ионов и ионов кальция в «Миргородской» одновременно иметь максимальные значения, если вода без осадка и прозрачная, а произведение растворимости сульфата кальция равно $9,1 \cdot 10^{-6}$?
- 5) Верно ли указан состав «Березовской»? Ответ обоснуйте расчетом, исходя из электронейтральности раствора.
- 6) Какой наиболее вероятный компонент, не указанный на этикетке, входит в состав «Миргородской»?
- 7) Какие выдающиеся научные достижения принадлежат Н. Н. Бекетову и А. М. Бутлерову?

Решение

1) В растворах подобного состава вкус определяется компонентами, содержание которых наибольшее. «Миргородская» содержит хлорид + натрий + калий. Хлорид натрия имеет соленый вкус, а хлорид калия — горький. Вкус может быть от солоноватого до горького. «Березовская» содержит гидрокарбонат и магний. Следует ожидать горький вкус (сульфат магния — горькая соль), однако на самом деле вода имеет вкус, похожий на вкус раствора пищевой соды.

2) Общей минерализацией называют сухой остаток после термического выпаривания воды. Это следует из того факта, что сумма масс ионов в «Березовской» (873,3 мг) превышает ее общую минерализацию. Если рассчитать разложение гидрокарбоната при выпаривании



что приводит к потере 235,6 мг массы, то масса сухого остатка может составить $873,3 - 235,6 = 637,7$ мг, что несколько больше, чем указано на этикетке. Это различие можно объяснить неполным разложением гидрокарбоната или неточным составом минеральной воды (см. вопрос 5).

3) Жесткость воды обусловлена катионами металлов II группы, образующих нерастворимые соли с жирными кислотами. Поэтому, несмотря на большую общую минерализацию, «Миргородская» более мягкая.

$$4) c_{\max}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{300 \text{ мг}}{96 \cdot 10^3 \text{ мг/моль}} = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$c_{\max}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{50 \text{ мг}}{40 \cdot 10^3 \text{ мг/моль}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Произведение этих величин составляет $3,91 \cdot 10^{-6}$, это меньше произведения растворимости сульфат-ионов и ионов кальция. Поэтому ответ: могут.

5) Рассчитаем состав «Березовской», ммоль/л:

Катионы:	железо	0,003 г	0,536
	калий	0,0763	1,956
	кальций	0,074	1,850
	магний	0,207	8,519
Анионы:	хлорид	0,0124	0,349
	сульфат	0,037	0,385
	гидрокарбонат	0,4636	7,600

На основе закона сохранения заряда, $c(\text{катионов}) = c(\text{анионов})$, т. е. концентрация катионов должна равняться концентрации анионов. Проверка показывает, что даже без железа (его ионы могут быть как двух-, так и трехзарядными)

$$c(\text{K}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) + 2c(\text{Mg}^{2+}) \gg c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-).$$

Это означает, что или не указаны все главные компоненты минеральной воды, или аналитики допустили значительную ошибку. Приведенный состав правильным быть не может.

6) Вода желтеет при окислении кислородом воздуха растворенных в ней органических веществ, однако продукты такого окисления обычно не опалесцируют. Компонент, обуславливающий такие свойства воды, скорее всего, сульфид-ион, потому что именно растворы коллоидной серы имеют способность опалесцировать.

7) Н. Н. Бекетову принадлежат такие выдающиеся научные достижения: открытие ряда активностей металлов, алюмотермии, получения щелочных металлов, технологии получения серной кислоты из глауберовой соли; а А. М. Бутлерову — теория строения органических соединений, научные основы пчеловодства.

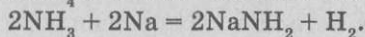
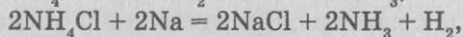
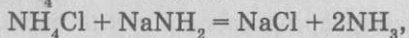
194. (Симферополь-95, 2.1.5)

Станислав Лем сообщил, что в одном из путешествий космопроходец Ийон Тихий попал на планету Огненную, где реки, моря и океаны заполнены жидким аммиаком, а суша образована NaNO_3 . На Огненной аммиак выполняет ту же функцию, что и вода на Земле. Подобно воде, аммиак в небольшой степени автоионизирован: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$. На консервной фабрике Тихого удивили такие факты: 1. Банки для консервирования огурцов моют разбавленным раствором амида натрия (NaNH_2) в жидком аммиаке. 2. Маринад для консервации готовят, добавляя к аммиаку хлорид натрия и немного хлорида аммония. 3. Лаборант, который не смог правильно определить содержание NaCl в маринаде, был отправлен под душ из жидкой воды.

- 1) К каким классам соединений на Огненной относятся NaNH_2 , NaCl , NH_4Cl ? Приведите уравнения реакций, характеризующих свойства этих соединений в жидком аммиаке и свойства самого жидкого аммиака.
- 2) С помощью каких из упомянутых реактивов определяют кислотность почв на Огненной?
- 3) Почему после мытья банки споласкивают жидким аммиаком?
- 4) Какова судьба лаборанта?
- 5) Какой способ, исходя из условий задачи, вы можете предложить для определения содержания хлорида натрия в маринаде?

Решение

1) NaNH_2 — основание, NaCl — соль сильной кислоты и сильного основания, NH_4Cl — кислота.



2) Для объемного титрования необходим раствор щелочи — $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$.

3) Консервантом является слабый раствор кислоты, а после мытья на стенках остается небольшое количество щелочи, которую и смывают растворителем.

4) Вероятно, «сварится».

5) При большом содержании соли лучше всего выпарить растворитель и взвесить соль, при малом подходит осадительное (или потенциометрическое) титрование, например, раствором ацетата свинца:



195. (Запорожье-97, 2.1.1)

В таблице приведены некоторые физико-химические характеристики атомов химических элементов группы IA.

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомный радиус R , Å	1,57	1,91	2,35	2,50	2,72
Потенциал ионизации I_1 , эВ	5,40	5,04	4,34	4,17	3,89
Атомный объем V , см ³ /моль	...	23,70	45,4	55,80	...
Атомная масса A_r	...	22,990	39,102	85,470	132,905
Плотность d , г/см ³	0,534	0,970	...	1,532	1,870
ОВ-потенциал E^0 , В	...	-2,71	-2,93	-2,99	-3,02
Температура кипения, °С	1340	883	776	713	690

- 1) Объясните причину вторичной периодичности в изменении R и I_1 .
- 2) Заполните пропуски в таблице. E^0 для лития 2,50; 2,73 или 3,03 В (обоснуйте выбор); в природной смеси молярные доли ${}^6\text{Li}$ (5,27 %) и ${}^7\text{Li}$ (94,73 %).
- 3) Рассчитайте содержание изотопов ${}^{85}\text{Rb}$ и ${}^{87}\text{Rb}$ в молярных процентах.
- 4) Какие из щелочных металлов и почему можно получить в чистом виде из оксидов восстановлением их при

800 °С кальцием ($E^0 = -0,44$ В)? Напишите уравнения реакций, укажите условия протекания.

Решение

1) Вторичная периодичность выражается в закономерном изменении свойства внутри группы. В данном случае изменение радиусов объясняется d -сжатием, а излом на кривой энергии ионизации — экранирующим эффектом 10 электронов d -подоболочки.

2) $E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,03$ В, столь большая величина обусловлена аномально большой энергией гидратации катиона лития, тогда как энергии ионизации Li и Na относительно близки. Предположим, что атомная масса изотопа совпадает с его массовым числом, и рассчитаем атомную массу по формуле $A_r = 0,0527 \cdot 6 + 0,9473 \cdot 7 = 6,95$.

Атомный объем — это объем, приходящийся на 1 моль вещества, его можно рассчитать так:

$$V = \frac{M}{d} = \frac{6,95 \text{ г/моль}}{0,534 \text{ г/см}^3} = 13,0 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

3) Если атомная масса изотопа совпадает с его массовым числом, можем записать уравнение:

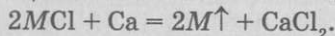
$$85 \cdot x + 87 (1 - x) = 85,470,$$

где x — молярная доля изотопа ^{85}Rb . Отсюда $x = 0,765$, то есть природный элемент содержит 76,5 % изотопа ^{85}Rb и 23,5 % изотопа ^{87}Rb .

Справочные данные: $x(^{85}\text{Rb}) = 72,17$ %.

Отклонение говорит о том, что исходное предположение не совсем верно, и для расчета мы должны использовать точные атомные массы изотопов.

4) Отметим сразу, что стандартные электродные потенциалы неприменимы для такого рассуждения, поскольку реакция проводится не в воде. Несмотря на значительно меньшую активность кальция, при 800 °С им можно восстановить К, Rb, Cs, которые, испаряясь, удаляются из зоны реакции, смещая равновесие вправо. Обозначим щелочной металл M . Тогда уравнение реакции —



196. (Харьков-98, 2.1.1, 2.1.2)

В таблице приведены некоторые физико-химические характеристики атомов химических элементов группы IVA.

Свойство	C	Si	Se	Sn	Pb
Энергии ионизации I_1 , эВ	11,3		7,9		
Сродство к электрону A , эВ	1,27	1,38	1,74	1,25	1,14
Электроотрицательность χ	1,72	1,55			
Энергии связей, кДж/моль:					
E—E	347	176	167	135	—
E—H в EH_4	414	293	310	287	—
E—Cl в ECl_4	331	360	355	343	—
E—O (sp^3)	352	368	—	—	—
E=O (sp^2)	724	602	—	—	—

- 1) Заполните пропуски в таблице, если пропущены: энергии ионизации I_1 — 8,1; 7,4; 7,3 эВ; электроотрицательности χ — 2,50; 2,02; 1,74 эВ. Выбор поясните.
- 2) Оцените склонность элементов к образованию цепи E—E. Для кремния, германия и олова запишите общую формулу полигидридов и полигаллидов.
- 3) Объясните аномалии в изменении энергии связей E—H. Почему SiH_4 и SnH_4 гидролизуются водой со следами OH^- , а GeH_4 гидролизуеться в растворе NaOH с $\omega > 15\%$? Напишите уравнения реакций EH_4 ($\chi_n = 2,06$).
- 4) Объясните аномалию в изменении энергии связей E—Cl. Напишите уравнения, укажите условия, объясните разницу в продуктах реакции и условиях гидролиза CCl_4 , SiCl_4 , SnF_4 .
- 5) Почему известно много изополисиликатов, а изополикарбонаты отсутствуют? Обоснуйте ответ расчетом, учитывая энергии связей.

Решение

- 1) Заполняем пропуски в таблице.

Свойство	C	Si	Se	Sn	Pb
Энергия ионизации I_1 , эВ	11,3	8,1	7,9	7,3	7,4*
Электроотрицательность χ	2,50	1,74	2,02**	1,72	1,55

* Увеличивается за счет лантаноидного сжатия.

** Увеличивается за счет большого сродства к электрону.

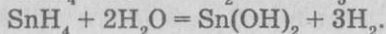
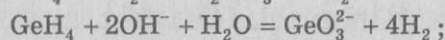
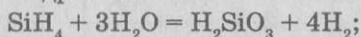
2) Способность элементов к образованию цепей уменьшается в ряду: $C \gg Si \sim Ge > Sn$.

Общая формула полигидридов и полигалидов:

$$E_n X_{2n+2} \begin{cases} \text{для Si существуют гидриды и галиды;} \\ \text{для Ge существуют только гидриды;} \\ \text{для Pb гидриды и галиды не существуют.} \end{cases}$$

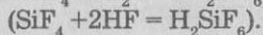
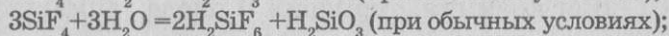
3) Исходя из электроотрицательности χ , связи $Si^{+8}-H^{-8}$ и $Sn^{+8}-H^{-8}$ полярны, а связь Ge^0-H^0 неполярна.

Уравнения гидролиза:

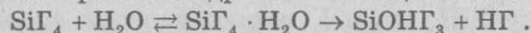


4—5) Начиная с кремния возможно образование дополнительной p -связи ($p_\pi - d_\pi$):

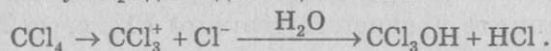
$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$ (при повышенных давлении и температуре);



В соединениях кремния гидролиз — ассоциативный:



В соединениях углерода — диссоциативный:



В изополисоединениях есть мостики $E-O-E$, их энергии связи:

$$2E_{C-O} = 352 \cdot 2 = 704 \text{ кДж / моль (менее выгодно);}$$

$$E_{C=O} = 724 \text{ кДж / моль (более выгодно);}$$

$$2E_{Si-O} = 368 \cdot 2 = 736 \text{ кДж / моль (более выгодно);}$$

$$E_{Si=O} = 602 \text{ кДж / моль (менее выгодно).}$$

197. (Львов-96, 1.1.3, 2.1.2)

В некотором соединении примерно треть массы приходится на хром, остальные — хлор и кислород, причем атомные доли этих двух элементов одинаковы.

1) Найдите формулу соединения.

2) Всем ли найденным вами вариантам состава могут отвечать реальные вещества? Дайте необходимые обоснования.

- 3) Какие другие элементы VI группы образуют аналогичные соединения? Приведите их формулы, охарактеризуйте пространственное строение молекул, отношение веществ к воде, кислотам, щелочам, напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение

1) Формула соединения: CrO_aCl_a . Массовая доля кислорода — x , массовая доля хлора — $(67 - x)$.

$$1 : a : a = \frac{33}{52} : \frac{x}{16} : \frac{67-x}{35,5}$$

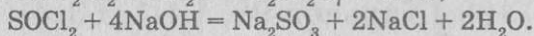
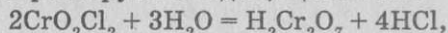
Отсюда $35,5x = 16(67 - x)$ и $x = 20,8$.

$$1 : a : a = 0,64 : 1,3 : 1,3 = 1 : 2 : 2.$$

2) Формула соединения: CrO_2Cl_2 . Гипохлорит хрома (II) не существует, поэтому CrO_2Cl_2 — диоксодихлорид хрома (VI), или хлористый хромил.

3) Аналогичные соединения существуют и для других элементов группы VI: SO_2Cl_2 , SeO_2Cl_2 , MoOCl_3 , SOCl_2 и др. SO_2Cl_2 имеет тетраэдрическое строение, SOCl_2 — треугольно-пирамидальную форму.

Приведенные соединения относятся к «кислотному» типу, хлорангидриды кислот реагируют с водой, щелочами:



198. (Ужгород-99, 2.1.2)

Приведите структурные формулы NH_4^+ , N_2H_5^+ , CO_3^{2-} , NO_3^- , RNO_2 (где $\text{R} = \text{Cl}, \text{H}, \text{SbF}_6^-$) и дайте ответы на следующие вопросы.

- 1) У какого из катионов — NH_4^+ или N_2H_5^+ — более сильные восстановительные свойства?
- 2) Почему устойчивости анионов CO_3^{2-} , NO_3^- и соответствующих кислот H_2CO_3 , HNO_3 различаются?
- 3) Объясните различные окислительно-восстановительные свойства соединений RNO_2 .

Решение

1) NH_4^+ имеет симметричную тетраэдрическую структуру, слабая кислота, слабый медленно реагирующий восстановитель, не

образует комплексов. $N_2H_5^+$ имеет несимметричную структуру, один из атомов N имеет неподеленную пару, высокореакционный сильный восстановитель.

2) CO_3^{2-} и NO_3^- имеют плоскую треугольную структуру, валентный угол 120° , центральные атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, общее число валентных электронов равно 12, из них 6 идет на образование трех σ -связей, и 6 π -электронов (2 связывающих и 4 несвязывающих). Наличие 6 π -электронов обуславливает ароматическую стабилизацию анионов CO_3^{2-} и NO_3^- (правило Хюккеля).

3) Соединения RNO_2 в зависимости от R имеют следующие структуры: $R-NO_2$ — плоская треугольная структура, связи $O-N-O$ расположены под углом 120° ($R = Cl$);

NO_2^+ — линейная структура ($R = SbF_6^-$);

NO_2^- — изогнутая структура ($R = H$).

$\overset{+1}{Cl}\overset{+3}{NO_2}$ — окислительные свойства,

$\overset{+3}{H}NO_2$ — окислительно-восстановительная двойственность,

NO_2SbF_6 — окислительно-восстановительные свойства не характерны.

199. (Харьков-98, 1.1.1, 1.1.4)

В 1605 г. алхимик Libavii получил бинарное соединение А, впоследствии названное *spiritus fumans* (дымящий) *Libavii*. Это бесцветная жидкость, свежеприготовленный прозрачный водный раствор которой плохо проводит электрический ток. Однако со временем проводимость сильно увеличивается, а видимых изменений в растворе не наблюдается. При обработке избытком аммиачной воды водного раствора А ($m = 100,0$ г; $\omega = 3,00\%$) образуется белый студенистый осадок, полное обезвоживание которого приводит к получению белого осадка В, растворимого в щелочи. При прокаливании В с углем образуется твердый продукт В ($m = 1,365$ г), при обработке которого теплой соляной кислотой выделяется 257,5 мл (н. у.) водорода. Из полученного солянокислого раствора со временем можно выделить небольшое количество А.

- 1) Расшифруйте вещества А, Б и В.
- 2) Напишите уравнения реакций, объясните наблюдаемые явления.
- 3) Почему в названии А присутствует слово «*fumans*»?
- 4) Какие свойства А позволяют классифицировать его, с одной стороны, как соль, а с другой, — как кислоту?

Решение

1) Из условия задачи следует, что вещество В — металл. Расчет атомной массы x металла В:

$$\overset{1,365 \text{ г}}{2B} + 2n\text{HCl} = 2\text{BCl}_n + \overset{0,2575 \text{ л}}{n\text{H}_2 \uparrow}.$$

$$\underset{x, \text{ г/моль}}{2x} \qquad \qquad \qquad \underset{22,4 \text{ л/моль}}{22,4}$$

$$\frac{1,365}{2x} = \frac{0,2575}{22,4}.$$

Отсюда $x = 59,37 n$. При $n = 2$ $x = 118,7$ г/моль (олово). Следовательно, вещество В — Sn. Масса А в водном растворе равна 3 г. Поскольку А — бинарное соединение олова с неизвестным элементом Г, масса Г равна $3 - 1,365 = 1,635$ г. Формула А — $\text{Sn}_k\text{Г}_n$, причем $n = 2$ или 4.

Расчет атомной массы y элемента Г:

$$\overset{1,365 \text{ г}}{\text{Sn}_k} \quad \overset{1,635 \text{ г}}{\text{Г}_n}.$$

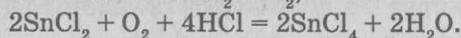
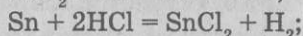
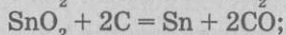
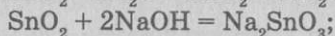
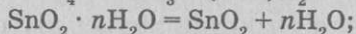
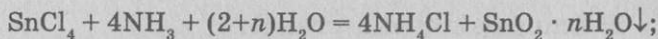
$$\underset{118,7 \text{ г/моль}}{118,7 \text{ г/моль}} \quad \underset{y \text{ г/моль}}{y \text{ г/моль}}$$

$$\frac{1,365}{k \cdot 118,7} = \frac{1,635}{n \cdot y}. \text{ Отсюда } ny = 142,2 k.$$

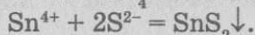
n	k	y	Г
2	1	71,1	—
2	2	142,2	—
2	3	213,3	—
4	1	35,5	Cl
4	2	71	—
4	3	106,5	—
4	4	142	—

Следовательно, соединение А — SnCl_4 , В — SnO_2 .

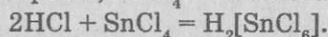
2—4) $\text{SnCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$ (электропроводность раствора обусловлена диссоциацией HCl);



Наличие в соли SnCl_4 иона Sn^{4+} доказывает реакция



С другой стороны, SnCl_4 — кислота Льюиса,



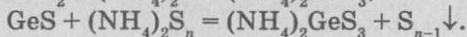
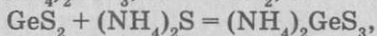
200. (Львов-96, 1.1.1, 1.1.3)

Сульфиды *A* и *B* одного и того же металла не растворимы в воде. На их смесь действовали раствором сульфида аммония. Вещество *A* растворилось с образованием соединения *C*, массовая доля азота в котором равна 13,69 %. К полученной суспензии долили раствор полисульфида аммония. Растворился весь осадок.

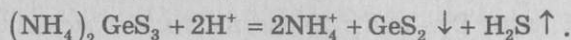
- 1) Определите металл, соединения *A*, *B*, *C*, запишите уравнения упомянутых реакций.
- 2) Какой из сульфидов выпадает в осадок при подкислении конечного раствора? Почему? Приведите уравнение реакции.
- 3) Опишите поведение сульфидов других металлов этой подгруппы в условиях проведенных опытов Периодической системы.

Решение

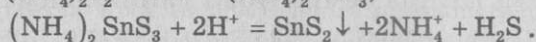
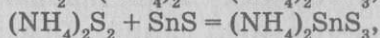
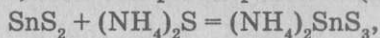
1) Предположим, что *A* и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ реагируют в отношении 1 : 1, тогда *C* — это $(\text{NH}_4)_2\text{ЭS}_x$, где Э — неизвестный элемент. Вычислим молярную массу *C*: $M(C) = \frac{28}{0,1369} = 204,6 \text{ г/моль}$, или $204,6 = 36 + A + 32x$, где *A* — атомная масса Э. $A = 168,5 - 32x$. При $x = 3$ $A = 72,5 \text{ г/моль}$ (германий). Следовательно, соединение *C* — это $(\text{NH}_4)_2\text{GeS}_3$; *A* — GeS_2 , *B* — GeS .



2) При подкислении раствора



3) Поведение сульфидов олова аналогично поведению описанных сульфидов, а PbS не растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



201. (Донецк-2001, 2.1.1)

Вот атом, который построил Бор.

Это — ??????, который в центр помещен Атома,

Который построил Бор.

А вот ????????,

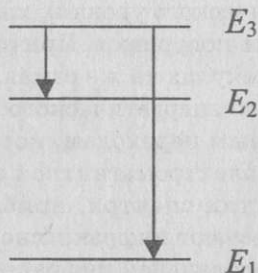
Который стремглав облетает ??????,

Который в центр помещен

Атома, который построил Бор.

В. Турчин

- 1) Заполните пропуски в тексте.
- 2) Модель какого атома и на основе каких экспериментальных данных построил Нильс Бор?
- 3) В атоме электрон, переходя с высшего энергетического уровня E_2 на низший уровень E_1 , излучает электромагнитную энергию. Пусть электрон переходит:
 - с уровня E_2 на уровень E_1 ;
 - с уровня E_3 на уровень E_1 ;



Объясните, для которого из электронных переходов — $E_2 \rightarrow E_1$ или $E_3 \rightarrow E_1$: а) длина волны меньше; б) частота излучения больше?

- 1) Спектры излучения возбужденных атомов состоят из огромного числа отдельных линий (например, в спектре атома железа свыше 4000 линий). Почему: а) спектры атомов содержат намного больше линий, чем это предусматривает модель атома Бора; б) спектры поглощения молекулами видимого света являются, в отличие от атомарных спектров, непрерывными?
- 2) Объясните, чем отличаются следующие утверждения: а) космический корабль вышел на заданную орбиту; б) электрон занимает $1s$ -орбиталь.

Решение

- 1) Протон; электрон.

2) Бор построил модель атома водорода. Основой для этого служили, во-первых, данные опытов Г. Гейгера и Э. Марсдена, сотрудников Э. Резерфорда, по бомбардировке золотой фольги альфа-частицами (этот эксперимент свидетельствовал о «планетарном строении» атома) и, во-вторых, результаты исследования спектров излучения атомарного водорода.

3) По формуле Планка $\Delta E = h\nu$. Поскольку $E_2 - E_1 < E_3 - E_1$, в первом случае частота излучения меньше. Частота излучения $\nu = c / \lambda$, где c — скорость света, λ — длина волны. Поэтому чем больше частота излучения, тем меньше длина волны.

4) Согласно модели Бора, энергия электрона в атоме зависит лишь от номера орбиты, на которой находится электрон. В квантово-химической модели атома этому номеру отвечает главное квантовое число (номер энергетического уровня), каждый энергетический уровень делится еще на подуровни. Причина возникновения спектральных линий в молекулах та же самая, что и в атомах — переход электронов с одного энергетического уровня на другой. Но в молекуле к электронным переходам, которые отвечают поглощению или излучению электромагнитной энергии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, прибавляются еще колебательные переходы (отвечают инфракрасной области спектра) и вращательные переходы (в дальней инфракрасной и микровол-

новой областях спектра). Поскольку расстояние между электронными энергетическими уровнями намного превышает расстояние между колебательными и вращательными уровнями, спектры поглощения молекулами видимого света имеют непрерывный вид.

5) Орбита означает траекторию движения, и в каждый момент времени можно точно указать положение космического корабля на орбите. Для электрона в атоме построить траекторию нельзя, допустимо определять лишь вероятность пребывания электрона в каждой точке пространства. Атомная орбиталь — это математическая функция, которая характеризует пространственное распределение электрона в атоме. Ее изображают так, чтобы она ограничивала участок пространства, внутри которого вероятность обнаружить электрон равняется приблизительно 0,95.

3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 10 КЛАССА

3.1. Методический комментарий к решению задач

Ученики 10 класса должны уже в полном объеме усвоить теоретический материал по общей и неорганической химии, указанный в «Программе подготовки к Всеукраинским олимпиадам юных химиков». В отличие от задач для 9 класса теперь требуются более глубокие знания по темам «Теория химической связи. Строение и свойства комплексных соединений», «Кинетические закономерности химических процессов», «Электрохимия». На областных и Всеукраинских олимпиадах юных химиков ученикам 10 класса могут быть предложены задачи по органической химии, решение которых потребует знакомства с такими вопросами, как особенности строения и реакционной способности органических соединений, основные механизмы реакций органических веществ, свойства алканов, циклоалканов, алкенов, алкадиенов, алкинов, аренов и их галогенопроизводных, основные

классы органических соединений (спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры).

3.1.1. Теория химической связи. Строение и свойства комплексных соединений*

При подготовке к решению задач по этой теме учащиеся углубляют полученные ранее знания об электронном и геометрическом строении простых молекул и ионов, а также частиц с координационными связями. Теперь им необходимо познакомиться с такими вопросами:

- 1) Описание химической связи в рамках метода валентных связей, понятие о резонансе и резонансных структурах.
- 2) Основные идеи метода молекулярных орбиталей, электронные конфигурации гомо- и гетеронуклеарных двухатомных молекул и ионов, образованных элементами I и II периодов Периодической системы.
- 3) Описание химической связи в координационных соединениях с точки зрения теории поля лигандов.
- 4) Расщепление *d*-уровня иона металла в полях октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Сильное и слабое поля лигандов. Магнитные свойства комплексов.
- 5) Виды изомерии комплексных соединений.
- 6) Основы экспериментального исследования структуры химических соединений: принципы инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), интерпретация простых ИК-спектров с использованием таблицы частот, интерпретация простых спектров протонного магнитного резонанса (ПМР).

Наибольшие трудности у школьников вызывает получение начальных сведений о методе ЯМР и расшифровке спектров. Не затрагивая физической сущности метода, сформулируем элементарные принципы расшифровки простейших спектров ПМР. Метод ПМР основан на поглоще-

нии молекулами энергии при взаимодействии вещества с магнитным полем. Спектр ПМР представляет собой совокупность пиков, характеризующих поглощение энергии внешнего магнитного поля протонами вещества.

Число групп сигналов указывает, сколько неэквивалентных сортов протонов есть в молекуле. Например, в спектре *n*-пропана есть две группы сигналов, обусловленных двумя группами эквивалентных протонов: 1) $-\text{CH}_3$; 2) $-\text{CH}_2-$.

Важную информацию несет положение сигналов на оси абсцисс. Смещение сигналов спектра в зависимости от химического окружения протонов называют химическим сдвигом (δ) и измеряют в миллионных долях (м.д.). В эталонном соединении — тетраметилсилане $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ — δ принят равным нулю; на шкале химических сдвигов (δ -шкале) положение сигнала тетраметилсилана принимают за 0 м.д. Сигналы ПМР органических соединений обычно появляются слева от сигнала этанола и лежат в области 0—10 м.д. Большим численным значениям δ (примерно больше 4—5) соответствует поглощение энергии в так называемом слабом поле, а относительно малым δ отвечает область сильного магнитного поля.

Чем больше электроотрицательность атома, расположенного вблизи поглощающего протона, тем выше значение δ :

Тип протона	δ , м. д.	Тип протона	δ , м. д.
$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{R} \\ \text{⋈} \end{array}$	0,9—1,8	$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{⋈} \end{array}$	3,1—4,1
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \text{⋈} \end{array}$	2,1—2,5	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \text{⋈} \end{array}$	2,7—4,1
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{Ar} \\ \text{⋈} \end{array}$	2,3—2,8	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O}- \\ \text{⋈} \end{array}$	3,3—3,7
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Ar} \\ \text{⋈} \end{array}$	6,5—6,8	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \text{⋈} \end{array}$	9—10
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{R} \\ \text{H}-\text{O}-\text{Ar} \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,5-5 \\ 6-8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{Ar} \end{array}$	6—8

Интенсивность сигналов указывает на относительное содержание протонов каждого типа в молекуле. Например, в спектре *n*-пропана интенсивности пиков относятся друг к другу как 1 : 3 в соответствии с числом протонов в метиленовой группе (2) и двух метильных группах (6).

В спектрах ПМР часто наблюдается *расщепление* одного сигнала на несколько близко расположенных пиков. Это расщепление является следствием взаимодействия рассматриваемых протонов с другими неэквивалентными протонами (или другими ядрами с нечетными массовыми числами). Сигнал, расщепленный на два пика, называют *дублетом*, на три — *триплетом*, на четыре — *квартетом* и т. д. Число пиков, на которые расщепляется сигнал от отдельного вида протонов, называется *мультиплетностью*.

В первом приближении *мультиплетность сигнала протона равна $n + 1$* , где *n* — число протонов, находящихся у соседнего с данным атома углерода (у *вицинального* атома). Эквивалентные протоны не расщепляют сигналы друг друга. Так, в молекуле *n*-пропана протоны метиленовой группы $-CH_2-$ взаимодействуют с шестью протонами двух метильных групп, и сигнал от них расщепляется на семь пиков; сигнал протонов метильной группы $-CH_3$ проявляется в виде трех пиков.

3.1.2. Кинетические закономерности химических процессов

Анализ кинетики гомогенных химических реакций представляет важный элемент подготовки школьника к участию в олимпиадах. Необходимы знания по формальной кинетике, о связи механизмов реакций с кинетическими уравнениями и о температурной зависимости констант скорости реакций. Основные вопросы для подготовки следующие:

- 1) Понятие средней и мгновенной скоростей. Кинетическое уравнение. Константа скорости реакции: физический смысл, размерность.
- 2) Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков.
- 3) Кинетика обратимых, последовательных и параллельных реакций первого порядка.
- 4) Механизм реакции и связь общего кинетического уравнения с кинетическими уравнениями отдельных стадий. Принцип квазистационарных концентраций.
- 5) Механизмы и кинетические закономерности реакций: радикального замещения в алканах, цепной свободно-радикальной полимеризации алкенов и их производных, радиоактивного распада.
- 6) Энергия активации и ее вычисление.
- 7) Гомогенный и гетерогенный катализ. Теория активированного комплекса.

3.1.3. Электрохимия

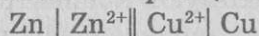
Электрохимия рассматривает взаимосвязь между электрической энергией и химическими реакциями. Для решения задач химических олимпиад особое значение имеет изучение следующих вопросов:

- 1) Гальванические элементы: система обозначений, электродные потенциалы, уравнение Нернста, реакция в гальваническом элементе как результат сочетания полуреакций, связь электродвижущей силы элемента (ЭДС) с $\Delta_r G$ реакции.
- 2) Электролиз и его законы.
- 3) Электропроводность растворов: удельная, молярная и эквивалентная; связь между ними. Использование кон-

дуктометрических данных для измерения констант равновесия реакций в растворах.

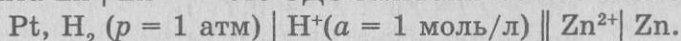
Опыт проведения олимпиад свидетельствует, что наибольшие трудности у учащихся вызывают вопросы, связанные с расчетом ЭДС гальванических элементов.

Гальваническими элементами называют такой тип электрохимических ячеек, в которых химические реакции приводят к возникновению электрического тока. Гальванический элемент изображают схемой, на которой *электрод с большим положительным стандартным электродным потенциалом записывают справа*, например:



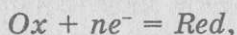
Граница твердой и жидкой фаз изображается одной вертикальной линией. Две линии указывают на границу между двумя жидкими фазами или на наличие солевого моста.

Электродным потенциалом называют ЭДС элемента, в котором стандартный водородный электрод является *левым* электродом. Например, электродный потенциал полужелатинного элемента $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$ — это ЭДС гальванического элемента



Стандартный электродный потенциал водородного электрода (давление водорода 1 атм, активность ионов H^+ в растворе 1 моль/л) условились считать равным нулю.

Все полуреакции записывают как процессы восстановления:



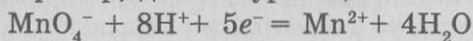
где *Ox* и *Red* — окисленная и восстановленная формы соответственно.

Зависимость электродного потенциала окислительно-восстановительной пары выражает уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E^0 — величина *стандартного потенциала электрода* (E при $a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}} = 1$), F — число Фарадея, 96500 Кл · моль⁻¹. Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют и другие реагенты (ионы водорода, гидроксильные ионы,

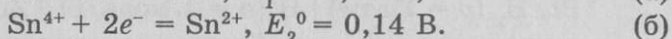
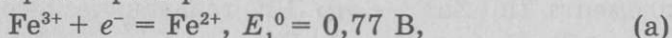
молекулы или ионы комплексантов и т. п.), в уравнение Нернста вводятся величины, учитывающие все виды частиц (при этом реагенты с постоянными активностями, равными единице, — растворитель, чистые твердые вещества — не учитываются). Например, для полуреакции



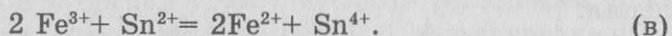
$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

При реакциях в разбавленных растворах отличием коэффициентов активности от единицы пренебрегают и вместо активностей используют концентрации реагентов.

Окислительно-восстановительная реакция состоит, по крайней мере, из двух полуреакций. Для того чтобы записать уравнение окислительно-восстановительной реакции, уравнения полуреакций комбинируют таким образом, чтобы сократить электроны, входящие в эти уравнения. ЭДС будет представлять собой разность электродных потенциалов. Рассмотрим пример:



Сначала умножаем уравнение полуреакции (а) на два (для сокращения числа электронов), затем вычитаем уравнение (б) из удвоенного уравнения (а). В результате получаем:



ЭДС элемента, в котором происходит реакция (в), $\Delta E = E_1 - E_2$ (стандартная ЭДС $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 0,77 \text{ В} - 0,14 \text{ В} = 0,53 \text{ В}$). Следует подчеркнуть, что удваивание полуреакции (а) не влияет на величину ЭДС (уравнения Нернста для «обычной» и удвоенной реакций тождественны).

3.2. Задачи районных олимпиад юных химиков

202. (1.1.1)

При сливании двух жидкостей выделился газ (стандартные условия). Предложите максимальное число принципиально различных вариантов ответа.

Решение

В условии не оговорено, являются ли жидкости индивидуальными веществами, поэтому можем считать их водными растворами.

1) $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, или $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (кисотно-основное взаимодействие);

2) $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$, второй раствор содержит катализатор, например, соль Cu^{2+} (катализ);

3) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ (окисление-восстановление);

4) $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при сливании, например, со спиртом, выделяет CO_2 из-за понижения его растворимости (физические свойства).

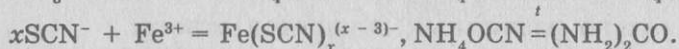
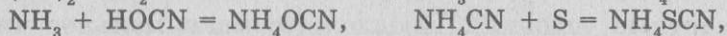
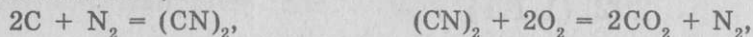
Возможно также большое число примеров из органической химии.

203. (1.1.1)

При горении углерода в электрической дуге в атмосфере газа X образовался газ Y , способный гореть на воздухе. Газ Y растворили в воде. После нейтрализации полученного раствора аммиаком из раствора можно выделить два вещества — A и B . Вещество A при нагревании с серой образует соль, используемую в фотографии и дающую с ионами Fe^{3+} интенсивное красное окрашивание. Вещество B при нагревании изомеризуется в мочевины. Определите вещества X , Y , A , B и запишите уравнения реакций.

Решение

Вещество X — N_2 , Y — $(CN)_2$, A — NH_4CN , B — NH_4OCN . Ключевым для решения задачи является знание реакции изомеризации цианата аммония в мочевины, именно эта реакция впервые доказала химикам взаимосвязь органических и неорганических веществ.

**204. (1.1.1)**

Современная химическая технология имеет дело с различными веществами, в том числе и с опасными для здоровья и жизни человека. Примерами последних служат сероводород, аммиак, сернистый газ, циановодород HCN , фосген $COCl_2$. Эти вещества перевозят в цистернах в сжиженном состоянии. В случае аварии разлитые жидкости испаряются в течение довольно долгого времени, особенно зимой. Предложите химические способы обезвреживания мест таких аварий.

Решение

H_2S — нейтрализовать каким-нибудь безвредным слабощелочным агентом, например содой Na_2CO_3 (сжигать, однако, нельзя; сульфат меди (II) также неприемлем, поскольку вторым продуктом реакции будет серная кислота). NH_3 — нейтрализовать, например H_3BO_3 или другим, более доступным, слабокислотным агентом. SO_2 — нейтрализовать слабощелочным раствором, например соды. HCN — необходимо связать цианид в устойчивый комплексный ион, например $Fe(CN)_6^{3-}$ или $Cu(CN)_4^{2-}$, для чего использовать оксиды, гидроксиды или карбонаты металлов. $COCl_2$ — нейтрализовать большим количеством воды, можно слабощелочного раствора или даже взвеси, например мела. Отметим, что не следует использовать для нейтрализации сильные кислоты и основания, иначе реакция будет протекать слишком бурно.

205. (1.1.4)

При взаимодействии 9,0 г железа с 4,8 г серы выделяется 15,1 кДж теплоты, а при взаимодействии 8,4 г железа с 9,0 г серы выделяется 15,2 кДж теплоты. Запишите уравнение основной реакции и рассчитайте ее тепловой эффект. Почему экспериментально определенные теплоты описанных процессов несколько различны?

Решение

Протекает реакция образования сульфида железа:
 $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$.

В первом случае имеем:

$n(\text{Fe}) = 0,161$ моль, $n(\text{S}) = 0,150$ моль, $n(\text{FeS}) = 0,150$ моль, тепловой эффект 101 кДж/моль.

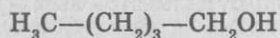
Во втором случае имеем:

$n(\text{Fe}) = 0,150$ моль, $n(\text{S}) = 0,281$ моль, $n(\text{FeS}) = 0,150$ моль, тепловой эффект 101 кДж/моль.

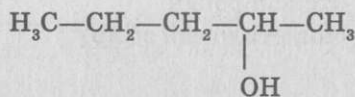
Если воспроизводим только экспериментальный результат, это означает, что при избытке серы в небольшой степени протекает еще одна реакция: $\text{FeS} + \text{S} = \text{FeS}_2$, которая также экзотермична.

206. (2.1.2)

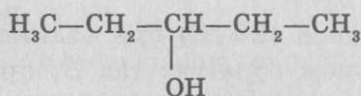
Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Назовите эти соединения по систематической номенклатуре.

Решение

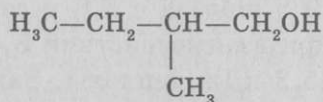
пентанол-1



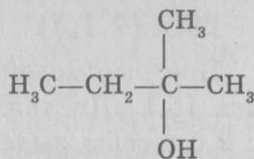
пентанол-2



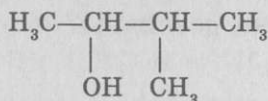
пентанол-3



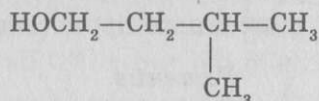
2-метилбутанол-1



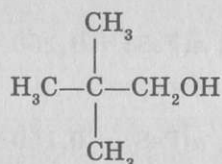
2-метилбутанол-2



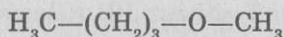
3-метилбутанол-2



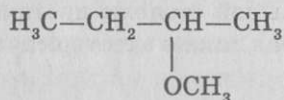
3-метилбутанол-1



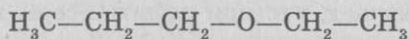
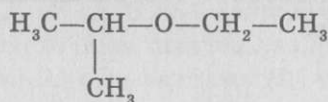
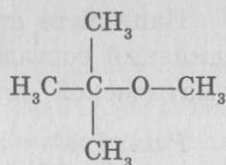
2,2-диметилпропанол-1 (неопентанол)



1-метоксибутан



2-метоксибутан

1-этоксипропан
(пропилэтиловый эфир)2-этоксипропан
(изопропилэтиловый эфир)*трет*-бутилметилловый эфир

207. (1.1.1).

Жидкость А (20 °С) при взаимодействии с металлическим натрием образует газ В, при пропускании которого над нагретым никелевым катализатором образуются два газа С и D и водород. Гидратация смеси газов С

и *D* приводит к бутанолу-2. Определите вещества *A—D*, запишите уравнения реакций.

Решение

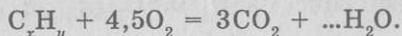
Бутанол-2 образуется при гидратации изомерных *n*-бутенов (*C* и *D*: бутен-1 и бутен-2, уточнить невозможно). Тогда газ *B* представляет собой *n*-бутан, а жидкость *A* — моногалогенэтан. Галоген выбираем из хлора и брома, поскольку речь идет о реакции Вюрца. Хлорэтан при 20 °С является газом, поэтому вещество *A* — бромэтан.

208. (1.1.4)

На сжигание 1 л газообразного углеводорода расходуется 4,5 л кислорода, при этом образуется 3 л углекислого газа (все объемы приведены к одинаковым условиям). Определите формулу углеводорода, опишите его химические свойства.

Решение

Как следует из закона Авогадро, объемы участвующих в реакции газов относятся как их количества вещества, поэтому:



Отсюда сразу находим $x = 3$, коэффициент при H_2O равен 3, $y = 6$. Брутто-формула углеводорода: C_3H_6 . Это может быть как пропен $H_3C-CH=CH_2$, так и циклопропан. Эти два углеводорода имеют довольно сходные свойства: легко гидрируются до пропана, обесцвечивают бромную воду, присоединяют галогеноводороды. Пропен, в отличие от циклопропана, легко присоединяет воду при кислотном катализе.

209. (1.1.2)

По каким признакам принято относить вещество к органическим или неорганическим? Приведите примеры, подтверждающие ваш ответ. Выберите из следующего списка

органические вещества и смеси, их содержащие. Приведите известные вам формулы веществ и составы смесей из списка: медицинский эфир, нашатырный спирт, столовый уксус, олеум, олифа, капрон, алебастр, мел, раствор йода медицинский, питьевая сода, щавелевая кислота.

Решение

Ни одно из определений органического вещества не является исчерпывающим, потому что резкой границы между органическими и неорганическими веществами нет. Органическое вещество содержит углерод, как правило, также содержит водород и в структуре молекулы имеет связи $C-C$ и/или $C-H$.

Органические вещества:

медицинский эфир (диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$);

столовый уксус (водный раствор с массовой долей уксусной кислоты CH_3COOH 9 %);

олифа (ненасыщенные продукты переработки растительных масел и жиров);

капрон (органический полимер $(-NH-(CH_2)_5-C(O)-)_n$);

раствор йода медицинский (раствор I_2 в этаноле C_2H_5OH);

щавелевая кислота (простейшая дикарбоновая кислота $HOOC-COOH$).

Формулы остальных веществ:

нашатырный спирт (водный раствор аммиака NH_3);

олеум (раствор SO_3 в H_2SO_4);

алебастр (жженный гипс, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$);

мел ($CaCO_3$);

питьевая сода ($NaHCO_3$).

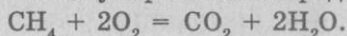
210. (3.1.2)

Почему реакции типа $H_2 + Cl_2$, $H_2 + O_2$ и тому подобное часто протекают со взрывом? Известно, что смесь метана с воздухом наиболее взрывоопасна при их объемных соотношениях 1 : 10. Объясните, почему соотношение таково. Каким будет это соотношение для смеси ацетилена C_2H_2 с кислородом? ацетилена с воздухом?

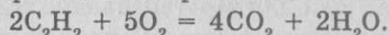
Решение

Речь идет о цепных реакциях. Даже неразветвленные цепные реакции, как в случае $H_2 + Cl_2$, при достаточно высокой

скорости приводят к резкому повышению давления за счет увеличения числа частиц. Число частиц особенно сильно увеличивается в ходе разветвленных цепных реакций, таково большинство реакций с участием молекулярного кислорода.



Содержание кислорода в воздухе примерно 20 %, следовательно, стехиометрической смесь метана с воздухом будет при их объемных соотношениях $1 : (2 : 0,20) = 1 : 10$. Скорость реакции максимальна при стехиометрическом соотношении реагентов.



Смесь ацетилена с кислородом наиболее опасна при объемном соотношении реагентов $2 : 5$ соответственно, с воздухом — при соотношении $2 : 25$.

211. (3.1.3)

При пропускании постоянного тока силой 6,4 А в течение 30 мин через расплав соли на катоде выделилось 1,07 г металла, а на аноде — около 1344 мл (приведено к н. у.) газа с плотностью по водороду 35,5. Определите состав соли.

Решение

Определим молярную массу эквивалентов металла, используя закон Фарадея:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me}) \cdot F}{I \cdot t} = \frac{1,07 \text{ г} \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{6,4 \text{ А} \cdot 30 \cdot 60 \text{ с}} = 8,96 \text{ г/моль}.$$

Перебирая значения z от 1 до 4, определяем молярную массу металла по формуле:

$$M(\text{Me}) = z \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right).$$

Подходят два металла: бериллий (I) и алюминий (III). Однако для бериллия валентность I нехарактерна. Значит, выделяется алюминий количеством вещества 0,04 моль.

На аноде выделяется хлор. Его количество вещества:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{1,344 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,06 \text{ моль}.$$

Теперь $n(\text{Al}) : n(\text{Cl}) = 0,04 : 0,12 = 1 : 3$, формула соли: AlCl_3 .

212. (3.1.3)

Запишите уравнения электродных полуреакций и суммарные уравнения реакций, протекающих при электролизе водных растворов следующих солей: FeCl_3 , NaBr , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Решение

При электролизе водных растворов на катоде происходит восстановление катиона или восстановление воды, на аноде — окисление аниона или окисление воды. Часто эти процессы протекают параллельно (конкурируют) в той или иной степени.

1) Катод: $\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe} \downarrow$;

анод: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$.

Реакция: $2\text{FeCl}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2$.

2) Металлы, стоящие в ряду напряжений до Mg , не выделяются при электролизе водных растворов.

Катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$;

анод: $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$.

Реакция: $2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$.

3) Сульфат-анион содержит серу в высшей степени окисления и не склонен к окислению (хотя в определенных условиях на аноде может протекать такой процесс: $2\text{SO}_4^{2-} - 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu} \downarrow$;

анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$.

Реакция: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} \downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \uparrow$.

4) катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$;

анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$.

Реакция: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$.

3.3. Задачи областных олимпиад юных химиков

213. (1990, 1.1.3)

Объемная доля радона в воздухе составляет $6 \cdot 10^{-18} \%$. В каком объеме воздуха (н. у.) находится одна молекула радона?

Решение

Согласно условию, в 100 л воздуха содержится $6 \cdot 10^{-18}$ л радона, тогда количество вещества $n_{\text{Rn}} = \frac{6 \cdot 10^{-18}}{22,4}$ (моль).

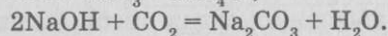
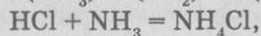
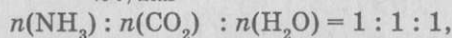
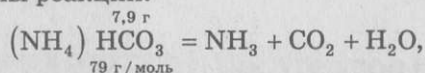
Молекула радона одноатомна. Число молекул радона $N = \frac{6 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 1,612 \cdot 10^5$. Это число молекул содержится в 100 л воздуха, а 1 молекула содержится в объеме воздуха: $\frac{100}{1,612 \cdot 10^5} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ л = 0,6 мл.

214. (1983, 1.1.4)

При прокаливании твердого вещества *A* массой 7,9 г образуются газообразные продукты *B*, *B*, *D* объемом 6,72 л. При н. у. вещество *B* — жидкость с массовой долей водорода 11,11 %, которая реагирует как с газом *B*, так и с газом *D*. При пропускании газовой смеси *B* и *D* через раствор кислоты или щелочи ее объем уменьшается вдвое. О каких веществах идет речь? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

В воде содержание водорода составляет 11,11 %, следовательно, вещество *B* — H_2O . Вода реагирует с CO_2 и NH_3 . Тогда возможны реакции:

**215. (1989, 1.1.3)**

При анализе двух солей натрия, имеющих одинаковый качественный состав, было найдено: натрия 32,4 % и 29,1 %; кислорода — 45,1 % и 30,4 %. При этом

неизвестно, к какому из соединений относятся найденные содержания элементов. Определите, какие соли проанализированы.

Решение

Соотношение атомов натрия и кислорода в солях:

$$\text{Na:} \quad \frac{32,4}{23} = 1,41; \quad \frac{29,1}{23} = 1,26,$$

$$\text{O:} \quad \frac{45,1}{16} = 2,82; \quad \frac{30,4}{16} = 1,90.$$

Это отвечает соотношению следующих целых чисел:

$$1,41 : 2,82 = 1 : 2, \text{ формула соли: } \text{NaA}_x\text{O}_2;$$

$$1,26 : 1,90 = 1 : 1,5 = 2 : 3, \text{ формула соли: } \text{Na}_2\text{B}_y\text{O}_3.$$

Содержание А и В в солях:

$$\text{A:} \quad 100 - 32,4 - 45,1 = 22,5 \%,$$

$$\text{B:} \quad 100 - 29,1 - 30,4 = 40,6 \%.$$

Найдем атомную массу А:

$$\frac{22,5}{\text{A} \cdot x} = \frac{45,1}{16 \cdot 2}, \quad \text{A} = 16 \text{ г/моль}.$$

Если удвоить атомные факторы, вещество А — сера, формула соли: Na_2SO_4 .

$$\text{Атомная масса В: } \frac{40,5}{\text{B} \cdot y} = \frac{30,4}{16 \cdot 3}, \quad M(\text{B}) = 64 \text{ г/моль}.$$

Формула соли: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

216. (1997, 2.1.4)

При 1200 К, что соответствует приблизительно температуре автомобильных выхлопных газов, константа равновесия реакции $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ составляет $1 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

Определите, соответствует ли равновесным условиям для этой реакции следующий состав выхлопных газов:

$\text{CO} - 0,3 \text{ г}$; $\text{O}_2 - 1,6 \text{ г}$; $\text{CO}_2 - 0,9 \text{ г}$ при общем объеме 10 л.

Как изменится концентрация CO_2 при введении в систему катализатора?

Решение

$$c_{\text{CO}} = \frac{0,3}{28 \cdot 10} = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{O}_2} = \frac{1,6}{32 \cdot 10} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{0,9}{44 \cdot 10} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}_2}^2} = \frac{(1,07 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{(2,05 \cdot 10^{-3})^2} = 1,36 \cdot 10^{-3}.$$

Полученное значение константы равновесия больше, чем в условии задачи. Значит, полученный состав не соответствует условию равновесия. При движении системы к равновесному составу концентрация CO_2 увеличится.

217. (1993, 2.1.4)

Константа равновесия системы $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при температуре 400°C составляет 40. Рассчитайте степень превращения водорода и йода в йодоводород (объемный процент), если концентрации исходных веществ одинаковы и равны $0,01$ моль/л.

Решение

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Концентрации					
исходные	0,01		0,01		—
изменение в реакции	x		x		$2x$
равновесные	$(0,01 - x)$		$(0,01 - x)$		$2x$

$$K_p = \frac{4x^2}{(0,01 - x)(0,01 - x)},$$

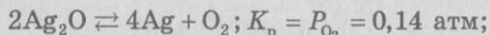
$$40 = \frac{4x^2}{(0,01 - x)(0,01 - x)}. \quad \text{Отсюда } x = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Степень превращения водорода в HI:

$$\alpha = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2}{10^{-2}} = 24 \%.$$

218. (1996, 2.1.4)

Константа равновесия реакции разложения оксида серебра при 400 °С равна 0,14 атм. Сколько граммов серебра можно получить в предварительно вакуумированной ампуле объемом 0,5 л при указанной температуре?

Решение

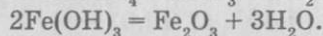
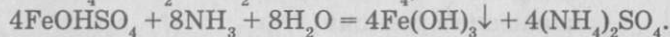
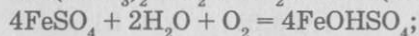
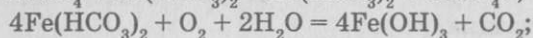
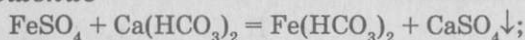
$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,14 \cdot 0,5}{0,082 \cdot 673} = 0,00125 \text{ моль};$$

$$m_{\text{Ag}} = 4 \cdot 0,00125 \text{ моль} \cdot 108 \text{ г/моль} = 0,54 \text{ г}.$$

219. (1989, 1.1.4)

В жесткую воду, содержащую гидрокарбонат кальция, прибавили 15,2 г сульфата железа (II) и пропустили ток воздуха. Для полного осаждения железа (III) прилили раствор, в котором содержалось 0,68 г аммиака. Образованный осадок прокалили.

Определите массу и состав осадка. Считайте, что сульфат кальция полностью перешел в осадок.

Решение

$$n(\text{FeSO}_4) = \frac{15,2}{152} = 0,1 \text{ моль};$$

$$n[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 0,1 \text{ моль};$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{0,68}{17} = 0,04 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeOHSO}_4) = 0,02 \text{ моль} = 1/2 n(\text{NH}_3);$$

$$n(\text{FeSO}_4) = 0,02 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeSO}_4) = 0,1 - 0,02 = 0,08 \text{ моль};$$

$$n(\text{CaSO}_4) = 0,08 \text{ моль};$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 0,08 \cdot 136 = 10,88 \text{ г};$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,05 \cdot 160 = 8 \text{ г}.$$

220. (1989, 1.1.4, 1.1.5, 2.1.5)

Раствор объемом 25 см^3 содержит гидроксид и карбонат натрия. Его титруют хлороводородной кислотой концентрацией $0,100 \text{ моль/л}$ в присутствии фенолфталеина. Исчезновение окраски происходит при введении $30,0 \text{ см}^3$ кислоты. Далее титрование продолжают с метиловым оранжевым. Красный цвет этого индикатора появляется при добавлении кислоты объемом $12,5 \text{ см}^3$.

Вычислите молярные концентрации гидроксида и карбоната натрия в растворе.

Решение

Объем раствора кислоты при первом титровании $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ равен 30 см^3 , а при втором титровании $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ — $12,5 \text{ см}^3$, что составляет $12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Объем кислоты при титровании щелочи: $30 - 12,5 = 17,5 \text{ (см}^3\text{)}$.

$$c(\text{OH}^-) = \frac{1,75 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \text{ моль/л}.$$

221. (1989, 1.1.5)

Растворимость сульфата аммония в воде в интервале температур $20\text{—}90^\circ\text{C}$ выражается зависимостью: $S = 0,1t + 40,8$; где S — массовая доля растворенного вещества (%) в насыщенном водном растворе, t — температура ($^\circ\text{C}$).

Сколько килограммов насыщенного водного раствора сульфата аммония при 26 °С нужно взять, чтобы приготовить 200 кг раствора соли с массовой долей 4 %?

Решение

Растворимость при 26 °С

$$S = 0,1 \cdot 26 + 40,8 = 43,4 \text{ \%}.$$

$$m(\text{соль}) = \frac{4}{100} \cdot 200 = 8,1 \text{ кг } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4;$$

$$m(\text{насыщ. р-р}) = \frac{8100 \text{ г} \cdot 100}{43,4} = 18,433 \text{ кг}.$$

222. (1990, 1.1.3, 1.1.4)

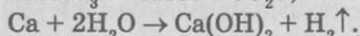
Газ, полученный при прокаливании 4,9 г бертолетовой соли, смешали в сосуде вместимостью 4 л с газом, полученным при взаимодействии 6 г металлического кальция с водой.

Определите массовые доли каждого газа и давление в сосуде при н. у.

В сосуде включили электрическую искру. Что произошло? Какими стали массовые доли газов и давление в сосуде?

Давлением паров воды пренебречь.

Решение



Определяем массу образованного кислорода: $n = 0,06$ моль; $m = 1,92$ г; массу образованного водорода: $n = 0,15$ моль; $m = 0,30$ г.

Общее количество вещества газов: $0,06 + 0,15 = 0,21$ моль.

$$\text{Общее давление смеси газов: } P = \frac{n \cdot RT}{V} = \frac{0,21 \cdot 0,082 \cdot 273}{4} =$$

$$= 1,17 \text{ атм. Отсюда массовые доли: } \omega_{\text{O}_2} = 86,5 \text{ \%}; \omega_{\text{H}_2} = 13,5 \text{ \%}.$$

При пропускании искры прошла реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно уравнению на 0,06 моль O_2 использовано $2 \cdot 0,06$ моль водорода и осталось в сосуде $(0,15 - 0,06 \cdot 2 = 0,03)$ моль водорода. Других газов в сосуде нет. Тогда $\omega_{\text{H}_2} = 100 \text{ \%}$, $\omega_{\text{O}_2} = 0$.

Давление 0,03 моль H_2 в объеме 4 л составляет

$$\frac{0,03 \cdot 0,082 \cdot 273}{4} = 0,17 \text{ атм.}$$

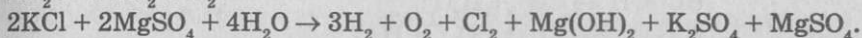
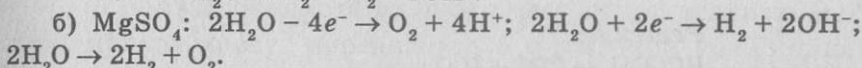
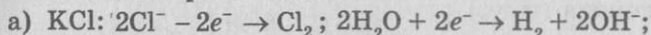
223. (1990, 1.1.1)

Как изменятся молярные концентрации хлорида калия и сульфата магния при электролизе раствора, содержащего эквимольную смесь этих солей?

Изменится ли ответ, если вместо сульфата магния использовать сульфат калия или цинка?

Решение

Электролиз солей:



KCl в растворе отсутствует, а концентрация $MgSO_4$ уменьшается вдвое.

Если вместо $MgSO_4$ взять $ZnSO_4$, то уменьшение концентрации произойдет сильнее из-за частичного превращения: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. Если взять K_2SO_4 , то его концентрация не изменится.

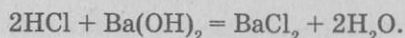
224. (1984, 1.1.4)

Смесь CO и CH_4 объемом 4,48 л (н. у.), содержащую примеси CO_2 , пропустили через баритовую воду. На титрование остатка $Ba(OH)_2$ использовано 25 мл 0,04 моль/л раствора HCl .

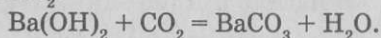
Определите содержание CO_2 в смеси (объемный процент), если известно, что на титрование такого же объема баритовой воды без предварительного пропускания смеси требуется 45 мл раствора HCl .

Решение

С диоксидом углерода прореагировало такое количество $Ba(OH)_2$, на взаимодействие с которым требуется $45 - 25 = 20$ мл 0,04 моль/л раствора HCl .



Использовано $0,02 \cdot 0,04 = 0,0008$ моль HCl ; образуется $0,0004$ моль BaCl_2 .



Прореагировало $0,0004$ моль диоксида углерода. Объемная доля диоксида углерода в исходной смеси:

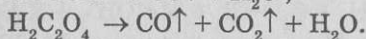
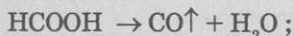
$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{0,0004 \cdot 22,4 \cdot 100}{4,48} = 0,2 \, \%.$$

225. (1990, 1.1.4)

При нагревании с серной кислотой $11,3$ г смеси щавелевой и муравьиной кислот образовалось $5,6$ л смеси оксидов углерода (н. у.).

Определите состав смеси кислот.

Решение



Пусть x — масса муравьиной кислоты, тогда $(11,3 - x)$ — масса щавелевой.

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{x}{46} \text{ (моль)}; n_{\text{CO}} = \frac{x}{46} \cdot 22,4 \text{ (моль)}; n_{\text{CO}_2} = \frac{11,3 - x}{90} \cdot 22,4 \text{ (моль)};$$

$$\frac{x}{46} + \frac{(11,3 - x) \cdot 2}{90} = \frac{5,6}{22,4} \quad (2 \text{ в числителе второго слагаемого}$$

говорит о том, что учтены два оксида CO и CO_2);

$$\frac{x}{46} + \frac{11,3 - x}{45} = 0,25; x = 6,66.$$

$$m_{\text{HCOOH}} = 6,66 \text{ г}; m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 4,64 \text{ г}.$$

226. (1990, 1.1.4)

Массовая доля серы в нефти составляет $1,7 \, \%$. Образующийся при сгорании нефти оксид серы (IV) удаляют из воздуха карбонатом кальция.

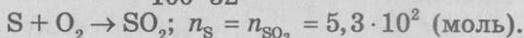
Вычислите массу карбоната кальция, необходимого для удаления сернистого газа, образующегося при сгорании 1 т нефти, если эффективность этого метода составляет $22 \, \%$.

Решение

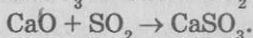
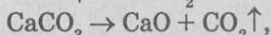
Найдем количество вещества серы в 1 т нефти.

100 т нефти содержат 1,7 т серы,

$$n_S = \frac{1,7 \cdot 10^6}{100 \cdot 32} = 5,3 \cdot 10^2 \text{ моль.}$$



Реакция поглощения SO_2 :



$$m(CaCO_3) = (5,3 \cdot 10^2 \text{ моль} / 0,22) \cdot 100 \text{ г/моль} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ г} = 240 \text{ кг.}$$

227. (1985, 1.1.3)

Аминокислота аланин имеет относительную молекулярную массу, определенную с высокой точностью, равную 89, и по результатам приближенного анализа содержит $37 \pm 5 \%$ углерода, $40 \pm 5 \%$ кислорода, $19 \pm 5 \%$ азота по массе, а также водород.

Выведите молекулярную формулу аланина.

Решение

По данным анализа в одной молекуле аланина углерод может содержаться от $0,32 \cdot 89 = 28,5$ а. е. м. до $0,42 \cdot 89 = 37,4$ а. е. м. Целому количеству атомов углерода соответствует лишь 36 а. е. м. — 3 атома. Аналогично находим: 32 а. е. м. — 2 атома кислорода, 14 — 1 атом азота.

Содержание водорода в 1 молекуле аланина $89 - 36 - 32 - 14 = 7$ а. е. м. — 7 атомов водорода.

Молекулярная формула аланина: $C_3O_2NH_7$.

228. (1995, 1.1.3, 3.1)

Углеводород, содержащий 10 % водорода, легко реагирует с бромом при освещении и в темноте и окисляется водным раствором перманганата калия при н. у. Известно, что при восстановительном озонолизе образуется лишь 2-оксопропаналь. Эбулиоскопическое исследова-

ние указывает на то, что молекулярная масса этого углеводорода меньше 200.

Установите формулу углеводорода и его строение.

Решение

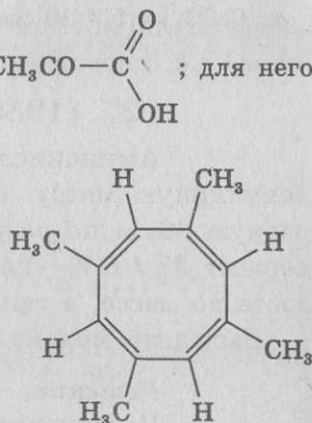
Формула углеводорода: C_xH_y , $\frac{y}{x} = \frac{120}{90} = \frac{4}{3}$.

Простейшая формула углеводорода: C_3H_4 , возможны варианты: C_9H_{12} и т. д. Искомый углеводород — $C_{12}H_{16}$. Молярная мас-

са — 160 г/моль. Продукт озонлиза: $CH_3CO-C \begin{matrix} O \\ // \\ OH \end{matrix}$; для него

нужен фрагмент $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ =CH-C= \end{matrix}$.

Ближайшими производными могли быть: диметилциклобутadiен (не существует), мезитилен (это ароматическое соединение не дает указанной качественной реакции), поэтому подходит 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраен-1,3,5,7 (см. рисунок).

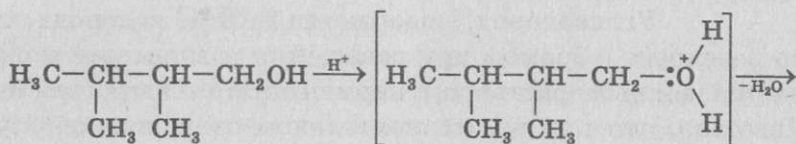


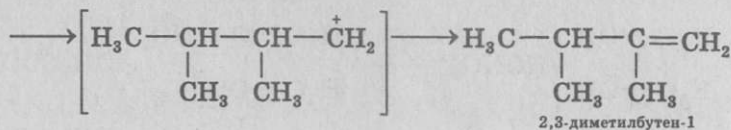
229. (1990, 3.1)

Как можно объяснить получение смеси алкенов при дегидратации 2,3-диметилбутанола-1 концентрированной серной кислотой?

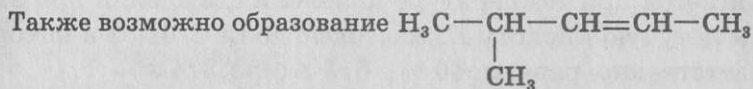
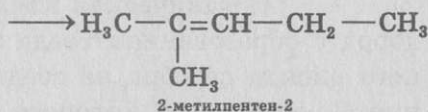
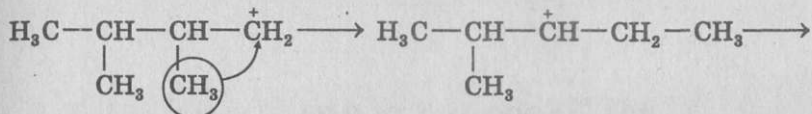
Назовите алкены, которые при этом образуются.

Решение





В образованном карбокатионе возможна миграция метильной группы на катионный центр:



4-метилпентен-2

Возможна *цис-транс*-изомерия.

230. (1993, 1.1.3, 3.1)

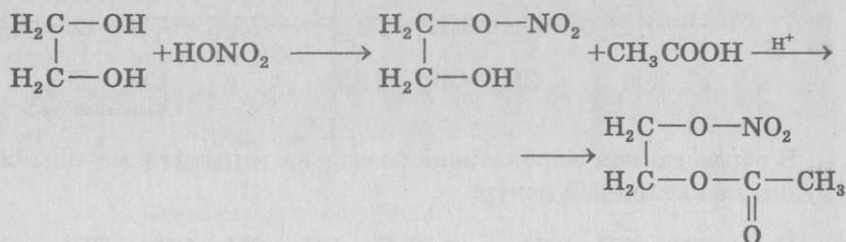
Этиленгликоль при взаимодействии с минеральной кислотой образовал соединение следующего элементного состава:

C — 22,48 %, H — 4,67 %, N — 13,08 %, O — 59,81 %.

Напишите уравнение реакции полученного вещества с уксусной кислотой в кислой среде.

Решение

$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = \frac{22,48}{12} : \frac{4,67}{1} : \frac{13,08}{14} : \frac{59,81}{16} = 1,86 : 4,67 : 0,93 : 3,73 = 2 : 5 : 1 : 4$. Следовательно, формула полученного вещества: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_4$. Тогда исходное вещество было эфиром азотной кислоты и этиленгликоля:



231. (1993, 1.1.3, 3.1)

Органическая кислота *A* присоединяет бромоводород с образованием соединения *B*. При действии влажного оксида серебра на соединение *B* образуется соединение *C*, окисление которого дает вещество *D*. Последнее разлагается при температуре плавления, выделяя при этом CO_2 и летучую кислоту *E*, массовые доли C, H, O в которой соответственно равны: 40 %; 6,7 %; 53,3 %.

Определите структуру всех соединений. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

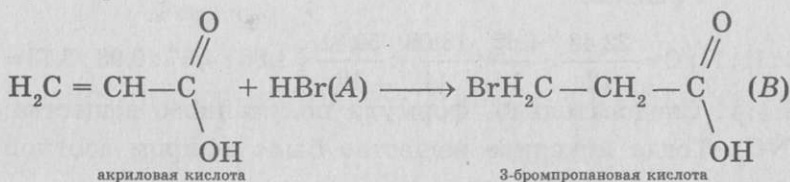
Формула летучей кислоты *E*: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

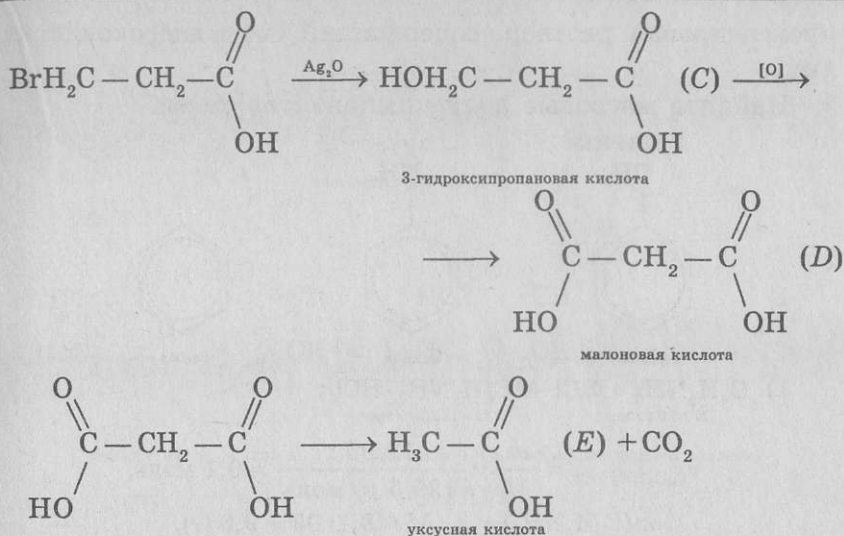
$$x:y:z = \frac{40}{12} : \frac{6,7}{1} : \frac{53,3}{16} = 1:2:1.$$

Эмпирическая формула: CH_2O (такая кислота не существует).

Тогда удвоим индексы. Получим формулу $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, или $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$.

Это уксусная кислота. Тогда все превращения будут идти следующим образом:



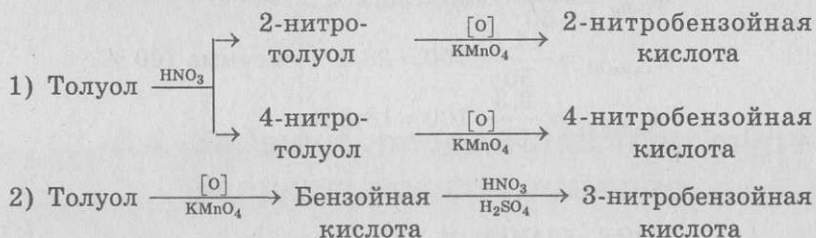


232. (1996, 3.1)

Предложите способы синтеза всех изомерных нитробензойных кислот из бензола.

Решение

Бензол + $\text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ толуол.



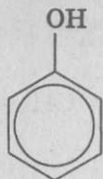
233. (1993, 1.1.4, 3.1)

Через 50 г смеси фенола, анилина и бензола пропустили газообразный хлористый водород. При этом выпал осадок массой 12,95 г. С такой же смесью полностью

прореагировал раствор, содержащий 8,4 г гидроксида калия.

Найдите массовые доли компонентов смеси.

Решение



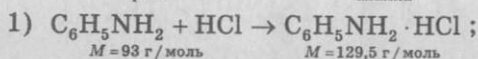
фенол



анилин



бензол

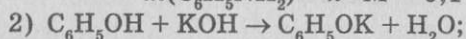


$M = 93 \text{ г/моль}$

$M = 129,5 \text{ г/моль}$

$$\nu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}} = \frac{m}{M} = \frac{12,95 \text{ г}}{129,5 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль},$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = n \cdot M = 0,1 \cdot 93 = 9,3 \text{ (г)}.$$



$$\nu_{\text{KOH}} = \frac{8,4 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}, \quad \nu_{\text{KOH}} = \nu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0,15 \text{ моль};$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = nM = 0,15 \cdot 94 = 14,1 \text{ (г)},$$

$$m_{(\text{C}_6\text{H}_6)} = m_{(\text{общ})} - (m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)) =$$

$$= 50 - (9,3 + 14,1) = 26,6 \text{ (г)}.$$

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{26,6}{50} \cdot 100 = 53,2 \%$$

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = \frac{14,1}{50} \cdot 100 = 28,2 \%$$

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = \frac{9,3}{50} \cdot 100 = 18,6 \%$$

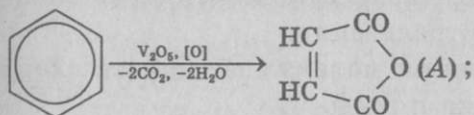
} в сумме 100 %.

234. (1994, 3.1)

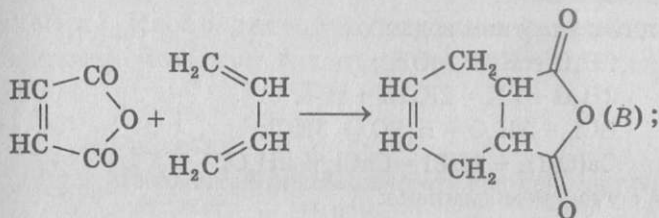
При каталитическом окислении бензола кислородом воздуха образуется продукт А, который при реакции Дильса — Альдера с бутадиеном образует вещество В. Вещество А при взаимодействии с водой дает двухосновную кислоту С, легко переходящую в D.

Определите вещества А, В, С, D.

Решение

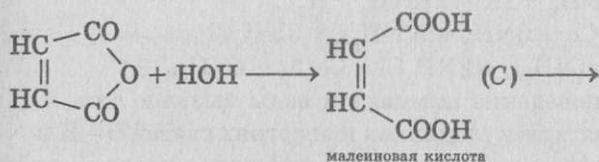


малеиновый ангидрид

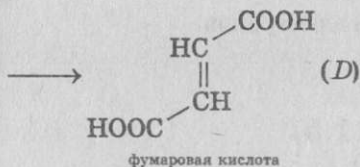


реакция Дильса — Альдера

(ангидрид 1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты)



малеиновая кислота



фумаровая кислота

3.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад

235. (Херсон-88, 2.1.2, 2.1.5)

Аммиак по своему химическому поведению сходен с водой.

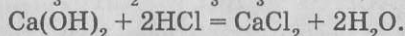
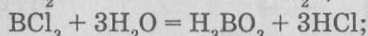
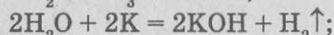
- 1) Учитывая это, составьте уравнения следующих реакций с участием аммиака и воды: самоионизации, вза-

имодействия со щелочным металлом, с галогенангидридом, реакции нейтрализации.

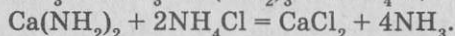
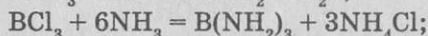
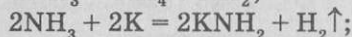
- 2) На основании строения молекул объясните сходство в поведении аммиака и воды.

Решение

- 1) Реакции с участием воды:



Реакции с участием аммиака:



- 2) Сходное поведение аммиака и воды вызвано тем, что при близких размерах молекул, длинах и энергиях связей O—H и N—H как атом кислорода в молекуле воды, так и атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленные пары электронов.

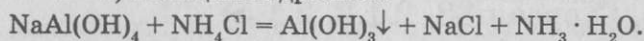
236. (Одесса-92, 2.1.5)

К водному раствору соли натрия добавили водный раствор соли аммония. Выпал осадок.

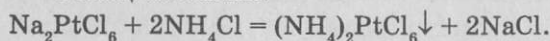
- Предложите принципиально различные варианты таких превращений.
- Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

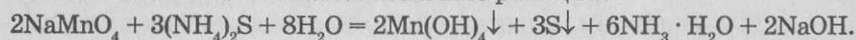
- 1—2) Реакции гидролиза:



Реакции обмена:



Окислительно-восстановительные реакции:

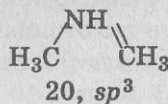
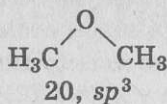
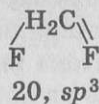
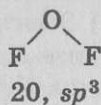
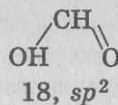
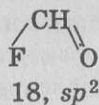
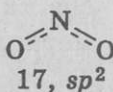
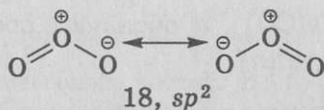
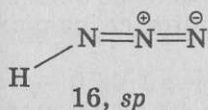
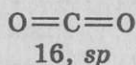
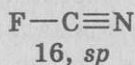
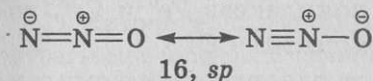


237. (Запорожье-97, 2.1.2)

Определите число валентных электронов в следующих молекулах: N_2O , O_3 , NO_2 , FCN , OF_2 , CO_2 , HN_3 , $FCH=O$, $HOCH=O$, CH_2F_2 , $H_3C-O-CH_3$, $H_3C-NH-CH_3$. Какие из приведенных молекул являются изоэлектронными? Изобразите структурные формулы, укажите геометрию молекул и тип гибридизации центрального атома.

Решение

Изоэлектронными являются молекулы: N_2O , CO_2 , FCN и HN_3 ; O_3 , $FCH=O$ и $HOCH=O$; OF_2 , CH_2F_2 , $H_3C-O-CH_3$ и $H_3C-NH-CH_3$.



238. (Тернополь-90, 2.1.2, 2.1.3)

Предложите варианты пространственных структур молекул и ионов состава AX_3 и AX_4 . Известно, что связь $A-X$ полярна. Какие из структур соответствуют полярным молекулам, а какие — неполярным?

Решение

AX_3 : BF_3 , SO_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} (плоская треугольная структура, молекулы неполярны);

AX_3 : NH_3 , SO_3^{2-} , ClO_3^- (треугольно-пирамидальная структура, молекулы полярны);

AX_4 : CH_4 , $TiCl_4$, OsO_4 , SO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , BF_4^- (тетраэдрическая структура, молекулы неполярны);

AX_4 : $[PtCl_4]^{2-}$, $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ (плоско-квадратная структура, для бинарных соединений этот тип структуры встречается редко, распространен в комплексных соединениях).

239. (Днепропетровск-87, 2.1.1, 3.1.1)

Никелевая пыль реагирует с CO, образуя тетракарбонил $Ni(CO)_4$. Его состав можно объяснить правилом электронных структур инертных газов.

- 1) Каков состав карбонильных комплексов Fe^0 и Cr^0 , содержащих максимальное количества CO?
- 2) Почему Mn^0 и Co^0 не образуют одноядерных комплексов типа $Me(CO)_x$, а образуют соединения со связями металл—металл?

Решение

1) Электронная структура Ni^0 : $[Ar]3d^84s^2$, у следующего инертного газа Kr: $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$, то есть для достройки электронной оболочки Ni^0 до структуры инертного газа требуется 8 электронов или 4 электронных пары. В молекуле CO есть неподеленная пара на частично отрицательно заряженном атоме углерода, 4 таких пары используются для заполнения электронной оболочки атома никеля. У железа 10 вакансий, а у хрома 12, поэтому состав их карбониллов с максимальным содержанием CO таков: $Fe(CO)_5$ и $Cr(CO)_6$.

2) Mn^0 и Co^0 имеют нечетное число вакансий, поэтому их невозможно заполнить электронными парами до структуры инертного газа. Получаются частицы с неспаренным электроном, склонные к димеризации, например $[Mn(CO)_5]_2$.

240. (Одесса-96, 1.1.4)

Смесь двух нитратов, массы которых относятся как 16 : 15, содержит 21,19 массовых процентов азота.

- 1) Какие нитраты входят в смесь?

- 2) Какую долю от исходной массы составит твердый остаток после прокаливании смеси нитратов при 300°C ?

Решение

Содержание азота в нитратах металлов низкое. В нитратах лития и бериллия (металлы с наименьшей атомной массой) азота меньше, чем в указанной смеси. В такой ситуации одним из нитратов обязательно должен быть нитрат аммония (высокое содержание азота).

При дальнейших расчетах используйте понятие массовой части (вся смесь: $15 + 16 = 31$ массовых частей). Предположим, что на нитрат аммония приходится $15/31$ от массы смеси (другое предположение не приводит к решению).

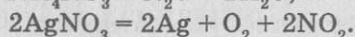
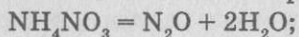
1) Нитрат бериллия содержит всего 21,05 % азота, остальные нитраты еще меньше. Очевидно, что один из нитратов — NH_4NO_3 — содержит 35 % азота.

На нитрат аммония приходится $\frac{15}{31}$ массы смеси, тогда на азот — $0,35 \cdot 15 = 5,25$ массовых частей. Всего азота в смеси — $0,2119 \cdot 31 = 6,57$ массовых частей, тогда во втором нитрате $6,57 - 5,25 = 1,32$ массовых частей азота.

Пусть формула второго нитрата $A(\text{NO}_3)_2$, его молекулярная масса — $(A + 62n)$, где A — атомная масса катиона, тогда

$$\frac{14n}{A + 62n} = \frac{1,32}{16}, \text{ отсюда } A = 107,7 \text{ (серебро)}.$$

2) При прокаливании смеси нитратов происходят реакции:



В 31 массовой части смеси содержится 16 массовых частей нитрата серебра, образовалось $\frac{16}{170} \cdot 108 = 10,16$ массовых частей

серебра, что составляет $\frac{10,16}{31} \cdot 100 \% = 32,8 \%$.

241. (Ужгород-89, 1.1.4, 1.1.5)

Соль одновалентного металла массой 74,4 г нагрели в закрытом сосуде и получили 27 мл бесцветного

раствора с молярной концентрацией 11,1 моль/л. Определите формулу соли, если она содержит кроме металла водород, а также 25,81 % серы и 51,61 % кислорода.

Решение

В растворе содержится $\frac{11,1 \cdot 27}{1000} = 0,3$ моль соли. Ее молярная масса составляет $74,4 : 0,3 = 248$ г/моль. В формульной единице соли содержится $\frac{248 \cdot 25,81}{100 \cdot 32} = 2$ атома серы; $\frac{248 \cdot 51,61}{100 \cdot 16} = 8$ атомов кислорода.

Формула соли: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

242. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 2.1.6)

Пластинку из неизвестного металла опустили в 113,5 г водного раствора с массовой долей неизвестного вещества 30 %. После окончания реакции масса раствора составила 85,88 % от исходной, объем выделившегося газа 11,2 л (н. у.), а масса пластинки не изменилась. Бинарное соединение металла с выделившимся газом содержит 85,90 % металла. Установите материал пластинки и вещество, находившееся в растворе.

Решение

Рассчитаем потерю массы раствора, которая равна массе выделившегося газа: $\{m = (1 - 0,8588) \cdot 113,5 \text{ г} = 16,03 \text{ г}$. Молярная масса газа составляет:

$$M(\text{газа}) = \frac{m(\text{газа})}{n(\text{газа})} = \frac{m(\text{газа}) \cdot V_m}{V(\text{газа})} = \frac{16,03 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{11,2 \text{ л}} = 32,0 \text{ г/моль}.$$

Выделившийся газ — кислород. Пусть молярная масса эквивалентов металла в соединении с кислородом равна $M_{\text{экв}}$ г/моль.

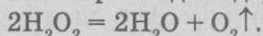
С 85,90 г металла связаны 14,10 г кислорода,

с $M_{\text{экв}}$ г » 8,0 г » ,

откуда $M_{\text{экв}} = 48,7$.

Перебирая значения числа эквивалентности n металла от 1 до 6 и учитывая, что $M(\text{Me}) = n \cdot M\left(\frac{1}{n}\text{Me}\right)$, получаем единственное решение: $n = 4$, металл — Pt.

Описанная в условии реакция представляет собой каталитическое разложение пероксида водорода:



$$n(\text{O}_2) = 0,50 \text{ моль}, \quad n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,00 \text{ моль}, \quad m(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ г},$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{34,0 \text{ г}}{113,35 \text{ г}} = 0,30, \text{ что совпадает с данными условия.}$$

243. (Симферополь-95, 1.1.3, 1.1.4)

Минерал струвит представляет собой кристаллогидрат некоторого среднего ортофосфата. При прокаливании его до постоянной массы потеря массы составляет 54,66 %. Твердый осадок содержит 36,22 % оксида металла в составе другого соединения, при этом валентность металла не превышает двух.

- 1) Определите формулу минерала.
- 2) Где используется описанная реакция термического разложения фосфата?

Решение

1) Продуктом разложения кристаллогидрата ортофосфата может быть мета-, ди- (пиро-) или ортофосфат. Если в исходном соединении $n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{Me}_x\text{O}_y) = 1 : a$, то для метафосфата $a = 1$, для дифосфата $a = 2$ и для ортофосфата $a = 3$.

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{Me}_x\text{O}_y) = \frac{m(\text{P}_2\text{O}_5)}{M(\text{P}_2\text{O}_5)} : \frac{m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{M(\text{Me}_x\text{O}_y)} = 1 : a,$$

$$\text{откуда } M(\text{Me}_x\text{O}_y) = M(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot \frac{m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{m(\text{P}_2\text{O}_5)} \cdot \frac{1}{a}.$$

Из данных условия задачи:

$$\frac{m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{m(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{36,22 \text{ г}}{100 \text{ г} \cdot 36,22 \text{ г}} = 0,5679,$$

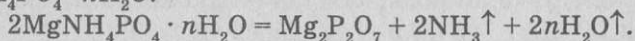
и теперь

$$M(\text{Me}_x\text{O}_y) = M(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0,5679 \cdot \frac{1}{a} = \frac{80,61}{a} \text{ г/моль.}$$

Заполним таблицу для $a = 1, 2, 3$:

a	1	2	3
$M(\text{Me}_x\text{O}_y)$, г/моль	80,6	40,3	26,9

Перебирая для каждого случая варианты формулы соединения (Me_2O и MeO), находим: неизвестный металл — магний. В результате разложения получился дифосфат, поэтому формула минерала: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Потеря массы происходит за счет аммиака и паров воды, из каждых 100 г струвита остается $100 - 54,66 = 45,34$ г дифосфата магния. Определим молярную массу исходной соли из пропорции:

100 г соли дают 45,34 г дифосфата магния,

2x г » » 222,6 г » » ,

откуда $x = 245,5$ г/моль.

$$n = \frac{245,5 \text{ г} - 137,3 \text{ г}}{18 \text{ г}} = 6.$$

Формула струвита: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2) Термическое разложение магнийаммонийфосфата используется в аналитической химии при гравиметрическом определении фосфора: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — весовая форма.

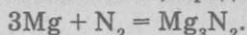
244. (Симферополь-95, 1.1.3, 1.1.4)

В реакцию серебряного зеркала с избытком аммиачного раствора нитрата серебра ввели некоторое количество соединения X. При этом образовалось 0,324 г серебра. После пропускания газообразных продуктов реакции через крепкий раствор серной кислоты собрали 34,3 мл газа (н. у.). Этот газ способен реагировать с металлическим магнием при высокой температуре.

- 1) Определите вещество X и запишите уравнения всех реакций.
- 2) Какова масса X, вступившего в реакцию серебряного зеркала?
- 3) Почему объем газа слегка отличается от стехиометрического?
- 4) Как синтезировать X из неорганических соединений?

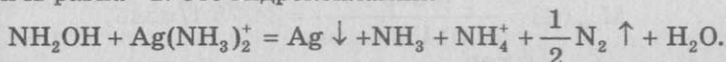
Решение

1) Сколько-нибудь полное выделение углекислого газа из избыточного количества водноаммиачного раствора нереально, поэтому газ, вероятнее всего, представляет собой азот:



$$n(\text{Ag}) : n(\text{N}_2) = \frac{0,324 \text{ г}}{108 \text{ г/моль}} : \frac{32,8 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = \\ = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль} : 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \approx 2 : 1.$$

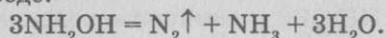
Катион Ag^+ является одноэлектронным окислителем, и для образования одной молекулы N_2 (степень окисления азота равна 0) необходимо забрать 2 электрона. Степень окисления азота в соединении X равна -1. Это гидроксиламин:



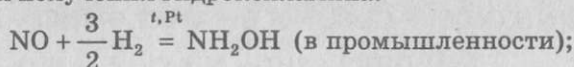
2) Количество вещества гидроксиламина, вступившего в реакцию серебряного зеркала, равно количеству вещества выделившегося серебра:

$$m(\text{NH}_2\text{OH}) = 33 \text{ г/моль} \cdot 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,099 \text{ г}.$$

3) Объем газа немного больше стехиометрического потому, что гидроксиламин медленно диспропорционирует при нагревании в щелочной среде:



4) Способы получения гидроксиламина:



$\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (электролиз со свинцовым катодом);

$2\text{KNO}_2 + \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + [\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ (метод Рашига, наиболее старый).

245. (Львов-96, 2.1.2, 2.1.6)

Растворили 1,000 г хлорида A в воде. Полученный раствор разделили на две равные части. Первую часть использовали для полного окисления хлорида железа (III), содержащегося в 143,9 мл раствора с молярной концентрацией FeCl_3 0,1000 моль/л. Ко второй части сначала добавили концентрированную HCl и избыток HI до образова-

ния хлорида *Б* и 1,827 г I_2 , а затем раствор $NaOH$ — до образования в сильнощелочной среде темного осадка *В*, способного взрываться.

Известно также, что плотность по водороду продукта окисления *А* равна 22.

- 1) Расшифруйте вещества *А*, *Б* и *В*.
- 2) Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Изобразите структурные формулы *А* и *Б*.

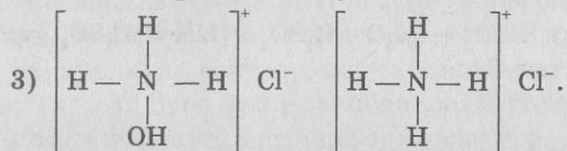
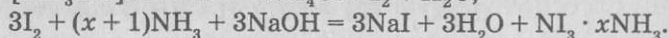
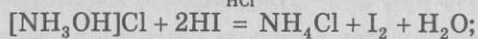
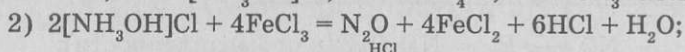
Решение

1) Молярную массу эквивалентов *А* можно рассчитать по данным реакций, проходящих в первой и второй частях раствора:

$$M_{\text{экв}}(A) = \frac{0,500 \text{ г}}{0,01439 \text{ моль}} = 34,75 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{экв}}(A) = \frac{0,500 \text{ г}}{1,827 \text{ г}} \cdot 127 \text{ г/моль} = 34,75 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса хлорида *А* определяется по формуле $M(A) = nM_{\text{экв}}(A)$. При $n = 2$ $M(A) = 69,5$ г/моль. Тогда молярная масса катиона равна $69,5 - 35,5 = 34$ г/моль. Молярная масса продукта окисления равна 44 г/моль. Это могут быть газы N_2O и CO_2 . Если предположить, что катион содержит азот, то подходящей формулой для катиона будет NH_3OH^+ — катион гидроксиламмония. Следовательно, *А* — $[NH_3OH]Cl$, *Б* — NH_4Cl , *В* — $NI_3 \cdot xNH_3$.



246. (Харьков-98, 1.1.3, 2.1.2)

Два элемента образуют между собой три соединения общего состава AB_n , где n — четное число. При взаимодействии одного из них с водой образуется смесь про-

стых газообразных веществ, относительная плотность по водороду которой равна 49,0, а другого — смесь этих же веществ или только одно из них, относительная плотность по водороду которой в зависимости от температуры изменяется в пределах 40,8—65,5. При реакции третьего соединения с водой газы не образуются. Содержание элемента А в соединениях равно 77,5; 63,3 и 53,5 %.

- 1) Определите соединения AB_n .
- 2) Изобразите структурные формулы AB_n и опишите пространственное строение соединений.
- 3) Напишите уравнения реакций взаимодействия соединений AB_n с водой.
- 4) Объясните причину изменения относительной плотности по водороду в зависимости от температуры.

Решение

1) Обозначим соединения AB_a , AB_b и AB_c . Тогда на основе закона кратных отношений:

$$a : b : c = \frac{22,5}{77,5} : \frac{36,7}{63,3} : \frac{46,5}{53,5} = 1 : 2 : 3,$$

а поскольку a , b , и c — четные числа, $a : b : c = 2 : 4 : 6$.

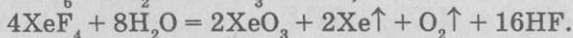
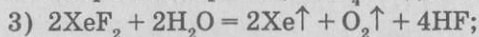
Значения относительной плотности по водороду D_{H_2} велики, следовательно, один из газов — тяжелый. Это может быть Хе (ксенон).

Рассчитаем атомную массу x второго элемента В:

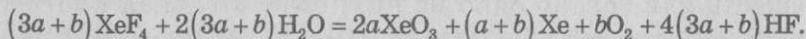
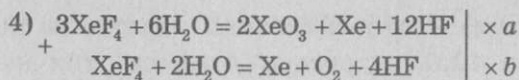
$$\frac{77,5}{131} : \frac{22,5}{x} = 1 : 2.$$

Отсюда $x = 19$ г/моль (фтор). Следовательно, неизвестные соединения — это XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 .

2) XeF_2 — линейная форма, XeF_4 — плоский квадрат, XeF_6 — искаженный октаэдр. У атома Хе в молекулах XeF_2 три неподеленные пары электронов, XeF_4 — две и XeF_6 — одна.



При взаимодействии XeF_4 с водой возможно диспропорционирование Хе(+4) и окисление воды.



При $a = 0$ D_{H_2} (смесь газов) = 40,8, при $b = 0$ D_{H_2} (Xe) = 65,5.

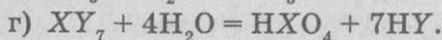
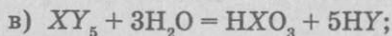
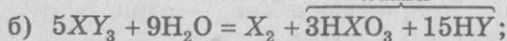
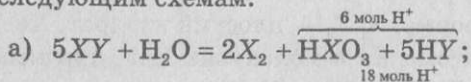
247. (Харьков-98, 1.1.3—1.1.5, 2.1.2, 2.1.5)

Соединение А, состоящее из двух галогенов, массой 0,274 г растворили в горячей воде. Из образовавшегося раствора извлекли свободный галоген путем экстракции тетрачлоридом углерода. На нейтрализацию оставшегося водного раствора израсходовали 14,4 мл раствора с молярной концентрацией эквивалентов щелочи 0,5 моль/л.

- 1) Определите соединение А. Ответ подтвердите расчетами и уравнениями реакций.
- 2) Опишите пространственное строение молекулы А.
- 3) В жидком состоянии соединение А способно к самоионизации. Напишите уравнение этого процесса. Приведите примеры веществ, которые выступают в роли «кислот» и «оснований» в жидком веществе А, и напишите уравнение реакции нейтрализации.

Решение

1) Количество вещества щелочи: $n = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,0144 \text{ л} = 0,0072 \text{ моль}$. Следовательно, щелочь нейтрализовала 0,0072 моль образовавшейся кислоты. Соединения, содержащие два галогена X и Y, могут иметь состав: XY , XY_3 , XY_5 и XY_7 и гидролизироваться по следующим схемам:



Схемы «в» и «г» не отвечают условию задачи, так как в таких реакциях не выделяется свободный галоген.

Расчет молярной массы XY по схеме «а»:

$$M(XY) = \frac{0,274 \text{ г} \cdot 6}{0,0072 \text{ моль} \cdot 5} = 45,6 \text{ г/моль}.$$

Соединения галогенов с такой молярной массой не существует.

Расчет молярной массы XY_3 по схеме «б»:

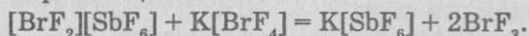
$$M(XY_3) = \frac{0,274 \text{ г} \cdot 18}{0,0072 \text{ моль} \cdot 5} = 137 \text{ г/моль (BrF}_3\text{)}.$$

2) Молекула BrF_3 имеет Т-образную форму.

3) Уравнение самоионизации: $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$.

Кислоты в жидком BrF_3 : SbF_5 или $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$; основания: KBr или $\text{K}[\text{BrF}_4]$.

Реакция нейтрализации:



248. (Херсон-88, 1.1.1)

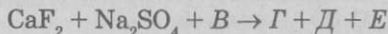
При действии на минерал I концентрированной серной кислоты при 200 °C образуются малорастворимая соль B и газ A. При сплавлении I с сульфатом натрия и простым веществом B образуются растворимые соли Г и Д и газ E, способный восстанавливать при 800 °C соль B до соли Д. Раствор газа A в воде (слабая устойчивая кислота) взаимодействует с минералом II с образованием воды и соли, которая с солью Г образует минерал III, используемый при промышленном получении одного из металлов электролизом.

- 1) Установите природу зашифрованных веществ и напишите уравнения описанных в условии реакций.
- 2) Какую роль выполняет при промышленном получении металла минерал III?

Решение

1) Ключ к решению — найти формулу газа A. Из газообразных неорганических соединений (органические вещества исключены из рассмотрения, поскольку речь идет о химических превращениях минералов) образует устойчивую слабую кислоту в водном растворе лишь HF . Тогда минерал I — фторид. Учитывая, что одним из наиболее распространенных фторидов является CaF_2 , а CaSO_4 плохо растворя-

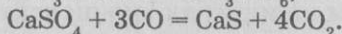
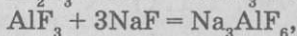
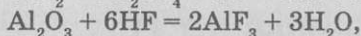
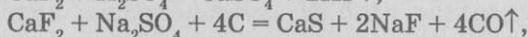
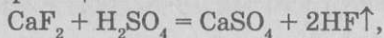
ется в воде, можно принять, что минерал I — CaF_2 . При взаимодействии



образуется газ E — восстановитель. Наиболее вероятно, что газ E — CO , а вещество B — C . Тогда Γ — NaF , D — CaS (образуется из CaSO_4 и CO). Остается определить минералы II и III. Очевидно, что в состав минерала III входит фтор. Фторид, используемый в производстве алюминия, — Na_3AlF_6 . Он образуется при взаимодействии NaF (Γ) с AlF_3 . Тогда минерал II — Al_2O_3 .

Итак, минерал I — CaF_2 , минерал II — Al_2O_3 , минерал III — Na_3AlF_6 ; вещество A — HF , B — CaSO_4 , B — C , Γ — NaF , D — CaS , E — CO .

Уравнения реакций:



2) Na_3AlF_6 — растворитель оксида алюминия.

249. (Чернигов-94, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.5)

Вещество A (0,1 моль) полностью прореагировало с раствором 0,1 моль серной кислоты. Образовался осадок B , который отфильтровали, промыли и высушили при 150°C . Полученный белый порошок имел массу 16 г. К фильтрату прибавили избыток аммиачной воды, раствор аккуратно выпарили и получили 176 г остатка, содержащего ацетат аммония и вещество B — важнейшее азотное удобрение с одним из высших содержаний азота.

- 1) Определите состав веществ A , B и V .
- 2) Рассчитайте массовые доли компонентов в остатке.
- 3) Какие изменения могут произойти с порошком B при действии аммиака?
- 4) Напишите уравнения химических реакций.

Решение

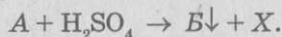
Перед вами — одна из задач «ловушек», столь любимых жюри олимпиад.

1) Попробуем решить задачу традиционным способом. Очевидно, что B — нерастворимый сульфат.

После взаимодействия A с H_2SO_4 в растворе остается ацетат аммония или уксусная кислота, дающая $H_3CCOONH_4$ при действии аммиачной воды. Кроме того, в растворе присутствует B или соединение, образующее B под действием аммиачной воды. Вещество B — азотное удобрение, причем указание на «одно из высших содержаний азота» оставляет небольшой выбор: из списка возможных важнейших азотных удобрений исключаются KNO_3 , $NaNO_3$, фосфаты аммония и т. п., остаются лишь мочевина и нитрат аммония.

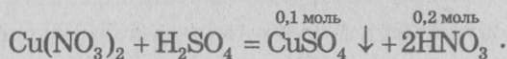
Итак, в растворе после действия аммиачной воды находятся $H_3CCOONH_4$ и $CO(NH_2)_2$ или $H_3CCOONH_4$ и NH_4NO_3 . «Обескураживающе» выглядит масса остатка после упаривания — 176 г. При молярных массах $M(CO(NH_2)_2) = 60$ г/моль, $M(H_3CCOONH_4) = 77$ г/моль и $M(NH_4NO_3) = 80$ г/моль это означает, что на 0,1 моль A и H_2SO_4 приходится не менее 2,2 моль B и ацетата аммония, т. е. эквивалентное соотношение 1:22! Практически невозможно придумать реакцию с участием H_2SO_4 , ацетата аммония, мочевины или NH_4NO_3 , в которой отношение стехиометрических коэффициентов достигает такого значения.

Перечитаем условие задачи еще раз. Вещество A реагирует с раствором серной кислоты. Но слов «водный раствор серной кислоты» в условии нет. Может быть, речь идет о неводном растворе? При таком предположении задача имеет решение. Происходит реакция обмена:



Растворитель и продукт X при действии аммиачной воды дают ацетат аммония и вещество B . В этом случае маловероятно, что B — мочевина, скорее всего, B — NH_4NO_3 . Возможны два варианта. Первый: растворитель — азотная кислота, A — ацетат, X — уксусная кислота. Второй: растворитель — уксусная кислота, A — нитрат, X — азотная кислота.

Выбрать один из вариантов помогают содержащиеся в условии сведения об осадке B . Если допустить, что B — сульфат ESO_4 , и из 1 моль A образуется 1 моль B , то молярная масса $M(B) = 16$ г/0,1 моль = 160 г/моль, $M(E) = M(B) - M(SO_4) = 64$ г/моль. Таким образом, вещество E — Cu . Безводный $CuSO_4$ имеет белый цвет, он не растворим в уксусной кислоте. Значит, подходит второй вариант — в среде уксусной кислоты происходила реакция:



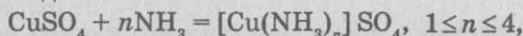
Следовательно, вещество A — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; B — CuSO_4 ; B — NH_4NO_3 .

2) Из 0,2 моль HNO_3 образуется 0,2 моль (16 г) NH_4NO_3 .
Массовые доли компонентов остатка после упаривания:

$$\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{16 \text{ г}}{176 \text{ г}} \cdot 100 \% = 9,1 \%;$$

$$\omega(\text{H}_3\text{CCOONH}_4) = 100 - 9,1 = 90,9 \%.$$

3—4) CuSO_4 при действии аммиака синее из-за образования комплексного соединения



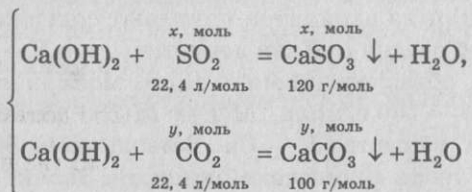
в котором молекулы аммиака входят во внутреннюю координационную сферу комплекса.

250. (Тернополь-90, 1.1.3, 1.1.4)

Смесь азота, углекислого газа и сернистого газа объемом 6,72 л пропустили через склянку с подкисленным раствором перманганата калия (при этом объем смеси уменьшился на 1,12 л), а затем через склянку с избытком раствора гидроксида кальция, после чего объем смеси уменьшился еще на 3,36 л, а в склянке выпал осадок массой 16 г. Все объемы приведены к н. у. Определите состав исходной смеси.

Решение

Сернистый газ поглощается раствором перманганата калия, а углекислый газ и сернистый газ (если он поглотился не полностью в первой склянке) — раствором гидроксида кальция. Следовательно, оставшийся газ — это азот, его объем равен $6,72 \text{ л} - 1,12 \text{ л} - 3,36 \text{ л} = 2,24 \text{ л}$.



Если предположить, что газ SO_2 поглотился в первой склянке полностью, объем CO_2 равен 3,36 л, тогда масса выпавшего CaCO_3 должна быть равна $\frac{3,36 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \cdot 100 \text{ г/моль} = 15 \text{ г}$. Следовательно, газ SO_2 поглотился раствором перманганата калия не полностью. Пусть количество вещества SO_2 , поглотившегося раствором гидроксида кальция, равно x , а количество вещества CO_2 — y . Составим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} 22,4(x + y) = 3,36, \\ 120x + 100y = 16. \end{cases}$$

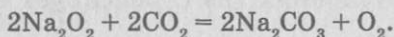
Отсюда $x = 0,05$ моль и $y = 0,1$ моль. Тогда смесь газов после первой склянки содержит 1,12 л SO_2 , 2,24 л CO_2 . В первой склянке поглотился сернистый газ объемом 6,72 л — 1,12 л — 2,24 л — 2,24 л = 1,12 л. Следовательно, исходная смесь содержала по 2,24 л каждого газа.

251. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 1.1.4)

Через трубку, содержащую 60 г Na_2O_2 , пропустили 1 л газовой смеси (15 % O_2 , 75 % N_2 и 10 % CO_2 по объему). Определите состав газовой смеси после пропускания.

Решение

Из перечисленных газов с Na_2O_2 реагирует только углекислый газ:



Количество вещества пероксида натрия:

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{60 \text{ г}}{77,97 \text{ г/моль}} = 0,77 \text{ моль}.$$

Объем углекислого газа в смеси составляет 0,1 л. При н. у. в таком объеме содержится $\frac{0,1}{22,4 \text{ л/моль}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль газа.

Для того чтобы количество вещества в таком объеме превзошло 0,77 моль, необходимо либо поднять давление, либо увеличить температуру в $\frac{0,77 \text{ моль}}{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 172$ раза. Это достаточно большой запас для уверенности в том, что углекислый газ находится в недостатке по отношению к пероксиду натрия.

Итак, состав смеси после пропускания: 0,75 л N_2 и (0,15 + 0,05) л O_2 . Объемные доли газов в смеси составляют:

$$\varphi(N_2) = \frac{0,75 \text{ л}}{0,20 \text{ л} + 0,75 \text{ л}} = 0,79, \quad \varphi(O_2) = 1 - 0,79 = 0,21.$$

252. (Черновцы-91, 1.1.3, 1.1.4)

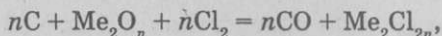
Стехиометрическую твердую смесь простого вещества и оксида металла поместили в трубчатую печь и при 1000 °С пропускали хлор до тех пор, пока твердая фаза не исчезла полностью. После отделения избытка хлора оставшаяся газовая смесь веществ *A*, *B*, *C* имела плотность по водороду 39,9. При охлаждении смеси до 600 °С остаются газы *B* и *C* (плотность их смеси по водороду 43,9), а до 25 °С — газ *C* (плотность по водороду 14), не взаимодействующий в обычных условиях со щелочью, и твердый остаток.

- 1) Определите качественный и количественный (в объемных процентах) состав газовых смесей при указанных температурах.
- 2) Установите качественный и количественный (в массовых процентах) состав исходной твердой смеси.
- 3) Напишите уравнения реакций.
- 4) Как и в каких условиях газ *C* реагирует со щелочью?

Решение

1) Очевидно, что газ *C* — угарный газ, а простое вещество — углерод. В описанных условиях должны образоваться хлорид металла, CO и, возможно, тетрахлорид углерода. Однако последняя возможность исключена условием: смесь оксида с углеродом является стехиометрической, реакция углерода с хлором не принимается во внимание. Остается предположить, что газ *B* представляет собой хлорид металла (либо димер хлорида), тогда как *A* — продукт его диссоциации.

Запишем уравнение реакции, предполагая, что степень окисления металла в хлориде и оксиде одинакова, а также считая, что образуется димер (на это указывает рост средней молекулярной массы смеси при охлаждении):



Если A — относительная атомная масса металла, то средняя молекулярная масса образовавшейся смеси равна

$$\frac{28n}{1+n} + \frac{2A+71n}{1+n},$$

что по условию составляет $2 \cdot 43,9 = 87,8$. Отсюда $2A = 87,8 \cdot (1+n) - 28n - 71n = 87,8 - 11,2n$. Перебирая значения $n = 1, 2, 3, \dots$, находим, что при $n = 3$ подходит алюминий. Итак, вещество A — AlCl_3 , B — Al_2Cl_6 , C — CO . Рассчитаем состав газовых смесей:

При 600°C : смесь $3\text{CO} + \text{Al}_2\text{Cl}_6$, содержит 25 объемных процентов димера хлорида и 75 объемных процентов оксида углерода.

При 1000°C : смесь $3\text{CO} + (1-x)\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2x\text{AlCl}_3$, средняя молекулярная масса составляет $39,9 \cdot 2 = 79,8$. Определим x :

$$\frac{3 \cdot 28}{4+x} + \frac{(1-x) \cdot 267}{4+x} + \frac{2x \cdot 133,5}{4+x} = 79,8, \text{ откуда } x = 0,40.$$

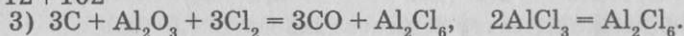
Состав смеси:

$$\frac{3}{4+0,40} \cdot 100\% = 68,2\% \text{ CO},$$

$$\frac{1-0,40}{4+0,40} \cdot 100\% = 13,6\% \text{ Al}_2\text{Cl}_6 \text{ и } 18,2\% \text{ AlCl}_3.$$

2) Состав исходной смеси: $3\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Эта смесь содержит

$$\frac{3 \cdot 12}{3 \cdot 12 + 102} \cdot 100\% = 26\% \text{ углерода и } 74\% \text{ оксида алюминия.}$$



4) При нагревании под давлением с раствором щелочи оксид углерода (II) реагирует со щелочью, образуя соль муравьиной кислоты — формиат: $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$.

253. (Херсон-88, 1.1.3, 1.1.4)

В закрытом сосуде находятся равные объемы хлора и оксида азота, отношение масс которых равно 2,367. После частичного протекания реакции присоединения образуется газовая смесь с относительной плотностью по водороду 31,56.

- 1) Определите формулу оксида азота и запишите уравнение реакции присоединения, протекающей с изменением объема в 1,5 раза.
- 2) Установите состав газовой смеси в объемных долях (φ).
- 3) Рассчитайте, во сколько раз изменится давление в сосуде.

Решение

1) По закону Менделеева — Клапейрона

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

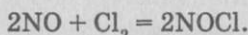
Если два газа находятся при одинаковых давлении и температуре и объемы их равны,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \frac{m_1}{M_1} RT = \frac{m_2}{M_2} RT,$$

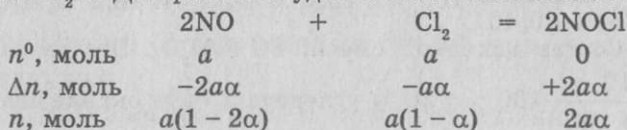
где m — масса газа, г, M — молярная масса, г/моль. Отсюда следует, что молярная масса оксида азота $N_x O_y$

$$M(N_x O_y) = \frac{M(Cl_2) \cdot m(N_x O_y)}{m(Cl_2)} = \frac{71 \text{ г/моль}}{2,367} = 30,00 \text{ г/моль}.$$

Очевидно, что оксид азота — NO. Реакцию NO с Cl_2 описывает уравнение:



2) Рассчитаем молярные доли реагентов. Примем, что в исходной смеси находилось по a моль NO и Cl_2 , обозначим степень превращения Cl_2 α . Для расчетов удобно воспользоваться схемой:



Тогда общее количество вещества газов

$$n_S = n(NO) + n(Cl_2) + n(NOCl) = a(1 - 2\alpha) + a(1 - \alpha) + 2a\alpha = a(2 - \alpha) \text{ моль}.$$

Молярные доли компонентов:

$$\varphi(NO) = \frac{n(NO)}{n_S} = \frac{1 - 2\alpha}{2 - \alpha};$$

$$\varphi(Cl_2) = \frac{n(Cl_2)}{n_S} = \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha};$$

$$\varphi(NOCl) = \frac{n(NOCl)}{n_S} = \frac{2\alpha}{2 - \alpha}.$$

Средняя молярная масса газовой смеси:

$$M_{cp} = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 31,56 \cdot 2 \text{ г/моль} = 63,12 \text{ г/моль},$$

$$M_{cp} = \sum_i \varphi_i M_i = \varphi(NO) \cdot M(NO) + \varphi(Cl_2) \cdot M(Cl_2) + \varphi(NOCl) \cdot M(NOCl).$$

Отсюда находим α :

$$\frac{1-2\alpha}{2-\alpha} \cdot 30,0 + \frac{1-\alpha}{2-\alpha} \cdot 71,0 + \frac{2\alpha}{2-\alpha} \cdot 65,5 = 63,1,$$

$$\alpha = 0,40.$$

Таким образом,

$$\varphi(\text{NO}) = \frac{0,2}{1,6} = 0,125 \text{ (12,5 \%)},$$

$$\varphi(\text{Cl}_2) = \frac{0,6}{1,6} = 0,375 \text{ (37,5 \%)},$$

$$\varphi(\text{NOCl}) = 0,500 \text{ (50,0 \%)}.$$

3) Количество вещества газов в системе уменьшилось с $2a$ моль до $a(2-\alpha)=1,6a$ моль. Следовательно, давление уменьшится в $\frac{2a}{1,6a} = 1,25$ раза.

254. (Тернополь-90, 2.1.5)

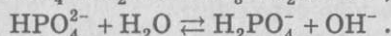
При растворении некоторых солей в воде pH раствора становится меньше 7. Укажите возможные причины понижения pH. Приведите примеры реакций в ионно-молекулярном виде.

Решение

1) Гидролиз по катиону, например, при растворении ZnCl_2 :

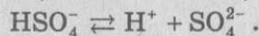
$$\text{Zn}^{2+} + \text{KOH} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+.$$

2) Гидролиз по катиону и по аниону при условии $K_{\text{дисс}}$ (кислота) $> K_{\text{дисс}}$ (основание), например, при растворении $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:

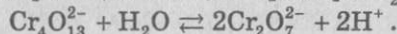


$K_{\text{дисс}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > K_{\text{дисс}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, вследствие чего $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$.

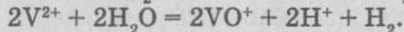
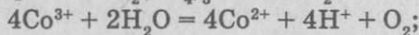
3) Диссоциация кислой соли, например NaHSO_4 :



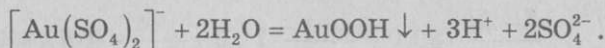
4) Деполимеризация соли, например $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



5) Окислительно-восстановительная реакция с водой, например при растворении $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ или VCl_2 :



6) Разложение комплексного соединения:



Возможны другие варианты ответов.

255. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4)

Смесь двух нитратов $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{B}(\text{NO}_3)_2$ (А — s-металл, В — d-металл) массой 83,5 г прокалили до образования оксидов. Смесь NO_2 и O_2 имела объем 26,88 л (приведено к н. у.), который уменьшался в 6 раз при пропускании через раствор NaOH .

- 1) Рассчитайте состав газовой смеси (в объемных процентах). На основании полученных результатов сделайте вывод о степени окисления В в оксиде.
- 2) Расшифруйте металлы А и В.
- 3) Рассчитайте состав смеси нитратов (в молярных процентах).
- 4) Напишите соответствующие уравнения реакций.
- 5) Укажите общую формулу солей, которые могли бы получиться при повышении температуры прокаливании.

Решение

$$1) \quad n(\text{NO}_2 + \text{O}_2) = \frac{26,88 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,2 \text{ моль},$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{1,2 \text{ моль}}{6} = 0,2 \text{ моль},$$

$$n(\text{NO}_2) = 1,2 - 0,2 = 1 \text{ моль}.$$

Объемные доли компонентов смеси:

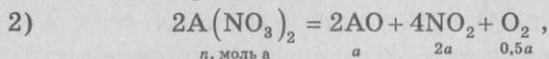
$$\varphi_{(\text{NO}_2)} = \frac{1 \text{ моль}}{1,2 \text{ моль}} \cdot 100 \% = 83,3 \%, \\ \varphi_{\text{O}_2} = 16,7 \%.$$

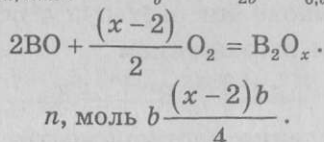
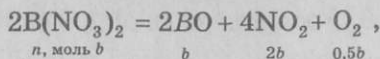
На основании экспериментальных данных:

$$n(\text{NO}_2) : n(\text{O}_2) = 1 : 0,2 = 5 : 1.$$

Из уравнения реакции $2\text{Me}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MeO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ следует, что $n(\text{NO}_2) : n(\text{O}_2) = 4 : 1 = 1 : 0,25$. Следовательно, содержание кислорода в смеси уменьшилось на $0,25 - 0,2 = 0,05$ моль.

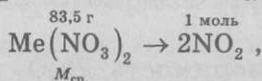
Значит, кислород окисляет оксид d-металла BO до B_2O_3 .





Поскольку на окисление BO затрачено 0,05 моль O_2 ,

$$\frac{(x-2)b}{4} = 0,05 \quad \text{и} \quad b = \frac{0,2}{x-2}.$$



$$\frac{83,5 \text{ г}}{M_{\text{ср}}} = \frac{1 \text{ моль}}{2}, \quad M_{\text{ср}} = 167 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{ср}}(\text{Me}) = 167 - 2 \cdot 62 = 43 \text{ г/моль}.$$

Тогда вещество А — это кальций (40 г/моль). Алгебраическое выражение для средней молекулярной массы металлов.

$$M_{\text{ср}} = \frac{40a + bM_{\text{B}}}{0,5} = 43 \quad \text{или} \quad 40a + bM_{\text{B}} = 21,5.$$

Количество вещества NO_2 $n(\text{NO}_2)$ равно 1, или $2a + 2b = 1$, отсюда следует, что

$$a = 0,5 - b = 0,5 - \frac{0,2}{x-2} = \frac{0,5x - 1,2}{x-2}.$$

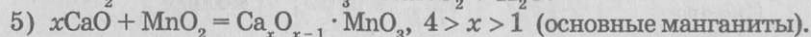
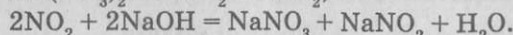
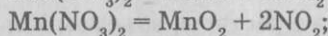
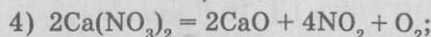
$$40 \cdot \frac{0,5x - 1,2}{x-2} + \frac{0,2}{x-2} M_{\text{B}} = 21,5.$$

$$M_{\text{B}} = 7,5x + 25.$$

При $x = 4$ $M_{\text{B}} = 55 \text{ г/моль}$ (марганец).

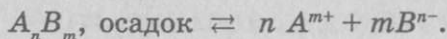
3) $a = 0,4$ моль, $b = 0,1$ моль, $a + b = 0,5$ моль.

$$\chi_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0,4 \text{ моль}}{0,5 \text{ моль}} \cdot 100 \% = 80 \%, \quad \chi_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = 20 \%.$$



256. (Херсон-88, 2.1.5)

В растворах труднорастворимых веществ устанавливается равновесие



В условиях равновесия раствора с осадком концентрации ионов связаны выражением

$$[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = K_S,$$

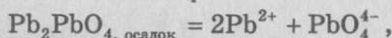
где K_S — произведение растворимости.

- 1) Рассчитайте растворимость Pb_3O_4 в воде, если $K_S(Pb_3O_4) = 5,3 \cdot 10^{-51}$.
- 2) Какая масса свинца содержится в насыщенном растворе объемом 5 л?
- 3) Вычислите растворимость Pb_3O_4 в растворе нитрата свинца (II) с концентрацией 10^{-3} моль/л (нитрат свинца (II) диссоциирует на ионы полностью).

Решение

1) Нужно вспомнить, что для свинца характерны степени окисления +2 и +4.

Тогда очевидно, что Pb_3O_4 — это $Pb_2^{+2} PbO_4^{+4}$, диссоциирующий в растворе на ионы Pb^{2+} и PbO_4^{4-} :



$$K_S = [Pb^{2+}]^2 [PbO_4^{4-}].$$

Растворимость Pb_2PbO_4 в воде (S) равна равновесной концентрации $[PbO_4^{4-}]$.

Учитывая, что $[Pb^{2+}] = 2[PbO_4^{4-}] = 2S$, получаем

$$K_S = (2S)^2 \cdot S = 4S^3,$$

$$S = \sqrt[3]{K_S/4} = \sqrt[3]{5,3 \cdot 10^{-51}/4} = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}.$$

2) Количество вещества свинца в растворе объемом V л

$$n(Pb) = V \cdot ([Pb^{2+}] + [PbO_4^{4-}]) \text{ моль/л}.$$

В насыщенном растворе $[Pb^{2+}] = 2S = 2,2 \cdot 10^{-17}$ моль/л,

$[PbO_4^{4-}] = S = 1,1 \cdot 10^{-17}$ моль/л. В 5 л раствора $n(Pb) = 5 \text{ л} \cdot (2,2 + 1,1) \cdot 10^{-17} \text{ моль/л} = 1,65 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$, масса свинца $m(Pb) = n(Pb) \cdot M(Pb) = 1,65 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 208 \text{ г/моль} = 3,4 \cdot 10^{-14} \text{ г}$.

- 3) В растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10^{-3} моль/л
 $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л (вклад Pb_3O_4 пренебрежимо мал).

Тогда

$$S = [\text{PbO}_4^{4-}] = \frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]^2} = \frac{5,3 \cdot 10^{-51} (\text{моль/г})^3}{(10^{-3})^2 (\text{моль/г})^2} = 5,3 \cdot 10^{-45} \text{ моль/г}.$$

257. (Днепропетровск-87, 2.1.5, 2.1.6)

После растворения 0,11 г гидрида металла в 5 л 0,01 М раствора сильной одноосновной кислоты $\text{pH} = 2,22$.

- 1) Установите формулу гидрида.
- 2) Опишите с помощью уравнений реакций его кислотно-основные свойства.

Решение

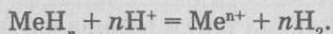
1) Предположим, что pH раствора обусловлен остатком кислоты. Рассчитаем ее количество вещества:

$$c_{\text{ост}}(\text{H}^+) = 10^{-2,22} = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$n_{\text{ост}}(\text{H}^+) = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ л} = 0,0302 \text{ моль}.$$

Определим израсходованное в реакции с гидридом количество вещества протонов:

$$n(\text{H}^+) = 5 \text{ л} \cdot 0,01 \text{ моль/л} - 0,0302 \text{ моль} = 0,020 \text{ моль},$$



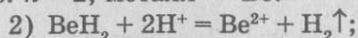
Число эквивалентности гидрида металла в такой реакции равно n . Количество вещества эквивалентов гидрида составляет 0,020 моль, а масса гидрида — 0,11 г. Рассчитаем отсюда молярную массу эквивалентов гидрида:

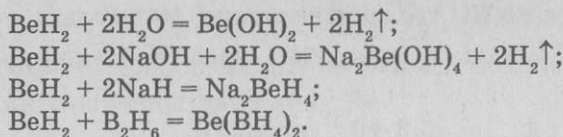
$$M\left(\frac{1}{n} \text{MeH}_n\right) = m(\text{MeH}_n) : n\left(\frac{1}{n} \text{MeH}_n\right) = \frac{0,11 \text{ г}}{0,020 \text{ моль}} = 5,5 \text{ г/моль},$$

$$M\left(\frac{1}{n} \text{Me}\right) = M\left(\frac{1}{n} \text{MeH}_n\right) - M(\text{H}) =$$

$$= 5,5 \text{ г/моль} - 1 \text{ г/моль} = 4,5 \text{ г/моль}.$$

Перебором значений n от 1 до 7 находим единственное решение: $n = 2$, металл — Be.





258. (Чернигов-94, 2.1.5)

При титровании 25 мл водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,100 моль/л раствором гидроксида натрия получили такие данные:

V_{NaOH} , мл	0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
pH	2,8	4,3	4,5	4,8	5,1	5,4	6,2
V_{NaOH} , мл	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	16,0

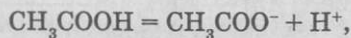
- 1) Постройте графики в координатах V — pH и V — $\Delta\text{pH}/\Delta V$.
- 2) Найдите концентрацию титранта.
- 3) Какой участок кривой титрования целесообразно использовать для определения константы диссоциации уксусной кислоты K_a ? По данным таблицы рассчитайте логарифм K_a и оцените ошибку его определения.
- 4) Оцените pH раствора в точке эквивалентности.

Решение

1—4) По данным графиков, точка эквивалентности соответствует расходу 14,9 мл раствора NaOH. Отсюда

$$c(\text{NaOH}) = 25,0 \cdot \frac{0,100}{14,9} = 0,168 \text{ моль/л.}$$

Диссоциация уксусной кислоты описывается уравнением реакции



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Введем α — степень оттитрованности CH_3COOH :

$$\alpha = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}}}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_0} = V_{\text{NaOH}} \cdot 0,0672,$$

где V_0 — начальный объем раствора (25 мл). Легко видеть, что

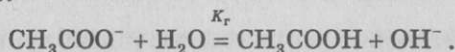
$$K_a = \frac{\alpha [H^+]}{1 - \alpha},$$

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \lg [H^+] = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \text{pH}.$$

При α , близких к 0 или 1, $\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ и, следовательно, $\lg K_a$ определяются с большой ошибкой. Для расчета K_a следует использовать участок с $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$:

$V_{\text{NaOH, мл}}$	α	$\frac{\alpha}{1 - \alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	pH	$\lg K_a$
4	0,27	0,37	-0,43	4,3	-4,73
6	0,40	0,67	-0,17	4,5	-4,67
8	0,54	1,17	0,07	4,8	-4,73
10	0,67	2,03	0,31	5,1	-4,79
12	0,81	4,26	0,63	5,4	-4,77

Среднее значение $\lg K_a = -4,74$, погрешность определения составляет несколько сотых. В точке эквивалентности устанавливается равновесие:



Логарифм константы гидролиза

$$\lg K_r = -\lg K_a - \lg K_w = 4,74 - 14 = -9,26.$$

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

В точке эквивалентности объем раствора $V_s = 25,0 + 14,9 = 39,9$ мл, а концентрация CH_3COONa

$$c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{0,1 \cdot 25}{39,9} = 0,0627 \text{ моль/л}.$$

Принимая, что вследствие гидролиза концентрация ацетат-ионов практически не меняется, можем приравнять

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COONa}}.$$

$$\text{Тогда } \lg K_r = 21 \lg [\text{OH}^-] - \lg c_{\text{CH}_3\text{COONa}}.$$

$$\text{Учитывая, что } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-],$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-],$$

получаем

$$\begin{aligned}\lg [\text{OH}^-] &= \text{pH} - 14, \\ \lg K_r &= 2\text{pH} - 28 - \lg c_{\text{CH}_3\text{COONa}}, \\ \text{pH} &= \frac{\lg K_r + 28 + \lg c_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{2} = 8,77.\end{aligned}$$

259. (Запорожье-97, 1.1.3, 1.1.5, 2.1.5)

К 100 мл раствора, который анализировали на содержание ионов кальция, прибавили 100 мл 0,200 моль/л раствора хромата натрия. Выделившийся осадок отделили, растворили в избытке раствора йодида калия в соляной кислоте и оттитровали 37,8 мл 0,500 моль/л раствора тиосульфата натрия.

- 1) Напишите уравнения реакций в ионном виде.
- 2) Рассчитайте концентрацию кальция в исходном растворе (в моль/л и г/л), определенную в описанном эксперименте.
- 3) Рассчитайте систематическую ошибку анализа, если произведение растворимости хромата кальция составляет $7,1 \cdot 10^{-4}$. Изменением объема раствора при образовании осадка можно пренебречь.
- 4) Подходит ли такой метод для точного определения кальция?

Решение

- 1) $\text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{CaCrO}_4 \downarrow$,
 $2\text{CaCrO}_4 + 16\text{H}^+ + 6\text{I}^- = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$,
 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$,
 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$.

2) Вероятно, хромат натрия был введен в избытке, в противном случае определить концентрацию кальция невозможно. Согласно стехиометрии реакций

$$\begin{aligned}n(\text{Ca}^{2+}) &= n(\text{CaCrO}_4) = \frac{2}{3}n(\text{I}_2) = \frac{1}{3}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \\ &= \frac{37,8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,500 \text{ моль/л}}{3} = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ моль},\end{aligned}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{6,30 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{0,100 \text{ л}} = 0,063 \text{ моль/л},$$

$$T(\text{Ca}^{2+}) = 0,063 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} = 2,52 \text{ г/л}.$$

3) Систематическая ошибка анализа возникает вследствие растворимости хромата кальция в воде, содержащей избыточные хромат-ионы: $\text{CaCrO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{ПР} = 7,1 \cdot 10^{-4}$. Концентрация избыточных хромат-ионов составляет, с учетом разбавления, $(0,200 - 0,063)/2 = 6,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Поскольку $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$, растворимость составляет примерно $\text{ПР}/[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (в действительности немного меньше). Общий объем раствора 200 мл, поэтому потеряно будет $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 0,200 \text{ л} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ кальция, что составляет $2,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 100 \% = 33 \%$ от рассчитанной величины.

4) Конечно, метод неудовлетворителен из-за высокой растворимости осаждаемого вещества («аналитической формы»).

260. (Симферополь-95, 1.1.5)

Сплав серебра с медью, используемый для изготовления монет, плавится при 875°C , а чистое серебро — при 960°C .

Определите массовую долю меди в монетном сплаве, если криоскопическая константа серебра равна $48,6 \text{ (кг} \cdot \text{К)}/\text{моль}$.

Решение

Для небольших концентраций растворенного вещества справедливо соотношение: $\Delta T = K \cdot m$, где ΔT — понижение температуры плавления, K — криоскопическая постоянная растворителя, m — моляльность раствора (число моль вещества на килограмм растворителя). Тогда

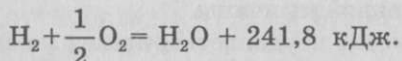
$$m = \frac{\Delta T}{K} = \frac{(960 - 875) \text{ К}}{48,6 \text{ (кг} \cdot \text{К)}/\text{моль}} = 1,749 \text{ моль/кг}.$$

В сплаве на 1 кг серебра приходится 1,749 моль, или 111,9 г меди. Массовая доля меди в таком сплаве составляет:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{111,9 \text{ г}}{1000 \text{ г} + 111,9 \text{ г}} \cdot 100 \% = 10,1 \%.$$

261. (Симферополь-95, 1.1.3, 1.1.4)

При сжигании 1,792 л (н. у.) смеси метана, оксида углерода (II) и кислорода в калориметре выделилось 13,683 кДж теплоты. Если к продуктам сгорания добавить достаточное количество водорода и снова поджечь, то выделяется дополнительно 9,672 кДж теплоты. Известно, что в реакциях образования из простых веществ по 1 моль метана, оксида углерода (II), оксида углерода (IV) и воды при данных условиях выделяется соответственно 74,8; 110,5; 393,5; 241,8 кДж теплоты. Рассчитайте состав исходной смеси в объемных процентах.

Решение

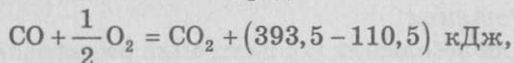
Исходная смесь содержит избыточное количество кислорода. Рассчитаем избыток кислорода:

при сгорании 0,5 моль кислорода выделяется 241,8 кДж,

» » x моль » » 9,672 кДж,

откуда $x = 0,02$ моль.

Общее количество вещества газов в исходной смеси составляет $\frac{1,792 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,08$ моль, из них 0,02 моль избыточного кислорода и 0,06 моль смеси метана и оксида углерода (II) со стехиометрическим количеством кислорода.



Пусть исходная смесь содержит y моль CO и z моль CH_4 . Тогда для общего количества вещества газов в смеси имеем уравнение:

$$y + \frac{y}{2} + z + 2z = 0,06.$$

Сгорание CO дает $(283 \cdot y)$ кДж, а сгорание метана — $(802,3 \cdot z)$ кДж, поэтому второе уравнение системы запишем так:

$$283 y + 802,3 z = 13,683.$$

Решая систему уравнений, находим: $y = 0,02$, $z = 0,01$.

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{0,02}{0,08} \cdot 100 \% = 25 \%,$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{0,01}{0,08} \cdot 100 \% = 12,5 \%,$$

$$\varphi(\text{O}_2) = 100 \% - 37,5 \% = 62,5 \%.$$

262. (Донецк-93, 2.1.4)

При конверсии метана диоксидом углерода образуется синтез-газ, широко применяемый в технологических процессах. При давлении 1 атм и температуре 600 °С степень конверсии (превращения в водород и монооксид углерода) эквимолекулярной исходной смеси составляет 50 %.

- 1) Рассчитайте константу равновесия K_p .
- 2) Оцените давление, при котором степень конверсии будет меньше 1 %.

Решение

1) Пусть в исходной смеси находилось по a моль CH_4 и CO_2 . Расчет удобно проводить, составив таблицу:

Количества вещества, моль	CH_4	+	CO_2	=	2H_2	+	2CO
Исходные данные	a		a		0		0
Изменение при реакции	$-0,5a$		$-0,5a$		$+a$		$+a$
При равновесии	$0,5a$		$0,5a$		a		a

Общее количество вещества газов при равновесии $n_\Sigma = 3a$ моль.

Парциальные давления реагентов $P_i = P \cdot \frac{n_i}{n_\Sigma}$, где P — давление

в системе, n_i — количество вещества реагента.

Парциальные давления составляют:

$$P(\text{CH}_4) = P(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм} \cdot \frac{0,5 \text{ моль}}{3 \text{ моль}} = 1/6 \text{ атм},$$

$$P(\text{CO}) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм} \cdot \frac{1 \text{ моль}}{3 \text{ атм}} = 1/3 \text{ атм}.$$

Константа равновесия

$$K_p = \frac{[P(\text{H}_2)]^2 \cdot [P(\text{CO})]^2}{P(\text{CH}_4) \cdot P(\text{CO}_2)} = \frac{(1/3)^4}{(1/6)^2} = 0,444 \text{ атм}^2.$$

2) Если степень конверсии 1 %, то таблица приобретает вид:

Количества вещества, моль	CH ₄	+	CO ₂	=	2H ₂	+	2CO
Исходные данные	<i>a</i>		<i>a</i>		0		0
Изменение при реакции	- 0,01 <i>a</i>		- 0,01 <i>a</i>		+ 0,02 <i>a</i>		+ 0,02 <i>a</i>
При равновесии	0,99 <i>a</i>		0,99 <i>a</i>		0,02 <i>a</i>		0,02 <i>a</i>

$$n_{\Sigma} = 2,02 a \text{ моль,}$$

$$P(\text{CO}_2) = P(\text{CH}_4) = P \cdot \frac{0,99a}{2,02a} = 0,49P \text{ атм,}$$

$$P(\text{CO}) = P(\text{H}_2) = P \cdot \frac{0,02a}{2,02a} = 9,9 \cdot 10^{-3} P \text{ атм,}$$

$$K_p = 0,444 = \frac{(9,9 \cdot 10^{-3} \cdot P)^4}{(0,49P)^2} = 4 \cdot 10^{-8} \cdot P^2,$$

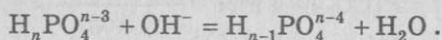
$$P = \sqrt{\frac{0,444}{4 \cdot 10^{-8}}} = 3331 \text{ атм.}$$

263. (Ужгород-99, 2.1.4, 2.1.5)

В таблице приведены термодинамические данные для фосфорной кислоты и соответствующих анионов при 298 К.

Термодина- мические данные	H ₃ PO ₄ , раствор	H ₂ PO ₄ ⁻ , раствор	HPO ₄ ²⁻ , раствор	PO ₄ ³⁻ , раствор	H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O, жидк.
ΔH ⁰ , кДж/моль	-1288	-1296	-1292	-1277	-56
S ⁰ , Дж/(моль · К)	158	90	-33	-220	81

- 1) Вычислите ΔH⁰ и ΔG⁰ для последовательной нейтрализации H₃PO₄ щелочью:



- 2) Не проводя расчетов ΔH⁰ и ΔS⁰, вычислите константы диссоциации H₃PO₄ при 25 °С.
- 3) Установите объемы 0,1 моль/л растворов кислоты и щелочи, при сливании которых образуется 25 мл раствора солей и выделяется 90 Дж теплоты.

Решение

1) Для H^+ ΔH^0 и S^0 равны нулю.

$$\Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{OH^-}^0 = -56,$$

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_{3-n}^0 - \Delta H_{3-n+1}^0 - 56 = \Delta H_{3-n}^0 - \Delta H_{4-n}^0 - 56,$$

$$\Delta S_n^0 = S_{3-n}^0 - S_{3-n+1}^0 + 81 = S_{3-n}^0 - S_{4-n}^0 + 81,$$

$$\Delta H_1^0 = -1296 + 1288 - 56 = -64,$$

$$\Delta S_1^0 = 90 - 158 + 81 = 13,$$

$$\Delta G_1^0 = \Delta H^0 - T\Delta S = -64 - 298 \cdot 0,013 = -68,$$

$$\Delta H_2^0 = -1292 + 1296 - 56 = -52,$$

$$\Delta S_2^0 = -33 - 90 + 81 = -42,$$

$$\Delta G_2^0 = -52 - 298 \cdot 0,042 = -39,5,$$

$$\Delta H_3^0 = -1277 + 1292 - 56 = -41,$$

$$\Delta S_3^0 = -220 + 33 + 81 = -106,$$

$$\Delta G_3^0 = -41 + 298 \cdot 0,106 = -9,5.$$

2) $\Delta G_{H_2O}^0 = -56 - 298 \cdot 0,081 = -80,$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_x^0}{RT}, \quad K = e^{-\Delta G_x^0/RT}.$$

а) $H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$, $\Delta G_a = \Delta G_1^0 - \Delta G_{H_2O}^0 = -68 + 80 = 12$, $K_1 = 7,9 \cdot 10^{-3}$;

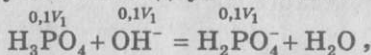
б) $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$, $\Delta G_b = -39,5 + 80 = 40,5$, $K_2 = 8,0 \cdot 10^{-8}$;

в) $HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$, $\Delta G_c^0 = -9,5 + 80 = 70,5$, $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

3) В исходных растворах кислоты и щелочи:

$n(H_3PO_4) = 0,1 \cdot V_1$ (моль) и $n(NaOH) = 0,1 \cdot V_2$ (моль), причем $V_1 + V_2 = 25$ мл.

Если образуется смесь двух кислых солей



остается $n(OH^-) = 0,1V_2 - 0,1V_1$. Тогда по уравнению $H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$ образуется $n(HPO_4^{2-}) = 0,1V_2 - 0,1V_1$.

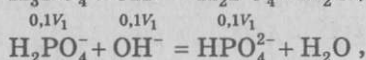
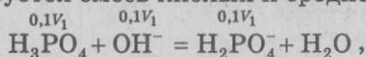
Алгебраическое выражение для теплоты, которая выделяется при сливании кислоты и щелочи:

$$n(H_2PO_4^-)\Delta H_1^0 + n(HPO_4^{2-})\Delta H_2^0 = 90 \text{ (Дж)} \text{ или}$$

$$\begin{cases} 0,1V_1 \cdot 64 + (0,1V_2 - 0,1V_1) \cdot 52 = 0,09, \\ V_1 + V_2 = 0,025. \end{cases}$$

$$V_1 = 0,01 \text{ л}, V_2 = 0,015 \text{ л}.$$

Если образуется смесь кислых и средней солей,



остается $n(\text{OH}^-) = 0,1V_2 - 0,1V_1 - 0,1V_1 = 0,1V_2 - 0,2V_1$.

Алгебраическое выражение для теплоты, которая выделяется при сливании кислоты и щелочи:

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)\Delta H_1^0 + n(\text{HPO}_4^{2-})\Delta H_2^0 + n(\text{PO}_4^{3-})\Delta H_3^0 = 90 \text{ (Дж)} \text{ или}$$

$$\begin{cases} 0,1V_1 \cdot 64 + 0,1V_1 \cdot 52 + (0,1V_2 - 0,2V_1) \cdot 41 = 0,09, \\ V_1 + V_2 = 0,025. \end{cases}$$

$$V_1 = 0,0179 \text{ л}, V_2 = 0,0071 \text{ л}.$$

Однако при таком соотношении реагентов щелочи не хватит даже на нейтрализацию по первой ступени (в нашем уравнении $0,1V_2 - 0,2V_1 < 0$), второго решения нет.

264. (Одесса-92, 1.1.3, 2.1.4)

В 1910 г. Боденштейн и Штарк определили, что при 842°C и $101,3 \text{ кПа}$ плотность газообразного йода по воздуху равна $7,96$, а при 1027°C и таком же давлении — $7,31$.

Определите степень термической диссоциации йода α и состав равновесной смеси в массовых долях при каждой температуре.

Решение

Расчет равновесного состава:

	I_2	\rightleftharpoons	2I ,
n , моль, до реакции	1		0
n , моль, при равновесии	$(1 - \alpha)$		2α

Средняя молекулярная масса равновесной смеси равна

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}(\text{I}_2)n(\text{I}_2) + \bar{M}(\text{I})n(\text{I})}{n(\text{I}_2) + n(\text{I})} = \frac{(1 - \alpha) \cdot 254 + 2\alpha \cdot 127}{(1 - \alpha) + 2\alpha} = \frac{254}{1 + \alpha}.$$

$$\text{Отсюда } \alpha = \frac{254 - \bar{M}}{\bar{M}}.$$

При 842 °С $\bar{M} = 7,96 \cdot 29 = 231$ и $\alpha = 0,10$.

При 1027 °С $\bar{M} = 7,31 \cdot 29 = 212$ и $\alpha = 0,198$.

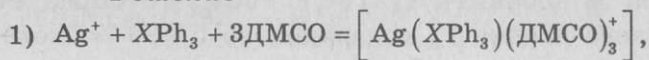
Состав равновесных смесей: при 842 °С 90,04 % I_2 и 9,96 % I ;
при 1027 °С 80,2 % I_2 и 19,8 % I .

265. (Львов-96, 2.1.5, 3.1.1)

Ионы серебра (Ag^+) с триметилфосфином (Ph_3P) и трифениламино (Ph_3N) в диметилсульфоксиде (ДМСО) образуют комплексные катионы $[Ag(NPh_3)(DMCO)_3]^+$ и $[Ag(PPh_3)(DMCO)_3]^+$ с константами устойчивости β , равными соответственно 1,6 и 3 800 000.

- 1) Напишите выражение для расчета β (учтите, что ДМСО — растворитель).
- 2) Какие количества вещества NPh_3 и PPh_3 следует внести в 1 л раствора с концентрацией ионов Ag^+ 0,01 моль/л, чтобы связать 50 % Ag^+ в комплекс?
- 3) Объясните причину отличия β для комплексов Ag^+ с NPh_3 и PPh_3 .

Решение



$X = N, P,$

$$\beta = \frac{[Ag(XPh_3)(DMCO)_3]^+}{[Ag^+] \cdot [XPh_3]}.$$

$$2) [Ag^+] = [Ag(XPh_3)(DMCO)_3]^+ = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$[XPh_3] = 1/\beta.$$

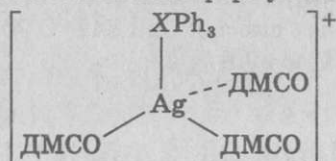
Общая концентрация $C_{XPh_3} = 0,005 + 1/\beta$,

$$C_{NPh_3} = 0,005 + \frac{1}{1,6} = 0,630 \text{ моль/л},$$

$$C_{PPh_3} = 0,005 + \frac{1}{1,38 \cdot 10^6} = 0,005 \text{ моль/л}.$$

Следовательно, для связывания в комплекс 50 % ионов Ag^+ нужно внести 0,63 моль NPh_3 или 0,005 моль PPh_3 .

Ион Ag^+ в комплексе находится в состоянии sp^3 -гибридизации, комплексные катионы имеют форму искаженного тетраэдра:



3) Комплекс Ag^+ с PPh_3 устойчивее комплекса с NPh_3 , поскольку в нем, помимо σ -связей, за счет $4d$ -электронных пар металла и свободных $3d$ -орбиталей фосфора образуется дополнительная π -связь по дативному механизму.

266. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4, 3.1.1)

Два вещества A и B содержат октаэдрические комплексные анионы одинакового элементного состава, однако имеют разные магнитные моменты $m_A = 0$, $m_B = 1,72 \text{ Д}$ ($\mu = \sqrt{n(n+2)}$, где n — число неспаренных электронов). При взаимодействии 20 мл 0,1 моль/л раствора A с 1,3240 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ образуется 1,2520 г белого осадка, а в растворе останется только соль калия. Если к избытку раствора A добавить 1,2700 г FeCl_2 , то образуется 1,6200 г белого осадка Γ , содержащего 51,85 % железа. При стоянии на воздухе Γ синее и превращается в D . Раствор B в реакции с FeCl_2 сразу дает синий осадок E , по составу идентичный с D .

- 1) Расшифруйте вещества A — E . Чему равно число неспаренных электронов в A и B ?
- 2) Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Сравните строение синих осадков D и E .

Решение

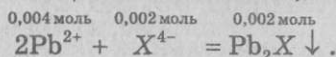
$$1) \quad n[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{1,3240 \text{ г}}{331 \text{ г/моль}} = 0,004 \text{ моль};$$

$$n(A) = 0,02 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,002 \text{ моль},$$

$$n[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] : n(A) = 0,004 : 0,002 = 2 : 1.$$

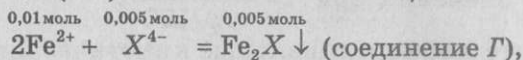
Следовательно, анион в веществе A имеет заряд -4 .

Обозначим анион вещество А как X^{4-} , тогда



$$M(\text{Pb}_2X) = \frac{1,2520 \text{ г}}{0,002 \text{ моль}} = 626 \text{ г/моль},$$

$$M(X^{4-}) = 626 - 2 \cdot 207 = 212 \text{ г/моль}.$$



$$n(\text{FeCl}_2) = \frac{1,2700 \text{ г}}{127 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль},$$

$$n(\text{FeCl}_2) = n(\text{Fe}^{2+}) = 0,01 \text{ моль},$$

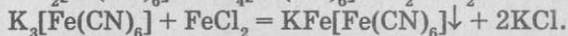
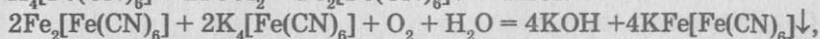
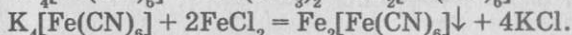
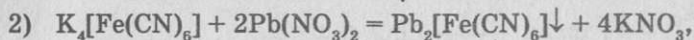
$$M(\text{Fe}_2X) = \frac{1,62 \text{ г}}{0,05 \text{ моль}} = 324 \text{ г/моль},$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{0,5185 \cdot 324 \text{ г/моль}}{56 \text{ г/моль}} = 3.$$

Следовательно, в молекуле Г три атома Fe. Вещество Г — $\text{Fe}_2[\text{FeY}_6]$. $M(Y) = \frac{324 - 3 \cdot 56}{6} = 26 \text{ г/моль}$ (лиганд CN). Тогда Г — это $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Вещество А — $\text{K}_4[\overset{+2}{\text{Fe}}(\text{CN})_6]$, Б — $\text{K}_3[\overset{+3}{\text{Fe}}(\text{CN})_6]$, Г — $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Д и Е — $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

$$m_A = 0, n = 0; \mu_B = 1,72 = \sqrt{n(n+2)}, \text{ отсюда } n = 0,99 (\approx 1).$$



3) Два вещества $\underset{\text{турнбулева сивь}}{\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ и $\underset{\text{берлинская лазурь}}{\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ полностью

идентичны. История названий этих веществ связана с тем, что они использовались как пигменты масляных красок. Самым первым пигментом была берлинская лазурь. Она была случайно получена в 1704 г. немецким мастером Дисбахом, готовившим краски для художников. Турнбуль — дед известного английского химика У. Рамзая — владел заводом по производству веществ для крашения тканей.

267. (Ужгород-99, 3.1.2)

Для последовательных реакций первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ концентрация вещества B достигает максимального значения при $\tau = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$.

- 1) Напишите дифференциальные кинетические уравнения по веществам A , B , C .
- 2) При каком соотношении между k_2 и k_1 τ отвечает времени, в течение которого разлагается половина исходного вещества A ?

Решение

$$1) \frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A; \quad \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B; \quad \frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B.$$

$$2) \frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A; \quad \frac{dc_A}{c_A} = -k_1 d\tau; \quad \ln \frac{c_A}{c_A^0} = -k_1 \tau.$$

$$\text{При } \tau = \tau_{1/2} \quad \ln \frac{c_A}{c_A^0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2,$$

$$-\ln 2 = -k_1 \tau_{1/2} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1},$$

$$\frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Обозначим $\frac{k_2}{k_1} = x$, тогда $\frac{\ln x}{x - 1} = \ln 2$ и $x = 2$.

Следовательно, $k_2/k_1 = 2$.

268. (Черновцы-91, 2.1.6, 3.1)

Бесцветная легколетучая жидкость, воспламеняющаяся на воздухе, взаимодействует в эфирном растворе с *трет*-бутилхлоридом. В результате реакции образуется газообразный углеводород (н. у.) предельного ряда и бинарное неорганическое соединение, содержащее 52,2 % хлора по массе. Предельный углеводород при бромировании дает только одно монобромпроизводное.

- 1) Определите, о каких веществах идет речь.
- 2) Напишите уравнения реакций.

Решение

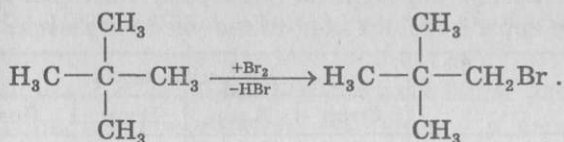
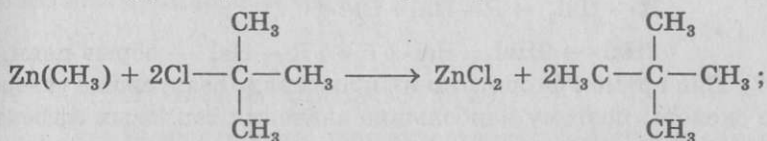
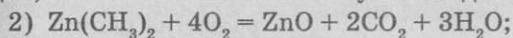
- 1) Определим молярную массу эквивалентов катиона в хлориде:

$$M_{\text{экв}} \text{ г катиона соединены с } 35,5 \text{ г хлорид-ионов,}$$

$$47,8 \text{ г } \gg \gg \text{ с } 52,2 \text{ г } \gg,$$

откуда $M_{\text{экв}} = 32,5 \text{ г/моль}$.

Перебором небольших степеней окисления находим, что катион представляет собой Zn^{2+} . Исходная жидкость, судя по ее свойствам, — цинкорганическое соединение типа диалкилцинка. В газообразном углеводороде все атомы водорода эквивалентны. Это может быть либо 2,2-диметилпропан (неопентан), либо 2,2,3,3-тетраметилбутан (перметилэтан), однако последний не является при н. у. газом. Поэтому исходная жидкость — диметилцинк, а $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ не подходит, так как не является летучей жидкостью.



269. (Запорожье-97, 3.1)

При галогенировании алканов стадия роста цепи состоит из двух реакций:

Стадия роста цепи	ΔH^0 , кДж/моль			
	Фтор	Хлор	Бром	Йод
Первая реакция				
Вторая реакция				
Суммарная реакция	- 410	- 83,7	- 12,6	+ 50,1

- 1) Опишите механизм реакции галогенирования алканов.
 2) Заполните пропуски в таблице, выбрав соответствующие значения ΔH^0 (кДж/моль):

первая реакция: +138; +71,1; +4,18; -130,

вторая реакция: -83,7; -87,9; -87,9; -280.

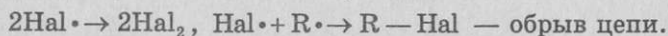
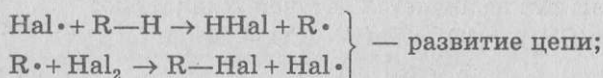
- 3) Используя данные заполненной таблицы:

а) объясните, в каких условиях необходимо проводить реакцию с фтором, хлором, бромом и йодом;

б) напишите уравнения реакций монохлорирования и монобромирования при освещении *втор*-бутилбензола.

Решение

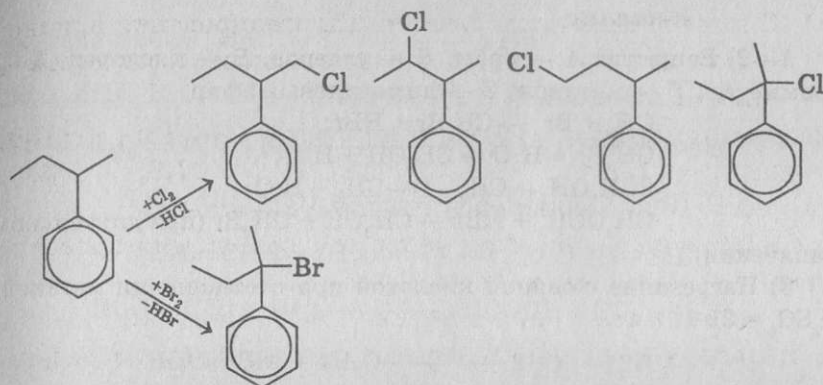
- 1) $\text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{Hal}\cdot$ — зарождение цепи;



2) При прямом фторировании происходит разрушение углеродного скелета, поэтому наибольшие значения тепловых эффектов отвечают фтору. Остальное определяем подбором, учитывая тот факт, что энтальпия первой стадии монотонно увеличивается.

Стадия	ΔH^0 , кДж/моль			
	Фтор	Хлор	Бром	Йод
$\text{Hal}\cdot + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{HHal} + \text{R}\cdot$	-130	+4,18	+71,1	+138
$\text{R}\cdot + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{R}-\text{Hal} + \text{Hal}\cdot$	-280	-87,9	-83,7	-87,9
$\text{R}-\text{H} + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{R}-\text{Hal} + \text{HHal}$	-410	-83,7	-12,6	+50,1

3) Прямое фторирование можно проводить при низких температурах, разбавив предварительно фтор каким-либо инертным в реакции газом (например азотом). Однако эта реакция неселективна, поэтому гораздо лучше выполнять замещение какого-либо галогена фтором с помощью, например SbF_5 . Хлорирование и бромирование проводят в обычных условиях при освещении, при бромировании требуется нагревание. Реакцию алканов с йодом провести не удастся вообще.



В первом случае образуется смесь моноклорпроизводных, во втором, вследствие более низкой скорости реакции, продукт контролируется термодинамически (образуется наиболее энергетически выгодное соединение), поэтому получается практически индивидуальное монобромпроизводное.

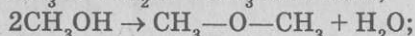
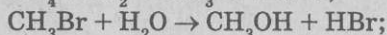
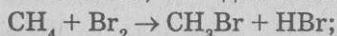
270. (Ужгород-89, 3.1)

В результате реакции простого вещества *A* с водородным соединением элемента *B* образуются водородное соединение элемента *A* и вещество *X*, которое при взаимодействии с водородным соединением элемента *B* образует водородное соединение элемента *A* и вещество *Y*. Водородное соединение элемента *B* можно получить вместе с веществом *Z* при взаимодействии двух молекул вещества *Y*.

- 1) Определите элементы *A*, *B*, *B* и назовите вещества *X*, *Y*, *Z*, если известно, что водородное соединение элемента *B* образует в конденсированном состоянии ассоциаты, а молекулярная масса вещества *Y* вдвое больше атомной массы элемента *B*.
- 2) Какие продукты получаются при взаимодействии вещества *Z* с водородным соединением элемента *A*?
- 3) Укажите условия протекания реакции образования вещества *Z* из вещества *Y*. Напишите уравнения всех реакций.

Решение

1—2) Вещество А — бром, В — углерод, В — кислород, Х — бромметан, Y — метанол, Z — диметиловый эфир.



$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{Br}$ (при длительном кипячении).

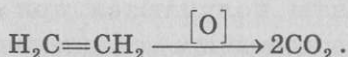
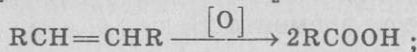
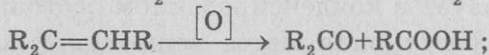
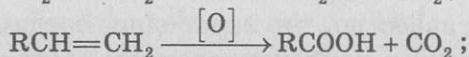
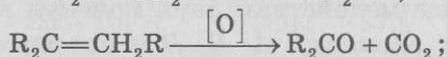
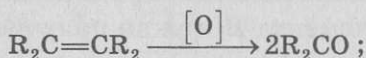
3) Нагревание с серной кислотой при соотношении метанол: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 1$.

271. (Ужгород-89, 3.1)

При взаимодействии алкенов с подкисленным раствором перманганата калия при нагревании происходит расщепление двойной связи с образованием продуктов окисления. Как количественно зависит молярное соотношение перманганат:олефин от строения углеводородов? Приведите общий анализ и проиллюстрируйте ваш результат на примере окисления изомерных олефинов состава C_5H_{10} .

Решение

В зависимости от числа атомов водорода и алкильных групп у двойной связи могут наблюдаться шесть типов протекания реакции:



Молярное отношение перманганат:олефин определяется строением соответствующего алкена и может быть вычислено по коэффициентам в уравнении электронно-ионного баланса.

Восстановление: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{+5e^-} \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Окисление: $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-4e^-} 2\text{R}_2\text{CO} + 4\text{H}^+$,

$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-6e^-} \text{R}_2\text{CO} + \text{RCOOH} + 6\text{H}^+$;

$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-8e^-} \text{R}_2\text{CO} + \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$;

$\text{RCH}=\text{CHR} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-8e^-} 2\text{RCOOH} + 8\text{H}^+$;

$\text{RCH}=\text{CH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-10e^-} \text{RCOOH} + \text{CO}_2 + 10\text{H}^+$;

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-12e^-} 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$.

Изомерные олефины состава C_5H_{10} будут реагировать с различным количеством KMnO_4 :

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_3$ — в соотношении 2 : 1;

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ — 2 : 1;

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ — 8 : 5;

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ — 8 : 5;

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2$ — 6 : 5.

272. (Ужгород-99, 3.1)

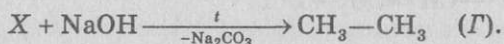
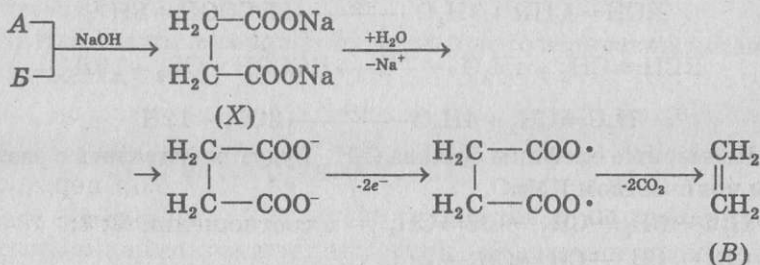
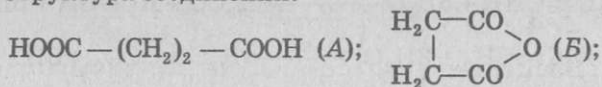
Соединение А при нагревании с P_4O_{10} превращается в вещество В ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$). Оба соединения при взаимодействии с раствором NaOH образуют вещество Х, которое в результате электрохимического окисления превращается в соединение В, обесцвечивающее раствор KMnO_4 , а при нагревании с NaOH — в соединение Г, не обесцвечивающее раствор KMnO_4 . Оба вещества реагируют с бромом, причем В дает ди-, а Г — монобромпроизводное.

- 1) Установите структуру всех соединений.
- 2) Напишите соответствующие уравнения реакций.

- 3) Укажите условия бромирования В и Г.
 4) Приведите механизм превращения X в В.

Решение

1—2) Структура соединений:



3—4) $\text{B} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ (механизм электрофильного присоединения);

$\text{Г} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (механизм радикального замещения);

$\text{B} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{MnO}_2 + \text{KOH}.$

273. (Одесса-92, 1.1.3, 3.1)

Смесь двух предельных газообразных при 20 °С углеводородов, имеющая плотность по водороду 15, реагирует с хлором на свету и образует смесь только двух монохлорпроизводных углеводородов. Установите качественный и количественный составы смеси.

Решение

По условию каждый компонент газовой смеси образует только одно монохлорпроизводное. Из предельных углеводородов таких соединений всего три — метан ($M_r = 16$), этан ($M_r = 30$) и неопентан ($M_r = 72$). Так как средняя молекулярная масса газовой смеси равна 30, то этан не подходит по условию задачи (газовая смесь содержит два соединения). Следовательно, смесь содержит метан и неопентан.

Пусть объемная доля метана равна x , а неопентана — $(1 - x)$. Тогда $16x + 72(1 - x) = 30$. Получаем $x = 0,25$, т. е. в смеси содержится 25 % метана и 75 % неопентана.

274. (Симферополь-95, 3.1)

Бесцветная органическая жидкость A состава C_2H_3OCl , активно взаимодействующая с водой, при смешивании с триэтиламином при $20^\circ C$ выделяет газ B . Этот газ способен вступать в реакцию с этиленом, образуя жидкость B . Продуктом восстановления последней гидразином в щелочной среде является газообразный углеводород Γ (содержит 85,7 % углерода, не обесцвечивает раствор перманганата калия). Пары вещества B в 1,25 раза тяжелее газа Γ в одинаковых условиях.

- 1) Определите вещества A — Γ .
- 2) Запишите уравнения всех реакций.
- 3) Какие другие методы превращения B в Γ вам известны?

Решение

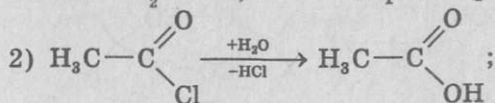
- 1) Определим брутто-формулу углеводорода Γ (C_xH_y):

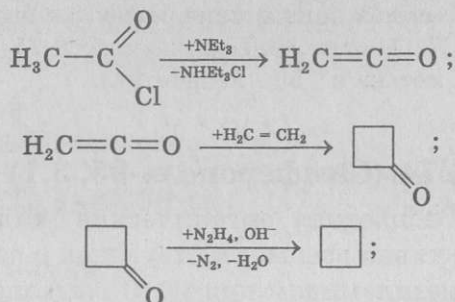
$$12x : 1y = 85,7 : (100 - 85,7), \quad x : y = 7,142 : 14,3 \approx 1 : 2.$$

Степень ненасыщенности углеводорода C_nH_{2n} равна 1. Он не обесцвечивает раствор перманганата калия, значит, не содержит двойной связи и является циклоалканом. Тогда для вещества B можно предложить формулу $C_nH_{2(n-m)}O_m$, поскольку спирты не восстанавливаются в описанных условиях. Используя отношение молекулярных масс этих веществ, получаем уравнение:

$$\frac{12n + 2(n - m) + 16m}{12n + 2n} = 1,25, \text{ откуда } n = 4m.$$

При $m > 1$ получаем $n > 5$, что свидетельствует о том, что углеводород Γ уже не будет газом при обычных условиях. Единственное решение: $m = 1$, $n = 4$, вещество Γ — C_4H_8 , B — C_4H_6O . Тогда B — кетен $CH_2=C=O$, а A — хлорангидрид уксусной кислоты.





3) В условии описан способ восстановления по Кижнеру-Вольфу (гидразин в щелочной среде). В аналогичных целях применяется восстановление по Клемменсену (цинк в соляной кислоте).

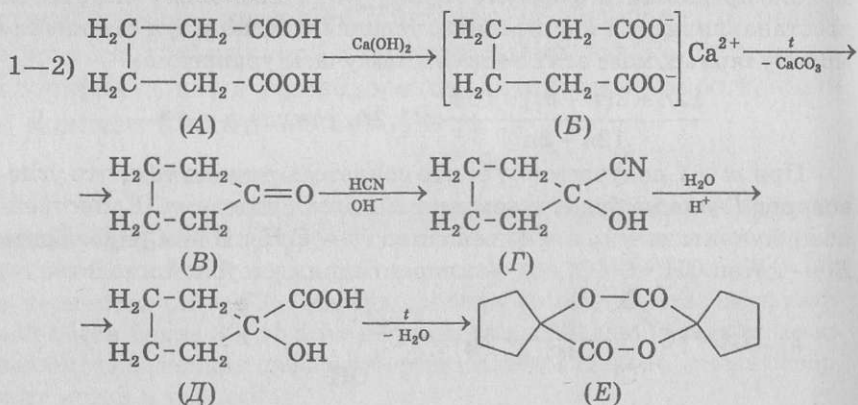
275. (Чернигов-94, 3.1)

Вещество *A* при взаимодействии с гидроксидом кальция превращается в соединение *B* ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$). При нагревании *B* образуется соединение *B* ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$), обесцвечивающее бромную воду и образующее при взаимодействии с сильной кислотой соединение *Г* ($\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$). Соединение *Г* гидролизует в соединение *Д*. Последнее при нагревании вступает в реакцию дегидратации с образованием продукта *Е*.

1) Установите структуру соединений *A—E*.

2) Напишите уравнения всех указанных реакций.

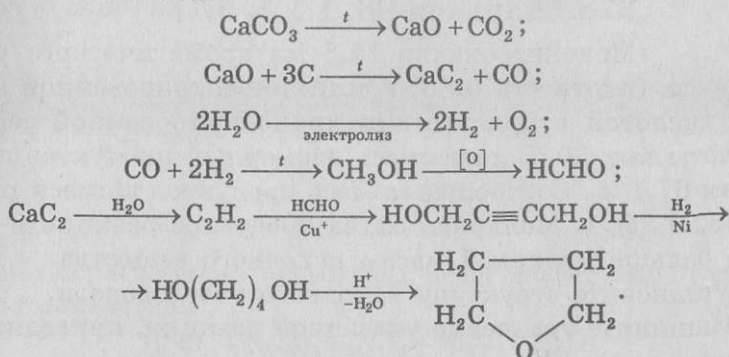
Решение



276. (Львов-86, 3.1)

Тетрагидрофуран — простой циклический эфир состава C_4H_8O — нашел широкое применение в органическом синтезе в качестве растворителя. Напишите его структурную формулу. Имея в своем распоряжении только известняк, воду и необходимые катализаторы, предложите пути синтеза тетрагидрофурана.

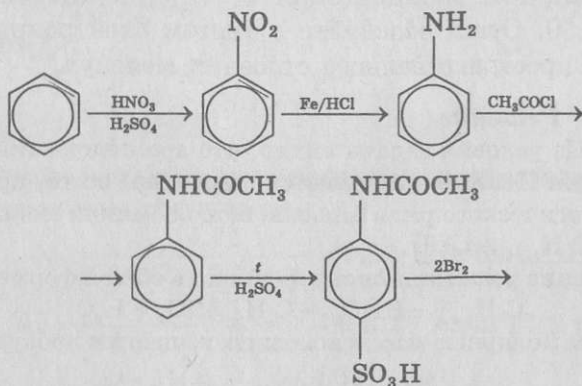
Решение

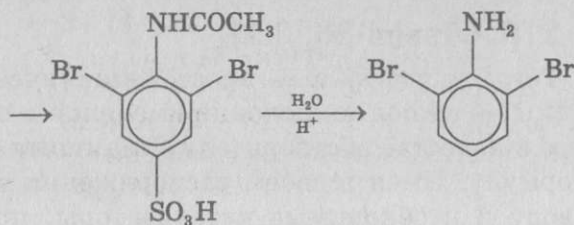


277. (Львов-86, 3.1)

Из бензола получите 2,6-диброманилин, не содержащий примесей других изомеров.

Решение





278. (Харьков-98, 1.1.3, 3.1)

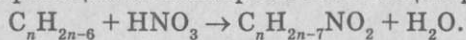
Мононитрование 15,8 мл ароматического углеводорода (плотность 0,867 г/мл) концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при 30 °С дает смесь изомерных продуктов с выходом 67,1 %. Соотношение масс продуктов в смеси равно 14,75 : 9,25 : 1. Молярная масса продуктов реакции в 1,49 раза больше молярной массы исходного вещества.

- 1) Установите структуру исходного углеводорода.
- 2) Напишите уравнение указанной реакции, приведите ее механизм. Назовите продукты.
- 3) Определите молярную и массовую доли изомеров в полученной смеси.
- 4) Укажите, какой изомер получен в большем количестве, а какой — в меньшем. При этом учтите, что аналогичная реакция для хлорбензола даст соответствующие изомеры в молярном соотношении 3 : 7 : 0, а ацетанилида — 1 : 19 : 0. Ответ обоснуйте с учетом электронных эффектов и пространственного строения молекул.

Решение

1—2) Из условия задачи видно, что ароматический углеводород жидкий. Поэтому он является, вероятнее всего, представителем гомологического ряда бензола, общая эмпирическая формула которых C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).

Уравнение реакции мононитрования в общей форме:



Найдем молярные массы исходных веществ и продуктов нитрования:

$$M_r(C_n H_{2n-6}) = 12n + 2n - 6 = 14n - 6;$$

$$M(C_n H_{2n-6}) = (14n - 6) \text{ г/моль};$$

$$M_r(C_n H_{2n-7} NO_2) = 12n + 2n - 7 + 14 + 32 = 14n + 39;$$

$$M(C_n H_{2n-7} NO_2) = (14n + 39) \text{ г/моль}.$$

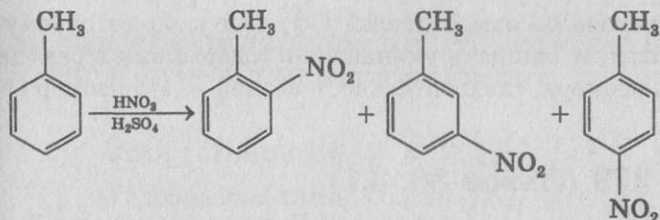
Из условия задачи известно, как соотносятся молярные массы:

$$M(C_n H_{2n-7} NO_2) = 1,49 M(C_n H_{2n-6}).$$

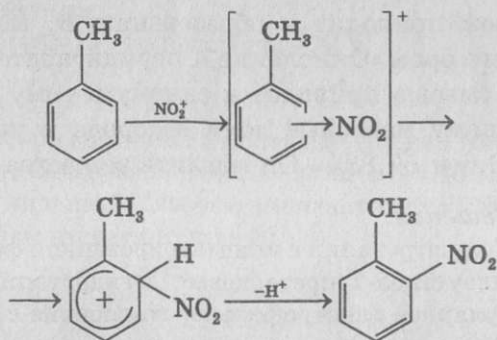
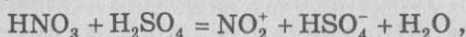
Получаем: $14n + 39 = 1,49(14n - 6)$.

Решая уравнение, находим $n = 7$ и углеводород — толуол C_7H_8 .

В результате его мононитрования возможно образование трех изомеров — *o*-, *m*-, *p*-:



Механизм реакции нитрования представляет собой электрофильное замещение:



3) Зная соотношения масс продуктов нитрования, находим соответствующие массовые доли:

$$\omega_1 = \frac{14,75}{14,75 + 9,25 + 1} = 0,59, \text{ или } 59\%;$$

$$\omega_2 = \frac{9,25}{14,75 + 9,25 + 1} = 0,37, \text{ или } 37\%;$$

$$\omega_3 = 1 - \omega_1 - \omega_2 = 0,04, \text{ или } 4\%.$$

Так как соединения являются изомерами, то их молярные доли равны массовым долям.

4) Найдем соответствие между структурой продукта и его содержанием.

Известно, что электронные эффекты заместителя способствуют повышению региоселективности электрофильного замещения, причем положительный резонансный эффект ориентирует замещение в *о*- и *п*-положения. В то же время из условия задачи известно, что при нитровании хлорбензола и ацетанилида изомер (3) не образуется вообще — вероятно, это *м*-изомер.

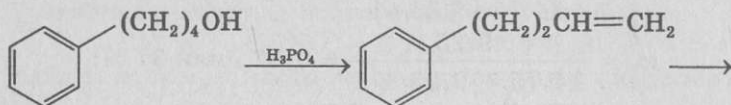
При переходе от заместителей CH_3 и Cl к более объемному NHCOCH_3 следует ожидать уменьшения содержания в реакционной смеси *о*-изомера, следовательно, *о*-изомер — это изомер (1).

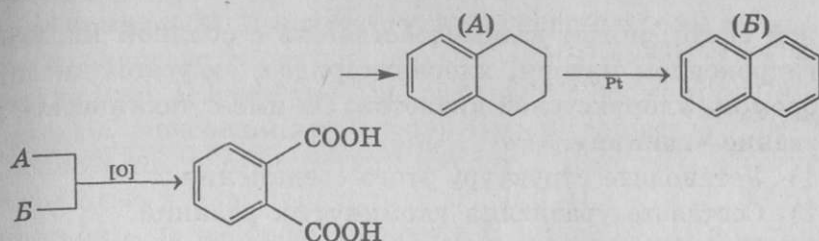
279. (Львов-86, 3.1)

Нагреванием 4-фенил-1-бутанола с концентрированной фосфорной кислотой с высоким выходом был получен продукт А, устойчивый к действию раствора брома в тетрахлорметане. Пропускание паров А над платиновым катализатором приводит к образованию В, также не обесцвечивающего бром. Окисление А перманганатом калия или В хромовой смесью приводит к одному и тому же продукту В, содержащему массовые доли водорода и углерода соответственно 3,6 и 57,8 %. Определите вещества А, В, В.

Решение

При нагревании с концентрированной фосфорной кислотой 4-фенилбутанол-1 претерпевает дегидратацию, а затем — внутримолекулярное электрофильное замещение с образованием тетралина (А); при пропускании паров тетралина над платиновым катализатором идет дегидрирование с образованием нафталина (В). И тетралин, и нафталин не обесцвечивают бромную воду, а при окислении оба дают фталевую кислоту.





Найдем эмпирическую формулу соединения В ($C_xH_yO_z$).

$$x : y : z = \frac{57,8}{12} : \frac{3,6}{1} : \frac{38,6}{16} = 4 : 3 : 2.$$

Это свидетельствует о том, что его формула $C_4H_3O_2$, или $C_8H_6O_4$, что и соответствует фталевой кислоте.

280. (Львов-86, 3.1, 3.1.1)

Углеводород имеет состав: 85,7 % С, 14,3 % Н. По спектральным данным 90 % атомов водорода эквивалентны.

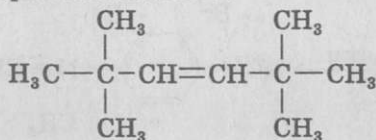
- 1) Какой это углеводород?
- 2) О данных каких спектров идет речь?

Решение

- 1) Пусть формула углеводорода — C_xH_y .

$$x : y = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 1 : 2.$$

Кроме того, число атомов в молекуле должно быть кратно 10, т. е. x и y могут быть равны соответственно 5 и 10. В этом случае единственный вариант с девятью эквивалентными атомами водорода — 2,2,5,5-тетраметилгексен-3:



- 2) Данные об эквивалентности атомов водорода могут быть получены из спектров протонного магнитного резонанса (ПМР).

281. (Одесса-92, 3.1)

Изомер соединения C_7H_9NO , принципиально не способный к образованию внутримолекулярной водород-

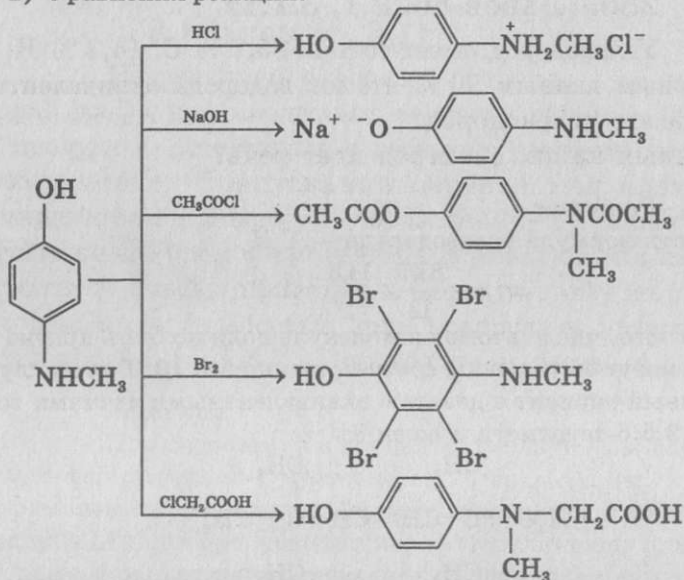
ной связи, может взаимодействовать с соляной кислотой, гидроксидом натрия, хлорангидридом уксусной кислоты, бромом, хлоруксусной кислотой. Он имеет техническое название «глицин».

- 1) Установите структуру этого соединения.
- 2) Составьте уравнения упомянутых реакций.
- 3) Что вам известно о техническом использовании данного соединения?

Решение

1) Соединение имеет структуру: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_3$

2) Уравнения реакций:



3) Данное соединение используется в фотографии.

282. (Чернигов-94, 1.1.3, 3.1)

Если осторожно нагреть твердое органическое вещество А, то с высоким выходом можно получить лету-

чее соединение *Б*. В присутствии перекисных соединений легко происходит обратный процесс — получение *А* из *Б*. Известно, что: а) вещество *А* не реагирует с бромом; б) 100 г (1 моль) *Б* присоединяет 1 моль Br_2 ; в) вещества *А* и *Б* гидролизуются в присутствии кислот и щелочей, образуя растворимые в воде продукты *В* и *Г* (из *А*) и *В* и *Д* (из *Б*); г) плотность по водороду продукта *В* равна 16; д) в состав *А*, *Б* и *В* входят только углерод, водород и кислород; е) одним из продуктов озonoлиза *Д* является кетонокислота.

- 1) Определите строение веществ *А*, *Б*, *В*, *Г* и *Д*.
- 2) Охарактеризуйте химические свойства веществ *Г* и *Д*, укажите, в чем их сходство, а в чем — различие.
- 3) Напишите необходимые уравнения реакций.
- 4) Какова роль перекисей при получении *А* из *Б*?

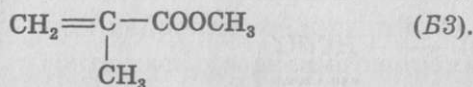
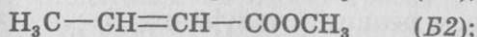
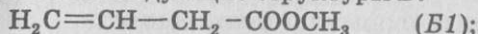
Решение

1—3) Первый шаг в решении — определить вещество *В*. Его молярная масса $M(\text{В}) = 16 \cdot 2 \text{ г/моль} = 32 \text{ г/моль}$, в состав входит x атомов С, y атомов О и z атомов Н. Тогда $12x + 16y + z = 32$. Очевидно, что $x = y = 1$, $z = 4$, брутто-формула *В* — CH_4O (метанол).

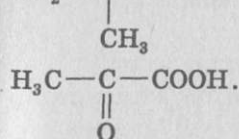
Метилловый спирт получается из *А* и *Б* под действием водных растворов кислот и щелочей. Следовательно, *А* и *Б* — сложные эфиры, причем *Б* — эфир ненасыщенной кислоты $\text{R}-\text{COCH}_3$. Ис-



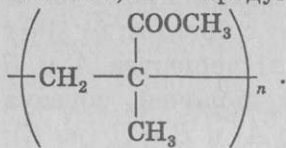
ходя из молярной массы $M(\text{Б}) = 100 \text{ г/моль}$, находим, что $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5$. Возможны следующие структуры *Б*:



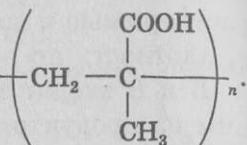
Но только гидролиз *Б3* приводит к метакриловой кислоте $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ (*Д*), озonoлиз которой дает кетокислоту



Следовательно, вещество *Б* — метиловый эфир метакриловой кислоты, *А* — продукт полимеризации *Б*, полиметилметакрилат

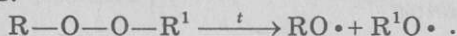


Вещество Г — полиметакриловая кислота



И продукт Г, и продукт Д — карбоновые кислоты, но Д (метакриловая кислота) является ненасыщенной кислотой.

4) Полимеризация метилметакрилата в присутствии перекисей происходит по свободнорадикальному механизму, перекисные соединения с непрочной связью $O-O$ служат источниками свободных радикалов:

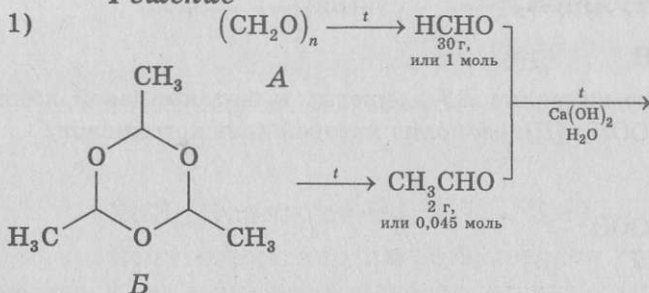


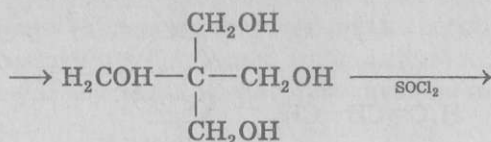
283. (Львов-96, 3.1, 3.1.1)

Продукт пиролиза 30 г вещества *A* (параформа) и 2 г вещества *B* (паральдегида) поглотили известковой водой. Нагревание полученного раствора дает *B* ($C_5H_{12}O_4$), образующее при обработке тионилхлоридом вещество *Г*. Соединение *Г* при взаимодействии с цинком образует вещество *Д*, не обесцвечивающее раствор перманганата калия. Спектры ПМР: *B* дает дублет и триплет, *Г* и *Д* — только по синглету.

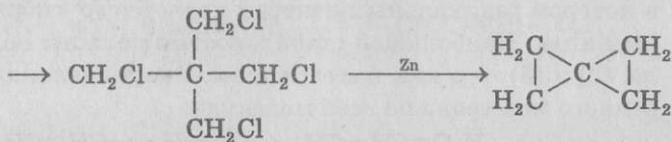
- 1) Привести структурные формулы всех веществ.
- 2) Предложить механизм реакции получения В.

Решение





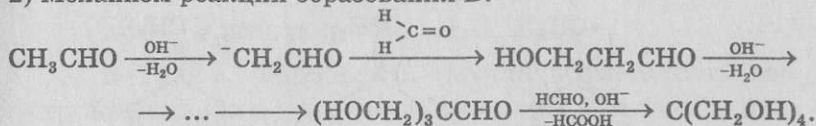
В



Г

Д

2) Механизм реакции образования **В**:



284. (Харьков-98, 3.1)

Установите соответствие между структурой соединений RBr и энергией (E , кДж/моль) диссоциации связи $\text{C}-\text{Br}$:

R: 1) фенил; 2) аллил; 3) бензил; 4) этил;

E: а) 297; б) 272; в) 213; г) 192.

- 1) Расположите соединения (1)—(4) в ряд по уменьшению подвижности атома брома. Обоснуйте ответ.
- 2) По какому механизму (S_N1 или S_N2) протекает щелочной гидролиз соединений (1)—(4)?

Напишите уравнение гидролиза 1-бромбутена-2.

Решение

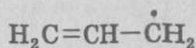
- 1) Уравнение гомолитической диссоциации связи $\text{C}-\text{Br}$:



Чтобы установить соответствие между энергией процесса диссоциации и структурой приведенных соединений, рассмотрим относительную стабильность радикала $\text{R}\cdot$:



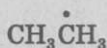
(1)



(2)

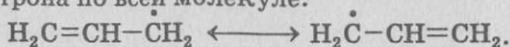


(3)

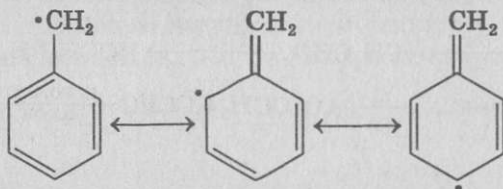


(4)

Из радикалов (1)–(4) наименее стабильным является (1), в котором радикальным центром является sp^2 -гибридный углеродный атом. Наибольшей стабильностью должны обладать радикалы (2) и (3) — в них имеется возможность делокализации неспаренного электрона по всей молекуле:



(2)



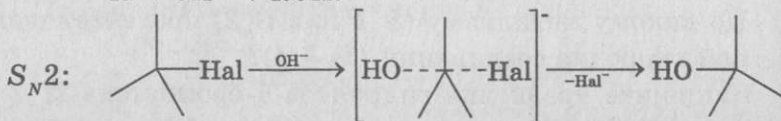
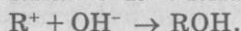
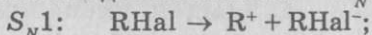
(3)

Из приведенных схем видно, что из (2) и (3) большей стабильностью должен обладать радикал (2), т. к. он представляет собой суперпозицию двух структур с одинаковой энергией.

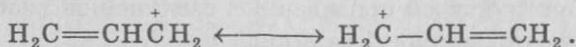
Таким образом, ряд соответствия следующий:

(1) → (а); (2) → (г); (3) → (в); (4) → (б).

2) Известно, что для щелочного гидролиза алкилгалогенидов возможны два механизма — S_N1 и S_N2 ;

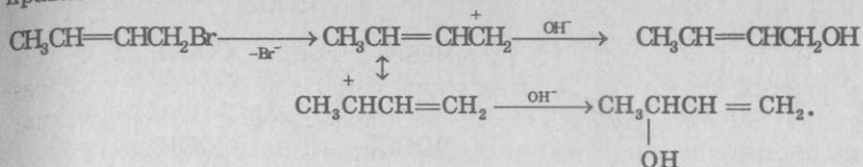


Механизм S_N2 возможен для соединений (2), (3), (4), т. е. с sp^2 -гибридным реакционным центром, причем для (2) и (3) следует ожидать преобладание механизма S_N1 по сравнению с соединением (4), из-за большей стабилизации промежуточно образующегося карбокатиона:



Для соединения (1) реализуется механизм ароматического нуклеофильного замещения S_NAr , либо ариновый механизм.

Гидролиз 1-бромбутена-2 может протекать по следующим направлениям:



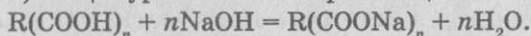
285. (Ужгород-99, 1.1.3, 3.1)

В 1912 г. Фаворский, изучая возможность введения тройной связи в средние циклы, хотел получить циклопентин, действуя на 1,2-дибром-циклопентин металлическим натрием. При этом вместо желаемого циклопентина он получил углеводород А. Исследуя этот углеводород, современные химики выяснили, что в его спектре ПМР есть два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1. Этот углеводород можно окислить до кислоты Б, на нейтрализацию 3,42 г которой необходимо 60 мл 1 М раствора NaOH.

- 1) Определите вещества А и Б.
- 2) Предложите механизм образования А.
- 3) Объясните причину неустойчивости циклов с тройной связью.

Решение

- 1) Общее уравнение нейтрализации:

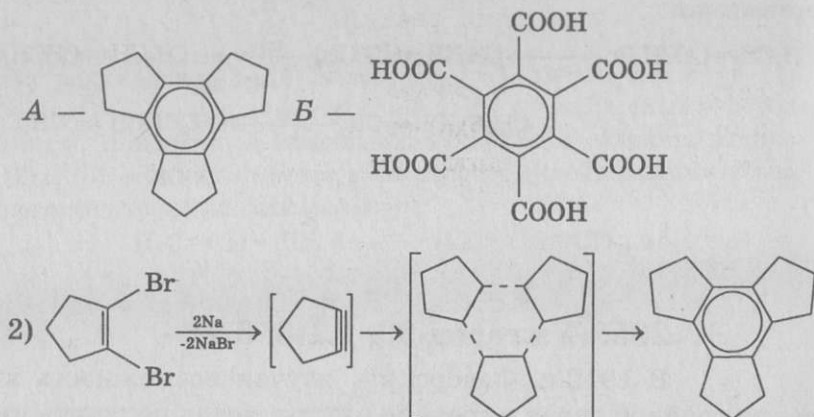


$n(\text{NaOH}) = 0,06 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л} = 0,06 \text{ моль}$. Тогда молярная масса кислоты B равна:

$$M(B) = \frac{3,422n}{0,06 \text{ моль}} = 57n = (45 + 12)n, \text{ где } M(\text{COOH}) = 45 \text{ г/моль},$$

а $M(R) = 12n$. Поскольку R может содержать в своем составе толь-

ко С и Н, то единственное разумное решение возможно при $n = 6$. Тогда вещество B — $C_6(COOH)_6$ (мелитовая кислота). Отсюда следует, что вещество A содержит бензольное кольцо.



3) Линейная геометрия фрагмента $X-C \equiv C-X$ приводит к большому напряжению цикла.

3.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад

286. (Харьков-98, 2.1.5)

Бригадир поезда Харьков — Донецк Ася Карповна познакомилась в рейсе с известным химиком-аналитиком. Он объяснил ей природу процесса, позволяющего экономить значительное количество цейлонского чая путем добавления в заварку некоторого количества соды. Ася Карповна узнала, что танин, придающий чаю окраску, относится к плохорастворимым органическим кислотам. Ее заинтересовала проблема перевода в раствор плохорастворимых кислот.

- 1) Рассчитайте рН в 0,01 моль/л раствора гидроксида натрия.

- 2) Рассчитайте pH в 10^{-3} моль/л раствора пищевой соды.
- 3) Напишите уравнения реакций, протекающих при растворении в растворе NaOH: H_3BO_3 ; $TeO_2 \cdot H_2O$; H_2MoO_4 .
- 4) Напишите уравнения реакций, протекающих при растворении в растворе $NaHCO_3$ перечисленных выше кислот. Учтите, что в случае H_2MoO_4 в тех условиях образуется гептамолибдат-анион, имеющий заряд -6 .

Ступенчатые константы диссоциации угольной кислоты $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Решение

$$1) \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 12.$$

2) При не слишком малых концентрациях pH в растворах амфолитов практически не зависит от концентрации:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = 8,3.$$

- 3) $4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$;
 $TeO_2 \cdot H_2O + 2NaOH = Na_2TeO_3 + 2H_2O$;
 $H_2MoO_4 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + 2H_2O$.
- 4) $4H_3BO_3 + 2NaHCO_3 = Na_2B_4O_7 + 2CO_2 + 7H_2O$;
 $NaHCO_3 + TeO_2 \cdot H_2O = NaHTeO_3 + CO_2 + H_2O$;
 $2NaHCO_3 + TeO_2 \cdot H_2O = Na_2TeO_3 + 2CO_2 + 2H_2O$;
 $6NaHCO_3 + 7H_2MoO_4 = Na_6Mo_7O_{24} + 6CO_2 + 10H_2O$.

287. (Львов-96, 2.1.5)

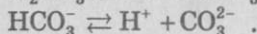
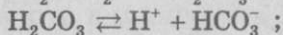
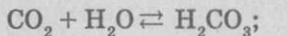
Известно, что диссоциация угольной кислоты описывается константами $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Однако значение K_1 на несколько порядков ниже, чем для других кислот состава H_2CO_3 .

- 1) Опишите равновесия, которые существуют в водном растворе CO_2 .
- 2) Рассчитайте константы равновесия, в том числе и истинную константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени (K_a). Константа скорости гидратации CO_2 (k_1) равна 0,03, а дегидратации H_2CO_3 (k_2) равна 20.

- 3) Рассчитайте концентрации всех частиц в растворе CO_2 в воде с концентрацией 0,01 моль/л. Выведите соответствующие формулы.

Решение

- 1) При растворении CO_2 в воде образуются частицы CO_2 , H_2CO_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- и H^+ .



- 2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, $K_{\text{дисс}};$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,03}{20} = 0,0015;$$

$$K_{1, \text{истин}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = 4,2 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{1, \text{истин}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_{\text{дисс}} [\text{CO}_2]} = \frac{K_1}{K_{\text{дисс}}} = 2,8 \cdot 10^{-4}.$$

- 3) $[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0,01.$

Причем $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_2]; [\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$. Учтем эти соотношения в выражениях для констант:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 [\text{CO}_2]} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{CO}_3^{2-}], \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{дисс}} [\text{CO}_2] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad [\text{CO}_2] = 0,01 - 1,5 \cdot 10^{-5} - 4,8 \cdot 10^{-11} = 0,00992 \text{ моль/л}.$$

288. (Симферополь-95, 2.1.5)

Для уничтожения бактерий и вирусов в воду добавляют хлор. При этом устанавливаются равновесия:



$$K_1 = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4,7 \cdot 10^{-7}; K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]} = 3 \cdot 10^{-8}.$$

- 1) Рассчитайте растворимость хлора в воде, если $[\text{H}^+]$ в насыщенном растворе равна $3,61 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 2) Рассчитайте $[\text{H}^+]$ раствора, полученного добавлением к 1 л насыщенного раствора хлора в воде 0,2000 моль NaOH (изменением объема раствора пренебречь).
- 3) Оцените $[\text{H}^+]$ в питьевой воде, содержащей 2,13 мг/л Cl_2 .
- 4) Качественно оцените, как влияет на $[\text{H}^+]$ в питьевой воде: диссоциация HOCl; наличие в воде CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, $K = 5 \cdot 10^{-7}$; автоионизация воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_w = 10^{-14}$).

Решение

1) Катионы водорода образуются в результате первой реакции, поэтому диссоциацией хлорноватистой кислоты можно пренебречь, как и собственной диссоциацией воды. Тогда $[\text{H}^+] = [\text{HOCl}] = [\text{Cl}^-] = 3,61 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и из выражения для константы равновесия

$$[\text{Cl}_2] = \frac{(3,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})^3}{4,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 / \text{л}^2} = 0,100 \text{ моль/л}.$$

Растворимость хлора будет равной его равновесной концентрации, если полностью сместить равновесие влево. У нас же $s(\text{хлора}) = [\text{Cl}_2] + ([\text{HOCl}] + [\text{Cl}^-])/2 = 0,100 + 3,61 \cdot 10^{-3} = 0,1036$ моль/л.

2) Щелочь добавлена в избытке по хлороводородной кислоте, поэтому для простоты предположим, что первое равновесие целиком смещено вправо, а $[\text{H}^+]$ определяется вторым равновесием. После нейтрализации хлороводородной кислоты останется $0,2000 - 0,1036 = 0,0964$ моль/л гидроксид-ионов. Будем вести расчет по уравнению:
 $\text{OH}^- + \text{HOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^-$, $K = K_2/K_w = 3 \cdot 10^6$.

Константа равновесия велика, поэтому для удобства вычислений «полностью сдвинем» равновесие вправо. Тогда получим $[\text{ClO}^-] = 0,0964$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 0$, $[\text{HOCl}] = 0,1036 - 0,0964 = 0,0072$ моль/л.

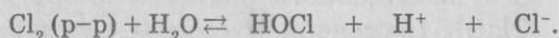
	OH^-	+	HOCl	=	H_2O	+	ClO^-
Было	0		0,0072				0,0964
Прореагировало	+x		+x				-x
Стало	x		0,0072 + x				0,0964 - x

Используя выражение для константы равновесия, получим уравнение:

$$\frac{0,0964 - x}{x \cdot (0,0072 + x)} = 3 \cdot 10^6.$$

Предположив, что $x \ll 0,0072$, и пренебрегая x в обеих суммах, найдем: $x = 4,5 \cdot 10^{-6} = [\text{OH}^-]$. Теперь $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-6} = 2,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л (рН = 8,7).

$$3) c(\text{Cl}_2) = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} / 71 \text{ г/моль} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$



Было	$3 \cdot 10^{-5}$	0	10^{-7}	0
Прореагировало	$-x$	$+x$	$+x$	$+x$
Стало	$3 \cdot 10^{-5} - x$	x	$10^{-7} + x$	x

$\frac{x^2(10^{-7} + x)}{3 \cdot 10^{-5} - x} = 4,7 \cdot 10^{-7}$; полагая $x \gg 10^{-7}$, получим $x = 3,0 \cdot 10^{-5} - 2,13 \cdot 10^6 \cdot x^3$. Учитывая, что $x > 0$, из правой части получаем: $x < 2,42 \cdot 10^{-4}$. Попробуем решить полученное уравнение итеративно: будем подставлять в правую часть значение x и получать новое в левой. Стартуем с $x = 2,4 \cdot 10^{-4}$; получаем $x = 5,87 \cdot 10^{-7}$; затем $x = 3,0 \cdot 10^{-5}$, и это значение уже практически не изменяется. Итак, $[\text{H}^+] = x = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН = 4,5.

4) Диссоциация HOCl понижает рН, однако она пренебрежимо мала. Наличие в воде CO_2 не изменяет рН, так как в кислой среде угольная кислота разрушается. Учет автоионизации воды в нашем предыдущем расчете должен несколько повысить рН.

289. (Симферополь-95, 1.1.1, 1.1.3, 2.1.2)

Реакция перхлората калия KClO_4 с фторсульфоновой кислотой FSO_3H приводит к выделению газа X. Установлено, что 0,245 г газа X при температуре 293 К и давлении $5,2 \cdot 10^4$ Па занимают объем 112 см³. С помощью масс-спектрометрии установлено, что газ X содержит только элементы хлор, кислород, фтор.

- 1) Рассчитайте молярную массу газа X.
- 2) Установите молекулярную формулу газа X.
- 3) К какому классу химических соединений относится газ X? Какая химическая реакция это подтверждает?

- 4) Как реагирует газ X с водными растворами щелочи, нитрата калия и нитрата кальция?
- 5) Изобразите структурную формулу газа X и пространственное строение его молекулы.
- 6) Сравните силу всех кислот, упомянутых в задаче и решении.

Решение

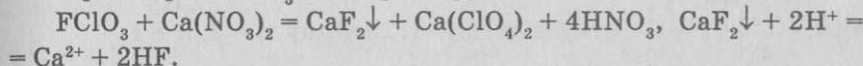
$$1) M(X) = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,245 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}}{5,2 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot 112 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} = 102,5 \text{ г/моль}.$$

2—3) FClO_3 — фторангидрид хлорной кислоты:

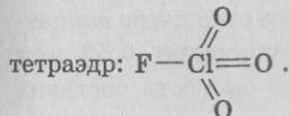


4) $\text{FClO}_3 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_4 + \text{KF} + \text{H}_2\text{O}.$

С раствором KNO_3 газ X реагирует так же, как и с водой:



5) Молекула представляет собой чуть искаженный по оси F—Cl



6) HClO_4 — это очень сильная кислота, HF — средней силы, HNO_3 — сильная, HSO_3F — очень сильная.

290. (Симферополь-95, 3.1.2)

Изучалась скорость реакции между диоксидом серы и кислородом в условиях, когда сумма исходных концентраций ($c_{\text{SO}_2} + c_{\text{O}_2}$) равна 1 моль/л. Начальная скорость реакции описывается кинетическим уравнением $v = k \cdot c_{\text{SO}_2}^m \cdot c_{\text{O}_2}^n$, где k имеет размерность ($\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Результаты опытов приведены в таблице:

$c_{\text{SO}_2}/c_{\text{O}_2}$	1 : 4	1 : 3	?	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
v , моль/(л · с)	0,032	0,047	0,074	0,125	?	?	0,128

- 1) Определите порядок реакции по каждому из компонентов (m , n).
- 2) Постройте график зависимости скорости от отношения $c_{\text{SO}_2} / c_{\text{O}_2}$ и заполните пропуски в таблице.
- 3) При каком отношении $c_{\text{SO}_2} / c_{\text{O}_2}$ скорость реакции будет максимальной?

Решение

1) Скорость реакции имеет размерность моль/(л · с), а концентрации — моль/л. Сравнивая размерности в кинетическом уравнении, определяем, что $m + n = 3$. Используем далее данные первого и последнего столбцов таблицы. Обозначим меньшую концентрацию

x , большую — y . Отношение скоростей реакций составит $\frac{x^m y^n}{x^n y^m}$, что равно $\frac{1}{4}$. Преобразуя левую часть с учетом $x : y = 1 : 4$, полу-

чим: $\left(\frac{1}{4}\right)^{m-n} = \frac{1}{4}$, откуда $m - n = 1$. Поэтому $m = 2$, $n = 1$.

2) Для отношения концентраций 3 : 1 с помощью такого же приема получаем скорость $0,047 \cdot 3 = 0,141$. Искомое отношение концентраций оцениваем графически, получаем величину 0,50...0,53, или примерно 1 : 2. Теперь для отношения 2 : 1 скорость составит $0,074 \cdot 2 = 0,148$.

3) Кинетическое уравнение согласуется с законом действующих масс, поэтому скорость максимальна при стехиометрическом соотношении реагентов, что видно и из графика.

291. (Ужгород-99, 3.1.2)

Кинетическое уравнение реакции синтеза аммиака на железном катализаторе имеет вид:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}}.$$

Запишите кинетическое уравнение обратной реакции разложения аммиака в предположении, что обратная реакция синтеза — разложение аммиака — проходит в состоянии равновесия.

Решение

Для обратной реакции:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} P_{N_2}^x P_{H_2}^y P_{NH_3}^z. \quad (1)$$

При равновесии $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$

$$\text{или } k_{\rightarrow} P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} = k_{\leftarrow} P_{N_2}^x P_{H_2}^y P_{NH_3}^z. \quad (2)$$

Тогда константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}. \quad (3)$$

С учетом (2) и (3)

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{P_{N_2}^x P_{H_2}^y P_{NH_3}^z P_{NH_3}}{P_{N_2} P_{H_2}^{1.5}}.$$

Отсюда $x = 0$, $y = 1,5$, $z = 1$.

Кинетическое уравнение реакции разложения аммиака:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}}.$$

292. (Львов-96, 1.1.1, 1.1.3)

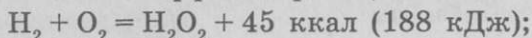
Карабас Барабас решил перекрасить бороду. На ближайшем космодроме Дуремар добыл ведро чистой перекиси водорода и, соблюдая необходимые меры предосторожности, доставил его в кукольный театр. ...Полиция задержала Буратино за взрыв в театре. На допросе Буратино сообщил: «Я не диверсант, я только посоветовал Карабасу Барабасу опустить золотой ключик в ведро с перекисью».

- 1) Оцените, какой объем парогазовой смеси и какой температуры образовался в результате взрыва.
- 2) Из какого материала могло быть сделано ведро?
- 3) Что бы произошло, если бы Буратино опустил свой нос в ведро с перекисью?
- 4) Почему Дуремар искал перекись водорода именно на космодроме?
- 5) Напишите уравнения реакций взаимодействия водного раствора перекиси водорода с озоном, оксидом серебра

ра (I) и перманганатом калия (в присутствии серной кислоты). В каких реакциях перекись играет роль восстановителя, а в каких — окислителя?

Справочные данные:

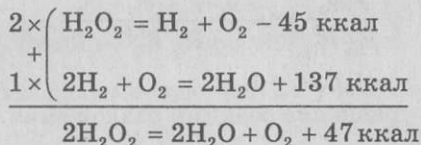
1) тепловые эффекты реакций:



2) плотность H_2O_2 1,5 г/см³.

Решение

1) Составим термохимическое уравнение реакции разложения H_2O_2 :



Примем объем ведра равным 10 л, тогда масса $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ кг}$, количество вещества

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{15\,000 \text{ г}}{34 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 441 \text{ моль}.$$

При разложении 15 кг H_2O_2 выделится $\frac{47 \cdot 441}{2} = 10\,364 \text{ ккал}$.

Примем, что удельные теплоемкости образовавшихся H_2O и O_2 одинаковы и равны удельной теплоемкости жидкой воды (1 кал/(г·К)). Выделившееся тепло идет на нагревание 15 кг смеси H_2O и O_2 , тогда изменение температуры

$$\Delta t = \frac{10\,364\,000 \text{ кал}}{15\,000 \text{ г} \cdot 1 \text{ кал/(г} \cdot \text{К)}} \approx 691 \text{ К}.$$

Значит, если начальная температура была комнатной (~ 300 К), то конечная температура составит

$$\sim 300 \text{ К} + 691 \text{ К} \approx 1000 \text{ К}.$$

При взрыве 15 кг перекиси водорода образуются 441 моль H_2O и 220,5 моль O_2 , всего 661,5 моль парогазовой смеси.

Воспользуемся уравнением Менделеева — Клапейрона:

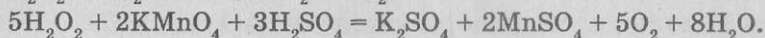
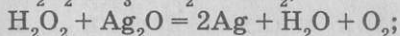
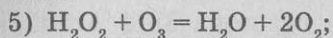
$$P \cdot V = nRT,$$

где $P = 1 \text{ атм}$, $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $T = 1000 \text{ К}$, $n = 661,5 \text{ моль}$, тогда $V = 661,5 \cdot 0,0082 \cdot 1000/1 = 54 \cdot 103 \text{ л} \approx 50 \text{ м}^3$.

2) Ведро могло быть изготовлено из любых материалов, кроме переходных и тяжелых металлов.

3) Если бы Буратино сунул нос в ведро с перекисью, нос сгорел бы.

4) Перекись водорода используется как окислитель ракетного топлива.



293. (Черновцы-91, 1.1.4)

Выпускнику колледжа, только что поступившему на работу, было поручено получить из оксида 400,00 г хлорида металла, для чего потребуется 300,27 г оксида. По методике синтеза оксид сначала прокаливают с углем, а затем производят хлорирование, получая продукт. Поразмыслив, выпускник решил, что подобная процедура ему предстоит неоднократно, и решил получить сразу пятикратное количество хлорида. Однако поскольку в его лаборатории нужного количества оксида не нашлось, он собрал его по шести лабораториям. Взяв рассчитанные навески оксида и угля, он поставил тигель в дуговую печь... Когда правительственной комиссии по ликвидации катастроф удалось пробиться на место происшествия, они увидели вместо института глубокую воронку. Какое правило техники безопасности было нарушено?

Решение

По закону эквивалентов получаем, что молярная масса эквивалентов металла равна 74,8 г/моль, что не приводит к ответу. Значит, степень окисления элемента в оксиде и в хлориде разная. Для этого случая справедливо выражение:

$$\frac{300,27}{400} = \frac{A + ((x+n)/2)16}{A + x \cdot 35,5},$$

где A — молярная масса металла, $x+n$ — степень окисления в оксиде, а x — в хлориде металла. Перебирая возможные значения x и n , получаем иридий (3 и 4) и U-235 (4 и 6). Нарушение правил техни-

ки безопасности: в одной лаборатории нельзя хранить такие массы производных урана, чтобы не создалась их критическая масса.

294. (Чернигов-94, 1.1.3, 2.1.5)

В состав соединений A , B и C входят некий металл и галоген, причем массовые доли галогена 38,4 %; 55,5 %; 65,1 % соответственно. При взаимодействии 1 моль A и 1 моль галогена образуется лишь 1 моль C .

При диссоциации в растворе 1 моль любого из представителей A , B , C образуется приблизительно 2 моль ионов. Молярная масса каждого не превышает 1000 г/моль.

- 1) Какой состав соединений A , B , C ?
- 2) Объясните поведение A , B , C в растворе.

Решение

- 1) Формула соединения A — $\text{Me}_x\Gamma_y$; C — $\text{Me}_x\Gamma_{y+2}$.

$$\text{Me}_x\Gamma_y + \Gamma_2 = \text{Me}_x\Gamma_{y+2};$$

$$\begin{cases} \frac{x \cdot \text{Me}}{x \cdot \text{Me} + y \cdot \Gamma} = 1 - 0,384 = 0,616, \\ \frac{x \cdot \text{Me}}{x \cdot \text{Me} + (y+2) \Gamma} = 1 - 0,651 = 0,349 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 0,623 \cdot x \cdot \text{Me} = y \cdot \Gamma, & (1) \\ 1,87 \cdot x \cdot \text{Me} = y \cdot \Gamma + 2\Gamma. & (2) \end{cases}$$

Вычитаем (1) из (2) и делим на 2.

$$0,623 \cdot x \cdot \text{Me} = \Gamma. \quad (3)$$

Подставив (3) в (1), получим $y = 1$.

Если A — не Ag_2F , то $x = 1$. Из (3) $0,623M = \Gamma$; $\text{Me} = \frac{\Gamma}{0,623}$.

Составляем таблицу для определения соединений A , B , C .

Γ	F	Cl	Br	I
$M(\text{Me})$	30,5	57	128	204
Me	—	—	—	Tl

Соединение A — TlI ; C — TlI_3 ; B — Tl_2I_4 .

Определяем индексы в формулах:

$$\frac{127b}{204a + 127b} = 0,555;$$

$$204a + 127b = 229b, 204a = 102b, b = 2a.$$

Таким образом определяем, что TlI_2 — не существует, $Tl_2I_4 = Tl(TlI_4)$, Tl_3I_6 — $M > 1000$ г/моль.

2) В растворе $TlI = Tl^+ + I^-$; $Tl[TlI_4] = Tl^+ + [TlI_4]^- \rightleftharpoons Tl^{3+} + 4I^-$; $TlI_3 = Tl^+ + I_3^-$; $I_3^- = I_2 + I^-$.

295. (Чернигов-94, 1.1.3, 2.1.2)

Кристаллическая соль А, являющаяся основой фотографии, содержит 4,06 % водорода; 18,53 % натрия; 25,83 % серы и кислород. Обработка водного раствора А избытком соляной кислоты приводит к выпадению осадка, который является смесью двух индивидуальных веществ В и С, имеющих одинаковый химический состав. Известно, что 0,1%-е бензольные растворы веществ В и С и нафталина имеют температуру кристаллизации ниже чистого бензола соответственно на 0,019 °С; 0,025 °С; 0,038 °С.

- 1) Определите формулы веществ А, В, С.
- 2) Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
- 3) Приведите структурные формулы веществ А, В, С.

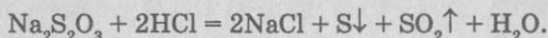
Решение

1—2) Определяем формулу соли А:

$$H : Na : S : O = \frac{4,06}{1} : \frac{18,53}{23} : \frac{25,83}{32} : \frac{51,58}{16} = 10 : 2 : 2 : 8.$$

Это пентагидрат тиосульфата натрия.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ взаимодействует с соляной кислотой по уравнению:



Вещества В и С представляют собой элементарную серу, вероятно, в виде различных модификаций. По данным криоскопии найдем молярные массы В и С. Понижение температуры замерзания растворителя прямо пропорционально молярности растворенного вещества:

$$\Delta t_{31} : \Delta t_{32} = c_1 : c_2. \quad (1)$$

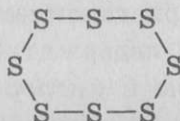
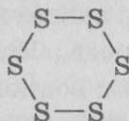
Для растворов различных веществ с одинаковой массовой концентрацией моляльность обратно пропорциональна молярной массе:

$$c_1 : c_2 = M_2 : M_1. \quad (2)$$

Из (1) и (2) имеем: $M_2 = M_1 \cdot \frac{\Delta t_2}{\Delta t}$. Молярная масса нафталина ($C_{10}H_8$) равна 128 г/моль. Отсюда $M_2(B) = 128 \cdot 0,038 \cdot 0,019 = 256 = 32 \cdot 8$ г/моль; $M_2(C) = 128 \cdot 0,038 \cdot 0,025 = 194,6 = 32 \cdot 6,08$ г/моль.

Таким образом, вещество $B - S_8$; $C - S_6$.

3)



S_6 — циклогекса-сера S_8 — циклоокта-сера

296. (Чернигов-94, 2.1.5)

Калиевую соль одноосновной (слабой) кислоты НА в количестве 0,972 г растворили в воде и привели объем раствора к 100 мл. рН полученного раствора — 8,90.

- 1) Вычислите константу и степень гидролиза соли.
- 2) Напишите структурную формулу кислоты.
- 3) Каким путем можно синтезировать кислоту?
- 4) Каким будет рН буферной смеси при введении к полученному раствору соли 0,215 г КА?
- 5) Каким будет рН буферной смеси при введении 50 мл воды?

Справочные данные: константа диссоциации НА:

$$K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}.$$

Решение

1) Формула кислоты — НА; соли — КА; A^- — анион кислоты; $A^- + HON = HA + OH^-$.

$$K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a};$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; K_a = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,26 \cdot 10^{-10}.$$

$[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. Константа гидролиза K_r весьма малая, тогда $[\text{A}^-] \approx c(\text{KA})$ — полная концентрация KA.

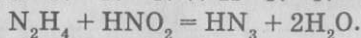
$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{KA})}, \text{ откуда } c(\text{KA}) \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_r};$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{\text{pH}-14} = 10^{5,1} = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$c(\text{KA}) = \frac{(7,94 \cdot 10^{-6})^2}{5,16 \cdot 10^{-10}} = 0,120 \text{ моль/л. Степень гидролиза}$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c(\text{KA})} = \frac{7,94 \cdot 10^{-6}}{0,120} = 6,62 \cdot 10^{-5} (6,62 \cdot 10^{-3} \%).$$

2—3) Частица N_3^- ; Тогда формула кислоты — HN_3 ;



$$4—5) \text{ Буферный раствор: } n(\text{HA}) = \frac{0,215}{43} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль; } c(\text{HA}) =$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,05 \text{ моль/л; } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}; [\text{A}^-] =$$

$$= c(\text{KA}); [\text{HA}] = c(\text{HA}) \text{ — кислота слабая, } [\text{H}^+] = 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,05}{0,12} =$$

$$= 7,92 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л, pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5,1. \text{ При разбавлении pH не}$$

изменяется.

297. (Ужгород-99, 3.1.1)

Молекула кислорода (длина связи O—O 0,121 нм) может присоединить два атома фтора практически без увеличения длины связи O—O (0,122 нм). Если присоединяется водород, то длина связи значительно увеличивается (0,148 нм). При образовании димера N_2O_2 длина связи N—O практически не изменяется, а связь N—N — очень слабая. Такая же слабая связь O—O в димере Cl_2O_2 .

1) Приведите структурные формулы O_2 , F_2O_2 , H_2O_2 , N_2O_2 и Cl_2O_2 .

- 2) Укажите порядок связи O—O и O—X в этих молекулах.

Решение

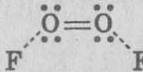
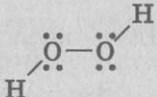
- 1) Анализ энергетических диаграмм МО показывает:

Молекула	Порядок связи*	Структурная формула**
O ₂	2	O=O
NO	2,5	N≡O
ClO	1,5	Cl—O

* Общая особенность диаграмм — наличие одного (в NO и ClO) или двух (в O₂) неспаренных электронов на разрыхляющих π*-МО.

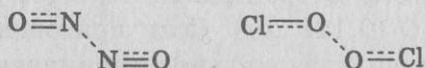
** Пунктирная линия означает «половинную» связь.

- 2) Анализ длин связей показывает:

Молекула	Порядок связи O—O	Структурная формула	Тип связи O—X
O ₂	2		
F ₂ O ₂	2		Слабая π-связь
H ₂ O ₂	1		σ-связь

В молекуле O₂ есть неспаренные π*-электроны, по которым происходит присоединение атомов фтора, при этом образуется слабая π-связь. Модель такой связи предложена Пиментелом.

Слабая связь N—N в димере N₂O₂ и слабая связь O—O в димере Cl₂O₂ также образуется за счет p-связывания:



298. (Львов-96, 3.1.3)

В таблице приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов.

Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,16
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}^0 (\text{т})$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0 (\text{т})$	0,34
$\frac{1}{2} \text{I}_2 (\text{т}) + e^- = \text{I}^- (\text{р})$	0,54

- 1) Напишите уравнения реакций, возможных при взаимодействии Cu^{2+} с I^- .
- 2) Исходя только из значений E^0 , определите, все ли из этих реакций протекают самопроизвольно, ответ подтвердите расчетом ΔG^0 реакций.
- 3) Сделайте вывод, какая реакция происходит, и подтвердите его расчетом, если для процесса $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI} (\text{т})$ $\Delta G^0 = -84$ кДж/моль.
- 4) Рассчитайте произведение растворимости моноиодида меди.

Решение

$$1-2) \text{Cu}^{2+} + \text{I}^- = \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{I}_2 (\text{т}), E^0 = 0,16 - 0,54 = -0,38 \text{ В},$$

$$\Delta G^0 = -1 \cdot 96500 \cdot (-0,38) = 36670 \text{ Дж/моль};$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Cu}^0 (\text{т}) + \text{I}_2 (\text{т}), E^0 = 0,34 - 0,54 = -0,20 \text{ В},$$

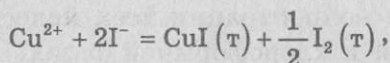
$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,20) = 38600 \text{ Дж/моль};$$

$$\text{Cu}^+ + \text{I}^- = \text{Cu}^0 (\text{т}) + \frac{1}{2} \text{I}_2 (\text{т}), E^0 = 0,52 - 0,54 = -0,02 \text{ В},$$

$$\Delta G^0 = -1 \cdot 96500 \cdot (-0,02) = 1930 \text{ Дж/моль}.$$

Согласно рассчитанным значениям ΔG^0 , наиболее предпочтительна реакция йодида с Cu^+ , однако ни одна реакция не протекает самопроизвольно.

3) Для того чтобы избавиться от электронов в приведенном уравнении, вычтем из него полуреакцию восстановления йода, для которой $\Delta G^0 = -1 \cdot 96500 \cdot 0,54 = -52110$ Дж/моль, или $-52,1$ кДж/моль. Получим:



$$\Delta G^0 = -84 - (-52,1) = -31,9 \text{ кДж/моль.}$$

Именно эта реакция и протекает, что обусловлено низкой растворимостью йодида меди (I).

4) Представим приведенное в условии уравнение как сумму двух процессов: первый процесс (из п. 1—2) и $\text{Cu}^+ + \text{I}^- = \text{CuI (т)}$. Тогда для ΔG^0 последнего имеем уравнение: $-84 = 36,7 + \Delta G^0$, откуда $\Delta G^0 = -120,7 \text{ кДж/моль}$.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{120\,700 \text{ Дж/моль}}{8,314 \text{ Дж/моль} \cdot 298 \text{ К}} = 48,7,$$

$$K = 1,44 \cdot 10^{21}. \text{ Теперь } \text{ПР} = 1/K = 6,96 \cdot 10^{-22} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

299. (Харьков-98, 2.1.5)

Растворимость йода в воде при 25°C $S_0 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$. Константа устойчивости трийодид-аниона I_3^- :

$$K = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} = 7 \cdot 10^2.$$

- 1) Изобразите строение иона I_3^- .
- 2) Рассчитайте константу равновесия K' для процесса $\text{I}_{2(\text{тв})} + \text{I}^-_{(\text{р})} \rightleftharpoons \text{I}_{3(\text{р})}^-$.
- 3) Выведите выражение зависимости растворимости йода в водном растворе йодида от концентрации I^- через S_0 и K , а также S_0 и K' .
- 4) Рассчитайте растворимость йода в 0,1 М растворе йодида MI , определите концентрации всех йодосодержащих частиц в образующемся растворе.
- 5) К 100 мл образующегося раствора (см. п. 4), который не содержит осадка йода, добавили 100 мл хлороформа

и перемешали. Константа распределения $K_p = \frac{[\text{I}_2]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = 83,3$.

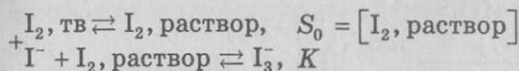
Рассчитайте концентрации всех йодосодержащих частиц в водной и хлороформной фазах.

- 6) Какие еще йодосодержащие частицы могут существовать в таких растворах? Изобразите их строение. (При решении задачи пренебрегайте образованием этих частиц.)

Решение

1) $[I - I - I]^-$.

2) Расчет константы равновесия K' :



$$I_2, \text{тв} + I^- \rightleftharpoons I_3^-, K' = \frac{[I_3^-]}{[I^-]} = K \cdot S_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 7 \cdot 10^2 = 0,84.$$

3) Растворимость йода в водном растворе йодида MI

$$S_{I_2} = [I_2, \text{раствор}] + [I_3^-] = S_0 + K'[I^-].$$

Концентрация йодида MI

$$c_{MI} = [I^-] + [I_3^-].$$

Из выражения для K' следует, что $[I_3^-] = K'[I^-]$, тогда

$$c_{MI} = [I^-] + K'[I^-].$$

$$\text{Отсюда } [I^-] = \frac{c_{MI}}{K' + 1}.$$

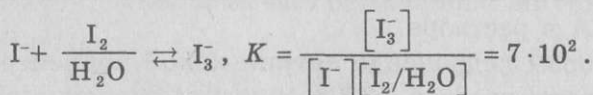
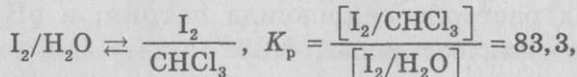
Растворимость йода в водном растворе йодида может быть выражена через S_0 и K' :

$$S_{I_2} = S_0 + \frac{c_{MI} K'}{K' + 1}, \text{ где } K' = K \cdot S_0, \text{ или через } S_0 \text{ и } K:$$

$$S_{I_2} = S_0 + \frac{c_{MI} K S_0}{K S_0 + 1} = S_0 \left(\frac{c_{MI} K}{K S_0 + 1} \right).$$

4) При $c_{MI} = 0,1$ моль/л $S_{I_2} = 4,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I^-] = 5,53 \times 10^{-3}$ моль/л; $[I_2, \text{раствор}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[I_3^-] = 4,57 \times 10^{-2}$ моль/л.

5) В системе устанавливаются равновесия:



Уравнение материального баланса по I_2 :

$$V_{H_2O} [I_2/H_2O] + V_{H_2O} [I_3^-] + V_{CHCl_3} [I_2/CHCl_3] = V_{H_2O} S_{I_2}.$$

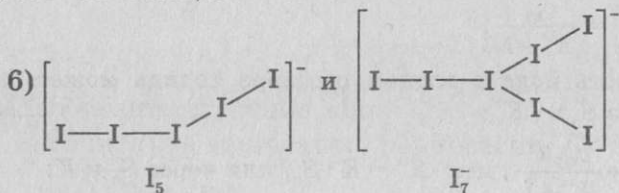
Так как $V_{H_2O} = V_{CHCl_3}$, получаем $[I_2/H_2O] + [I_3^-] + [I_2/CHCl_3] = S_{I_2}$.

Пусть $[I_2/H_2O] = x$, тогда $[I_2/CHCl_3] = 83,3x$. Концентрацию $[I_3^-]$ находим, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} c_{MI} = [I^-] + [I_3^-], \\ K = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2/H_2O]} \end{cases} \text{ или } \begin{cases} [I^-] + [I_3^-] = 0,1, \\ [I_3^-] = 7 \cdot 10^2 x [I^-]. \end{cases}$$

Отсюда следует:

$[I_3^-] = \frac{70x}{1+700x}$ и $[I^-] = \frac{0,1}{1+700x}$. Подставим выражения для концентраций частиц в уравнение материального баланса по I_2 , получим $x + \frac{70x}{1+700x} + 83,3x = 4,68 \cdot 10^{-2}$ или $5,9010 \cdot 10^4 x^2 + 1,2154 \cdot 10^2 x - 4,68 \cdot 10^{-2} = 0$. Отсюда $x = [I_2/H_2O] = 3,319 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[I_3^-] = 1,882 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I_2] = 8,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I_2/CHCl_3] = 2,764 \cdot 10^{-2}$ моль/л.



300. (Львов-96, 2.1.2, 2.1.5)

8,6 г слабой одноосновной кислоты А (газообразной при 25 °С) растворили в 1 л ледяной воды и получили раствор с $pH = 2,18$. На титрование 10 мл этого раствора идет 10 мл раствора гидроксида натрия, а pH в точке эквивалентности составляет 8,33.

- 1) Определите константу диссоциации и концентрацию кислоты А в растворе.
- 2) Раствором гидроксида натрия какой концентрации оттитровали раствор А? Рассчитайте значение pH в ходе

титрования при добавлении 2 мл, 5 мл, 7 мл раствора гидроксида натрия. Представьте график титрования в координатах $V_{\text{NaOH}} - \text{pH}$.

- 3) Рассчитайте молярную массу A , предложите возможные варианты кислот. Основываясь на приведенных ниже фактах, предложите формулу вещества A , назовите его.
- 4) Изобразите структурные формулы кислоты A и ее аниона.
- 5) Впервые явление изомерии наблюдали при синтезе двух изомерных серебряных солей A . Одна из этих солей устойчива, а другая легко взрывается. Назовите соли и изобразите строение их анионов.
- 6) При комнатной температуре вещество A в водном растворе довольно быстро разлагается. После длительного стояния из раствора можно выделить кристаллическое соединение B , которое также образуется при нагревании аммониевой соли A . Запишите уравнения этих реакций.
- 7) Как в безводном состоянии, так и в концентрированных водных растворах A может тримеризоваться с образованием трехосновной кислоты C ($K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-15}$). Назовите вещество C и запишите его структурную формулу.

Решение

1) Пусть исходная концентрация кислоты равна c моль/л, а ее константа диссоциации равна K . В исходном растворе pH определяется диссоциацией кислоты:

$$\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- (K), \text{ откуда } K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = \frac{(4,37 \cdot 10^{-5})^2}{c - 4,37 \cdot 10^{-5}}.$$

В точке эквивалентности титрования общая концентрация кислоты равна $\frac{c}{2}$ моль/л за счет разбавления, pH определяется гидролизом аниона X^- :



$$\frac{K_{\omega}}{K} = \frac{[\text{OH}^+]^2}{\frac{c}{2} - [\text{OH}^+]} = \frac{[2,14 \cdot 10^{-6}]^2}{\frac{c}{2} - 2,14 \cdot 10^{-6}} = \frac{10^{-14}}{K}.$$

Итак, у нас есть два уравнения для двух неизвестных. Перемножив уравнения, получим квадратное уравнение относительно c :

$$c^2 - 4,79 \cdot 10^{-5}c - 0,040 = 0,$$

решение которого дает $c = 0,20$ моль/л. Теперь из первого уравнения определяем: $K = 2,18 \cdot 10^{-4}$.

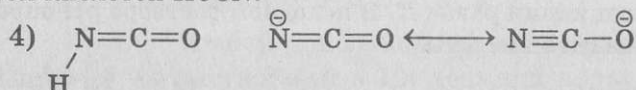
2) $c(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/л. Для определения значений pH проще всего воспользоваться известной формулой для оценки pH буферного раствора: $\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$, где $c_{\text{кисл}}$ и $c_{\text{соли}}$ — общая

концентрация кислоты и ее соли в растворе. Исходный раствор объемом 10 мл содержал $c \cdot 0,010 = 0,0020$ моль кислоты А.

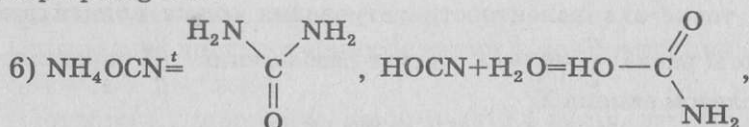
$V_{\text{щел}},$ мл	$n(A),$ ммоль	$n(\text{соли } A),$ ммоль	$V_{\text{раствора}},$ мл	$c(A),$ моль/л	$c(\text{соли } A),$ моль/л	pH
3	1,4	0,6	13	0,1077	0,0462	3,29
5	1,0	1,0	15	0,0667	0,0667	3,66
7	0,6	1,4	17	0,0353	0,0824	4,03

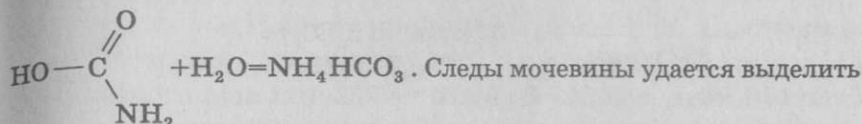
Из графика видно, что скачок титрования довольно значителен. Кислоту с такой большой константой диссоциации обычно уже не называют слабой.

3) $M(A) = 8,6$ г/0,2 моль = 43 г/моль, что соответствует брутто-формуле HCNO . Вещество А — N-цианат водорода HNCO (или изоциановая кислота), в растворе находится в равновесии с циановой кислотой HOCN .



5) Цианат серебра AgOCN и фульминат (соль гремучей кислоты) серебра AgONC .



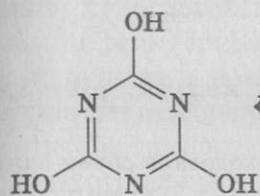


из раствора потому, что мочевина — наиболее термодинамически выгодное соединение из всех упомянутых здесь.

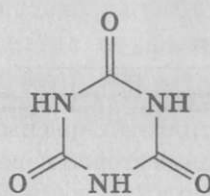
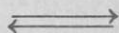
7) 2,4,6-Тригидрокси-1,3,5-триазин:

лактимная форма

лактаминная форма



циануровая кислота



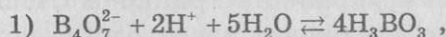
изоциануровая кислота

301. (Ужгород-99, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.5)

Для стандартизации кислот часто используют буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Две навески буры (каждая массой 0,1910 г) растворили в 100 мл воды и оттитровали одну 9,90 мл соляной кислоты, а другую 19,40 мл винной кислоты в присутствии кислотно-основного индикатора (метиловый красный с рН перехода 4,4—6,2 или метиловый фиолетовый с рН перехода 2,0—3,0).

- 1) Рассчитайте рН в точке эквивалентности и выберите индикатор для титрования соляной кислотой, если константа диссоциации $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $K_a = 5,75 \cdot 10^{-10}$.
- 2) Предложите индикатор для титрования винной кислотой, если $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ и $K_{a2} = 3,0 \cdot 10^{-5}$. Свой выбор поясните, не проводя расчетов.
- 3) Определите концентрации кислот, если они приблизительно одинаковы.

Решение



$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = \frac{0,191 \text{ г}}{382 \text{ г/моль}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, \quad n(\text{H}_3\text{BO}_3) =$$

$$= 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Первую навеску растворили в растворе, объем которого равен 100 мл + 9,9 мл – 18 г/моль · 2,5 · 10⁻³ моль · 1 г/мл = 109,855 мл.

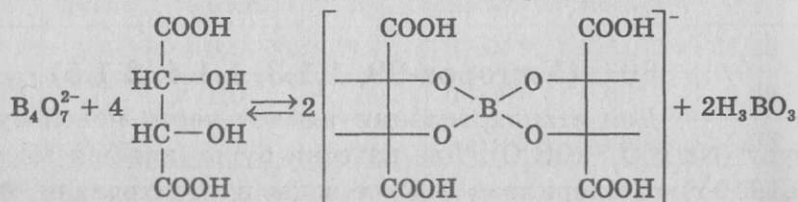
$$\text{Молярная концентрация } \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ в этом растворе равна } \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{0,109858 \text{ л}} = 0,0182 \text{ моль/л}.$$

Расчет pH раствора:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0,0182 \cdot 5,75 \cdot 10^{-10}} = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = 5,49.$$

Индикатор — метиловый красный.

2) На титрование второй навески израсходовали объем винной кислоты, примерно в 2 раза (19,40 мл/9,90 мл ≈ 2) превышающий объем соляной кислоты, израсходованной на титрование первой навески. В связи с этим следует ожидать образование комплекса



Поскольку K_a (вин. к-ты) и, следовательно, K_a (комплекса) значительно больше K_a (H_3BO_3), в точке эквивалентности pH меньше, чем в случае титрования HCl. Индикатор — метиловый фиолетовый.

3) Расчет концентраций кислот:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{9,9 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,1010 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{вин. к-та}} = \frac{4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{19,4 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,1031 \text{ моль/л}.$$

302. (Донецк-2001, 3.1.2)

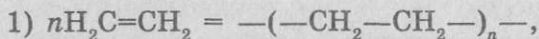
Поспорили новые украинцы Грицко и Стецко. Грицко хвастал, что легко возобновит производство поли-

этилена на недавно купленном за бесценок химическом комбинате, мол, не нужны ему ни дорогая система автоматического регулирования запуска процесса полимеризации, ни опытный аппаратчик — нужно лишь довести температуру в реакторе до 200 °С. Стецко же, магистр химии, предупреждал: «Рискуешь, Грицко!»

Однажды Грицко решительно отвернул три вентиля — подачи подогретой воды в систему внешнего терморегулирования реактора; пуска этилена из компрессора в реактор и подачи в реактор примесей кислорода (инициатора реакции полимеризации) и стал наблюдать, как меняется в реакторе температура: 100, 200, 300, 500 (!) °С, ВЗРЫВ! ...Стецко проведаль друга в больнице и показал ему справочник: «Смотри, энергия двойной связи $C=C$ — $E(C=C)=613$ кДж/моль, а одинарной $E(C-C) = 345$ кДж/моль. Теперь понимаешь, в чем ты был не прав?».

- 1) Оцените тепловой эффект реакции полимеризации этилена и объясните, почему же все-таки произошел взрыв?
- 2) Процесс полимеризации происходит по цепному радикальному механизму и состоит из трех основных стадий: инициирования (появления свободных радикалов), роста и обрыва цепи при рекомбинации радикалов в объеме реактора. Запишите кинетические уравнения этих стадий и, применяя к свободным радикалам принцип стационарных концентраций, выведите общее кинетическое уравнение для начального этапа полимеризации (когда изменением концентраций мономера и инициатора можно пренебречь).
- 3) Укажите, как зависят скорость реакции и средняя степень полимеризации от концентраций: а) инициатора, б) мономера.

Решение



При реакции вместо двойной связи $C=C$ образуются две одинарные связи $C-C$, тепловой эффект определяется, главным образом, разницей

$$2 \cdot E(\text{C}—\text{C}) - E(\text{C}=\text{C}) = 2 \cdot 345 - 613 = 77 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция является экзотермической, а скорость большинства реакций с повышением температуры увеличивается. Таким образом, чем выше температура, тем быстрее происходит реакция, а чем быстрее реакция, тем большее количество теплоты выделяется.

Нужно еще вспомнить, что объем газа пропорционален температуре (К). Чтобы избежать взрыва, Грицко должен был охлаждать реактор или уменьшить давление этилена в нем.

2) Инициирование: $I = 2 R_0$, $v_0 = k_1(I)$, где I — инициатор, круглыми скобками отмечены текущие концентрации, R_0 — свободный радикал, который содержит 0 звеньев этилена.

Рост цепи: $M + R_i = R_{i+1}$, $v_1 = \frac{-d(M)}{dt} = k_2 \cdot (M) \cdot (R)$, где M — мономер, R_i — свободный радикал, который содержит i звеньев этилена.

Обрыв цепи $R_i + R_j = P_{i+j}$, где P_{i+j} — полимер, $v_2 = k_3 \cdot (R)^2$.

Согласно принципу стационарных концентраций концентрация свободных радикалов — малая постоянная величина, т. е. скорость возникновения радикалов равняется скорости их гибели, $v_0 = v_2$, откуда

$$k_1 \cdot (I) = k_3 \cdot (R)^2, \quad (R) = \left\{ \frac{k_1 \cdot (I)}{k_3} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

а общая скорость реакции определяется уравнением

$$v_1 = \frac{-d(M)}{dt} = k_2 \cdot (M) \cdot (R) = k_2 \cdot (M) \cdot \left\{ \frac{k_1 \cdot (I)}{k_3} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

3) Отсюда следует, что скорость реакции пропорциональна (M) и $(I)^{\frac{1}{2}}$. Средняя степень полимеризации — это ничто иное, как отношение скорости роста цепи к скорости обрыва цепи:

$$n = \frac{k_2 \cdot (M) \cdot (R)}{\left\{ k_3 \cdot (R)^2 \right\}} = \frac{k_2 \cdot (M)}{k_3 \cdot (R)} = \frac{k_2 \cdot \sqrt{k_3}}{k_3 \cdot \sqrt{k_1} \cdot (I)} \cdot (M) = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 \cdot k_3} \cdot (I)} \cdot (M),$$

т.е. степень полимеризации растет пропорционально концентрации мономера и уменьшается пропорционально корню квадратному концентрации инициатора.

303. (Донецк-2001, 2.1.5, 3.1.1)

«Соберите в одном зале приглашенных наудачу 100 химиков и спросите их, что они предпочитают: приступить к разделению смеси соединений ниобия и тантала или отправиться сейчас на товарную станцию целую ночь таскать мешки с цементом. Можете добавить, что станционный транспортер испорчен, половина мешков дырявые и что вообще ожидается проливной дождь с градом. Не сомневаюсь, что после секундной паузы из всех глоток вырвется дружный вопль: «На станцию!..»

Ю. Я. Фиалков, из книги «Свет невидимого».

Ниже приведены некоторые характеристики элементов VB группы.

Характеристика	V	Nb	Ta
Атомный радиус, нм	0,134	0,134	0,134
Ионный радиус E(+5), нм	0,040	0,040	0,040
Сумма первых пяти потенциалов ионизации атома, эВ	169	169	169
Объем водорода, мл, поглощающего-ся 1 г металла (25 °C, P = 1 атм)	157	157	157
Фторокомплексы E(+5)	$[VF_6]^-$	$[NbF_7]^{2-}$	$[TaF_7]^{2-}$

- Объясните, почему свойства элементов ниобия и тантала почти совпадают и, наоборот, резко отличаются от свойств ванадия.
- Для всех элементов VA группы, даже висмута, известны летучие соединения EH_3 , а элементы группы VB таких соединений не образуют. Объясните, почему. По данным таблицы определите состав соединений ванадия, ниобия и тантала с водородом. Укажите, к какому классу веществ они принадлежат и какой тип связей следует ожидать в этих соединениях.
- Укажите характерные степени окисления элементов VB группы и приведите по одному примеру соответствующих соединений.
- Укажите геометрию ионов $[VF_6]^-$, $[EF_7]^{2-}$ и состояние гибридизации центральных атомов. Объясните, почему со-

став комплексов ванадия (+5) с фторид-ионами отличается от состава подобных комплексов ниобия и тантала.

5. Для разделения Nb и Ta используют экстракцию соединений H_2EF_7 некоторыми органическими растворителями. При смешивании водного раствора с концентрациями: HNO_3 — 3 моль/л, HF — 0,05 моль/л и E(V) — 0,01 моль/л с равным объемом органического растворителя остаточная концентрация Nb в водном растворе составляет 0,009 моль/л, а Ta — 0,0005 моль/л. Рассчитайте, какой фактор разделения Nb и Ta будет достигнут, если последовательно трижды выполнить экстракцию металлов из водных растворов. Считайте, что начальные концентрации $c^0(\text{Nb}) = c^0(\text{Ta}) = 0,01$ моль/л.

Фактор разделения $S_{\text{B/A}} = \frac{Q_{\text{B}}/Q_{\text{A}}}{Q_{\text{B}}^0/Q_{\text{A}}^0}$, где Q_{B}^0 и Q_{A}^0 — исходные количества вещества компонентов А и В; Q_{B} и Q_{A} — количества вещества компонентов А и В после разделения.

Решение

1. Главная причина — появление у Ta 4f-электронной оболочки и, как следствие, эффект лантаноидной контракции (лантаноидного сжатия): заполнение внутренних электронных уровней приводит к уменьшению атомного радиуса.

2. Атомы элементов VA подгруппы, образуя соединения EH_3 , приобретают электронную конфигурацию соответствующих благородных газов. Поскольку за VB-элементами в Периодической системе благородные газы не стоят, то и образование соединений EH_3 не способно привести к образованию особо стойкой электронной конфигурации.

Определим состав гидридов:

Характеристика	V	Nb	Ta
Масса металла, г	1	1	1
Количество вещества металла, $\nu(\text{M})$, моль	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \cdot 10^{-3}$
Объем H_2 , мл	157	104	55,6
Количество вещества H_2 , $\nu(\text{H}_2)$, моль*	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$
$\nu(\text{H}) : \nu(\text{M})$	0,66	0,79	0,82
Состав соединения	$\text{VH}_{0,66}$	$\text{NbH}_{0,79}$	$\text{TaH}_{0,82}$

Примечание. Звездочкой (*) обозначен расчет по уравнению Менделеева — Клапейрона.

VВ-элементы с водородом образуют соединения переменного состава — бертоллиды («фазы внедрения») с преимущественно металлическим типом связей.

3. Примеры соединений ванадия V: V(+2): VO; V(+3): V_2O_3 ; V(+4): $VOCl_2$; V(+5): NH_4VO_3 ; ниобия Nb(+5): Nb_2O_5 ; тантала Ta(+5): TaF_5 .

4. Ион $[VF_6]^-$: октаэдр, гибридизация sp^3d^2 ; ионы $[EF_7]^{2-}$: пентагональная бипирамида, гибридизация sp^3d^3 . Координационное число 7 присуще сравнительно большим ионам Nb^{5+} и Ta^{5+} в комплексах с наименьшим по размерам лигандом — фторид-ионом. Поскольку ионный радиус V(+5) значительно меньше, чем Nb(+5) и Ta(+5), образование комплекса $[VF_7]^{2-}$ невозможно по геометрическим причинам.

5. Определим коэффициенты распределения Nb и Ta между органической и водной фазами:

$$R_{Nb} = \frac{c_{\text{равновеси}}^{\text{орг}}(Nb)}{c_{\text{равновеси}}^{\text{вод}}(Nb)} = \frac{0,01 - 0,009}{0,009} = 0,11;$$

$$R_{Ta} = \frac{c_{\text{равновеси}}^{\text{орг}}(Ta)}{c_{\text{равновеси}}^{\text{вод}}(Ta)} = \frac{0,01 - 0,0005}{0,0005} = 19.$$

Из определения коэффициента распределения следует, что при равных объемах фаз доля количества вещества, которое осталось неэкстрагированным,

$$f = \frac{Q_{\text{вод}}}{Q_{\text{вод}} + Q_{\text{орг}}} = \frac{1}{1 + R}.$$

При проведении последовательных n экстракций новыми порциями растворителя доля количества вещества, которое останется в водном растворе, составляет:

$$\left(\frac{1}{1 + R} \right)^n = f_n.$$

$$\text{Для Nb: } f_3 = \left(\frac{1}{1 + 0,11} \right)^3 = 0,73;$$

$$\text{для Ta: } f_3 = \left(\frac{1}{1 + 19} \right)^3 = 1,25 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{фактор разделения } S_{Nb/Ta} = \frac{0,01/0,01}{0,73/0,000125} = \frac{1}{6517} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

4 ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 11 КЛАССА

4.1. Методический комментарий к решению задач

Задания для учеников 11 класса в полном объеме охватывают «Программу подготовки к Всеукраинским олимпиадам юных химиков» (см. с. 391). Основная часть заданий посвящена вопросам органической химии. Успешное выступление на олимпиаде невозможно без серьезного изучения механизмов реакций, особенностей химических свойств важнейших классов органических соединений и способов определения состава и строения реагентов. Готовясь к олимпиадам, внимание следует сосредоточить на вопросах, перечисленных в разделах IV и V «Программы...». Полезными при этом окажутся учебные пособия, приведенные в списке рекомендованной литературы [7, 14, 15, 17, 18 и 21].

4.2. Задачи районных олимпиад юных химиков

304. (1.1.1)

Высокомолекулярное соединение А, используемое в пиротехнике, содержит углерод, водород, кислород и 14,14 % азота. Оно растворяется в ацетоне и не растворяется в воде. При нагревании его с разбавленной соляной кислотой внешний вид вещества не изменяется, но оно теряет азот. При кипячении с концентрированной кислотой вещество А постепенно растворяется. Полученный кислотный раствор обработали цинком. Анализ реакционной смеси показал, что она, кроме соляной кислоты и хлорида цинка, содержит только хлорид аммония и многоатомный спирт состава $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$. Чем может быть вещество А?

Решение

Вероятнее всего, спирт представляет собой продукт восстановления глюкозы, а вещество А после обработки кислотой — целлюлозу. Тогда само вещество А — нитрат целлюлозы. Определим его количественный состав:

$(\text{C}_6\text{H}_{10-x}\text{O}_5[\text{NO}_2]_x)_n$, массовая доля азота

$$\omega(\text{N}) = \frac{14x}{162 + 45x} = 0,1414,$$

откуда $x = 3$.

Речь идет о тринитрате целлюлозы, называемом бездымным порохом.

305. (2.1.2, 3.1.2)

Объясните разницу в скоростях ионного присоединения к этилену веществ: I_2 , ICl , IBr .

Решение

Первая стадия механизма ионного присоединения включает поляризацию молекулы нуклеофила (галогена или интергалогенида) и диссоциацию ее по гетеролитическому типу. Этот процесс происходит легче и быстрее, если молекула уже полярна. Таким образом, по скорости присоединения к этилену предложенные вещества можно упорядочить так:

**306. (1.1.1)**

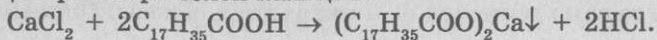
В четырех пробирках находятся: глицерин, жидкий белок, крахмальный клейстер, раствор мыла. Как определить содержимое каждой пробирки? Запишите уравнения реакций.

Решение

На пробу каждого из веществ действуем щелочным раствором гидроксида меди (II). С глицерином сразу же заметно усиление синей окраски до темно-синей.

При нагревании реакционной смеси белок дает биуретовую реакцию с фиолетовым окрашиванием.

Крахмальный клейстер можно определить с помощью раствора йода (темно-синее, до черного, окрашивание), а раствор мыла — с помощью раствора солей кальция:

**307. (1.1.4, 2.1.2)**

Образец массой 6,12 г одного из двух органических веществ, полученных при омылении некоторого твердого жира А избытком водного раствора гидроксида натрия, сожгли в токе кислорода. В результате было получено только 7,84 л (н. у.) CO_2 , 6,30 г воды и 1,06 г сухого остатка. Определите формулу жира А. Нарисуйте его структурную формулу. Запишите уравнения упомянутых реакций. Где используются вещества, полученные в результате омыления?

Решение

При омылении твердого жира получаются глицерин и соль одной из жирных кислот. Глицерин при сжигании не даст твердого остатка, тогда как соль даст в остатке Na_2CO_3 . Определим ее количественный состав.

$$n(\text{Na}) = 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot \frac{1,06 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль},$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) + n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{7,84 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} + 0,01 \text{ моль} = 0,36 \text{ моль},$$

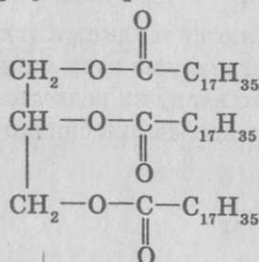
$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{6,30 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,70 \text{ моль},$$

$$m(\text{O}) = 6,12 \text{ г} - (m(\text{C}) + m(\text{H}) + m(\text{Na})) = 0,64 \text{ г}, \quad n(\text{O}) = 0,04 \text{ моль},$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{Na}) = 18 : 35 : 2 : 1.$$

Формула соли: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$.

Структурная формула жира:



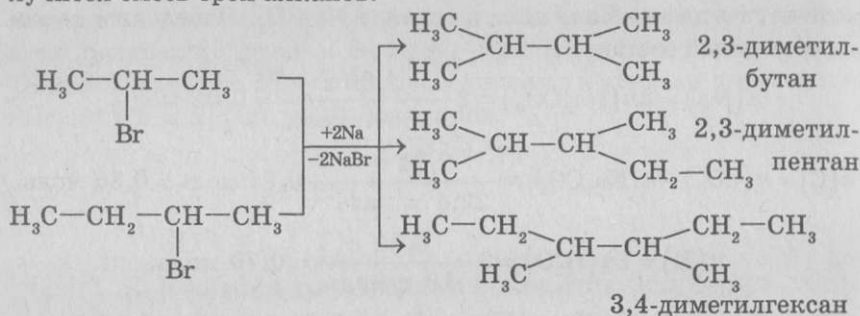
Глицерин, образующийся в результате омыления, используется в медицине и косметической промышленности. Натриевые соли высших карбоновых кислот являются основным компонентом мыла.

308. (1.1.1)

На смесь 2-бромбутана и 2-бромпропана подействовали металлическим натрием. Образования каких продуктов вы ожидаете в этой реакции? Напишите уравнения реакций и назовите полученные соединения. Обсудите преимущества и недостатки использования вместо натрия: а) меди, б) цезия. Где бы вы предложили использовать продукты данной реакции?

Решение

Речь идет о реакции Вюрца, в результате которой получится смесь трех алканов:



С медью реакция вообще не будет протекать вследствие малой активности этого металла. С цезием реакция будет идти слишком бурно, кроме того, он дороже натрия. Преимущества, таким образом, отсутствуют.

Продукты реакций являются жидкими углеводородами. Углеводороды такой сложной структуры едва ли используются в промышленном синтезе, однако ввиду их разветвленного углеродного скелета они очень ценны как добавки к бензину, повышающие его октановое число.

309. (2.1.2)

Известно, что концентрированные растворы щелочей опаснее для кожи человека, чем такие же растворы кислот. Попробуйте объяснить этот факт, используя основы биохимических знаний. Чем вы можете объяснить то, что плавиковая кислота (водный раствор HF) очень опасна для кожи даже при небольших концентрациях?

Решение

Белки одинаково неустойчивы к действию как кислот, так и щелочей. Основной структурный компонент, защищающий от агрессивной среды, — это жиры. Однако жиры значительно легче гидролизуются щелочью, чем кислотой.

Вторичная структура белка стабилизирована водородными связями. При ее разрушении (денатурации) белок уже не может вы-

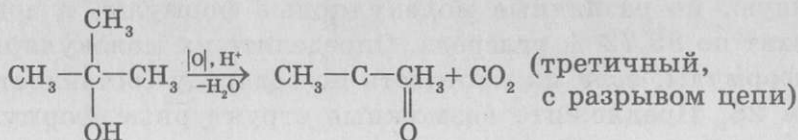
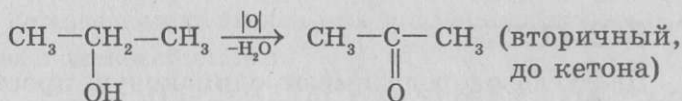
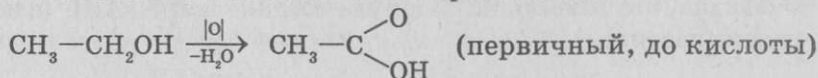
полнять свои функции. Малым радиусом фторид-иона обусловлено образование очень прочных водородных связей, а также его относительно легкая диффузия. Поэтому фторид-ионы легко разрушают белки кожи.

310. (1.1.1)

Объясните, почему устойчивые к окислению в нейтральной и щелочной средах третичные спирты окисляются перманганатом калия в присутствии серной кислоты. Напишите уравнения окисления любого первичного, вторичного и третичного спиртов в этих условиях.

Решение

Третичные спирты значительно легче дегидратируются до алкенов, чем первичные, причем этот процесс катализируется кислотой. Алкен легко окисляется перманганатом.



311. (1.1.1)

Вещество массой 2,70 г, состоящее из трех элементов, было обработано газообразным хлором. В результате получилась смесь хлоридов металлов и выделилось 4,48 л хлороводорода (н. у.). Определите формулу вещества, если массовая доля одного из элементов-металлов в исходном веществе составляет 42,59 %, а в хлориде этого металла — 39,32 %.

Решение

$n(\text{HCl}) = 0,2$ моль. Определим молярную массу эквивалента металла из пропорции:

x	г металла эквивалентны	35,5 г	хлора
39,32 г	»	100 - 39,32 = 60,68 г	»,

откуда $x = 23$ г.

Очевидно, металл — натрий. Исходное вещество содержит $2,7 \text{ г} \times 0,4259 = 1,15 \text{ г}$, или 0,05 моль, натрия.

Масса третьего элемента в исходной навеске: $2,70 \text{ г} - (1,15 \text{ г} + 0,20 \text{ г}) = 1,35 \text{ г}$, массовая доля — 50 %.

Предположим, что формульная единица содержит 1 атом натрия, и рассчитаем молярную массу вещества:

0,05 моль натрия содержатся в 2,70 г вещества,
1 моль » » в M г »,

откуда $M = 54$ г.

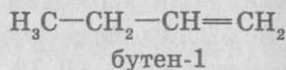
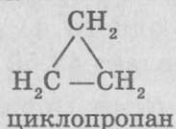
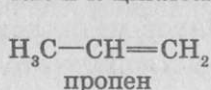
Из 54 г (1 моль вещества) на третий элемент приходится 27 г. Очевидно, это алюминий. Формула соединения: NaAlH_4 (алюмогидрид натрия).

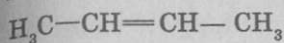
312. (1.1.3)

Два углеводорода имеют одинаковую простейшую, но различные молекулярные формулы, и содержат по 85,72 % углерода. Определите их молекулярные формулы, если их плотность по водороду составляет 21 и 28. Предложите возможные структурные формулы, назовите их.

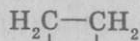
Решение

Молярные массы газов составляют 42 и 56 г/моль, в их молекулах на углерод приходится $42 \cdot 0,8572 = 36$ а.е.м. и $56 \cdot 0,8572 = 48$ а.е.м. углерода, что отвечает трем и четырем атомам углерода. Молекулярные формулы газов: C_3H_6 и C_4H_8 . Эти вещества могут принадлежать как к этиленовым углеводородам, так и к циклоалканам:

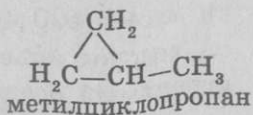




бутен-2
(цис- или транс-)



циклобутан



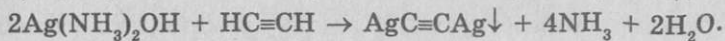
метилциклопропан

313. (1.1.1)

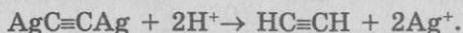
Выделите каждый углеводород в чистом виде из смеси этана, этилена и ацетилена.

Решение

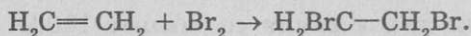
1) Пропустить смесь через аммиачный раствор оксида серебра:



Осадок отфильтровать и подкислить:



2) Пропустить оставшуюся смесь через бромную воду, этилен поглотится, в газовой фазе останется чистый этан:



Регенерировать этилен можно взаимодействием 1,2-ди-бром-этана с цинковой пылью:



4.3. Задачи областных олимпиад юных химиков

314. (1990, 1.1.4)

Смесь содержит алюминий, цинк, кремний и медь. При обработке 1000 мг смеси хлороводородной кислотой выделился водород объемом 843 мл (н. у.) и остался нерастворимый осадок массой 170 мг. При взаимодействии сме-

си массой 500 мг с раствором гидроксида натрия выделился водород объемом 517 мл (н. у.) и также остался нерастворимый осадок.

Определите состав смеси в массовых процентах.

Решение

С соляной кислотой реагируют алюминий и цинк. С раствором гидроксида натрия реагируют алюминий, цинк и кремний.

В первом случае выделилось $\frac{843}{22,4} = 37,61$ (ммоль) водорода, во втором случае — $\frac{2 \cdot 517}{22,4} = 46,13$ (ммоль). Разница $46,13 - 37,61 = 8,52$ (ммоль) соответствует 4,26 ммоль кремния, что составляет $4,26 \cdot 29,09 = 119,7$ (мг), или $\frac{119,7}{1000} \cdot 100 = 11,97$ (%). Осадок — медь, масса которой $170 - 119,7 = 50,3$ (мг). В смеси содержится $\frac{50,3}{1000} \cdot 100 = 5,03$ (%) меди.

Масса цинка и алюминия составляет $1000 - 170 = 830$ (мг). Обозначим массу алюминия x , тогда масса цинка — $(830 - x)$. Составим баланс по выделенному водороду:

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{x}{26,98} + \frac{(830 - x)}{65,37} = 37,61, \text{ откуда } x = 618,2 \text{ мг.}$$

В смеси содержится $\frac{618,2}{1000} \cdot 100 = 61,82$ (%) алюминия, тогда цинка — $830 - 618,2 = 211,8$ (мг), или 21,18 %.

315. (1990, 1.1.4, 3.1.3)

Электрический ток пропустили через три кулонометра, из них один был медным, а два других — из неизвестных металлов. В процессе электролиза масса катода медного кулонометра увеличилась на 0,96 г, а катодов второго и третьего кулонометров соответственно на 1,68 г и 3,24 г.

Определите, из каких металлов сделаны электроды второго и третьего кулонометров.

Решение

Для первого электрода (медного):

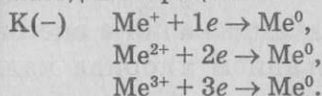
$$n_{\text{экв}}(\text{Cu}) = \frac{0,96}{m_{\text{э}}(\text{Cu})} = \frac{0,96}{32} = 0,03 \text{ (моль)}.$$

Обозначим X и Y металлы, из которых сделаны второй и третий электроды. Тогда

$$n_{\text{экв}}(X) = \frac{1,68}{m_{\text{э}}(X)} = 0,03 \text{ (моль)}; \quad m_{\text{экв}}(X) = \frac{1,68}{0,03} = 56 \text{ (г/моль)};$$

$$n_{\text{экв}}(Y) = \frac{3,24}{m_{\text{э}}(Y)} = 0,03 \text{ (моль)}; \quad m_{\text{экв}}(Y) = \frac{3,24}{0,03} = 108 \text{ (г/моль)}.$$

Катодный процесс:



$$M = m_{\text{экв}} \cdot x.$$

Для второго электрода полученное значение 56 г/моль при $x = 1$ не подходит; при $x = 2$ $M = 112$ г/моль, т. е. определяемый металл — кадмий.

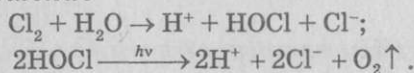
Для третьего электрода значение 108 г/моль соответствует серебру. Таким образом, электроды изготовлены из меди, кадмия, серебра.

316. (1997, 1.1.4, 2.1.5)

Насыщенный раствор хлора в воде при 25 °C имеет $\text{pH} = 1,50$. При действии на него ультрафиолетового излучения выделяется газ, а pH падает до 0,75.

Напишите уравнения химических реакций в ионном виде.

Рассчитайте молярные концентрации всех частиц в растворе (плотность 1 г/см³) до и после облучения, константу равновесия процесса растворения хлора в воде (в объемах на 1 объем воды). Изменением массы и объема раствора при выделении газа игнорировать.

Решение

После облучения:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-0,75} = 0,178 \text{ (моль/л)};$$

до облучения:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}] = 10^{-1,5} = 0,032 \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,089 - 0,032 = 0,057 \text{ (моль/л)}.$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ (моль}^2\text{/л}^2\text{)}.$$

Растворимость $S_{\text{Cl}_2} = 0,089 \cdot 22,4 \text{ (л)}$, т. е. 2 объема на 1 объем воды.

317. (1994, 3.1.3)

Хлорэтан реагирует с йодидом калия в ацетоновом растворе при 60 °С с образованием хлорида калия и йодэтана. Зависимость скорости реакции (v) от концентрации реагентов приведена в таблице.

v , моль/(л · с)	Концентрация, моль/л	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	KI
$5,44 \cdot 10^{-10}$	0,1	0,01
$2,72 \cdot 10^{-9}$	0,1	0,05
$5,44 \cdot 10^{-9}$	0,1	0,1
$5,44 \cdot 10^{-10}$	0,01	0,1
$2,67 \cdot 10^{-9}$	0,07	0,07

- 1) Запишите кинетическое уравнение, соответствующее приведенным данным.
- 2) Вычислите константу скорости рассмотренной реакции.
- 3) Приведите механизм реакции, который согласуется с кинетическим уравнением.

Решение

1—2) Согласно данным таблицы реакция $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KI} = \text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ является реакцией второго порядка. Значит, скорость реакции:

$$v = k \cdot c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) \cdot c(\text{KI}), \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}, k = 5,44 \cdot 10^{-7} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

3) Реакция протекает согласно механизму S_N2 .

318. (1997, 1.1.3, 4.1)

Химическое соединение — газ, содержащий углерод (массовая доля 85,7 %) и водород (14,3 %). Образец этого соединения массой 5,25 г занимает объем 2,8 л (н. у.).

Определите структурную формулу этого газа, если известно, что он обесцвечивает бромную воду.

Решение

Определим количества вещества углерода и водорода в газе (исходя из его массы, равной 100 г):

$$n_{\text{C}} = \frac{85,7}{12} = 7,14 \text{ (моль)}; \quad n_{\text{H}} = \frac{14,3}{1} = 14,3 \text{ (моль)};$$

$$\frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{H}}} = \frac{7,14}{14,3} = 0,5.$$

Формула газа:

$$\text{C}_x\text{H}_y : \frac{x}{y} = 0,5.$$

Найдем молярную массу C_xH_y :

$$n_{\text{C}_x\text{H}_y} = \frac{2,8}{22,4} = 0,125 \text{ (моль)}; \quad M_{(\text{C}_x\text{H}_y)} = \frac{5,25}{0,125} = 42 \text{ г/(моль)}.$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 12 \cdot x + y \cdot 1,$$

$$\begin{cases} \frac{x}{y} = 0,5, \\ 12x + y = 12, \end{cases}$$

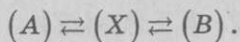
отсюда $x = 3$, $y = 6$.

Вещество имеет формулу C_3H_6 , оно реагирует с бромной водой, следовательно, это алкен $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$.

319. (1985, 4.1)

Соединения А и Б имеют общую формулу $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; В и Г — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; Д — $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

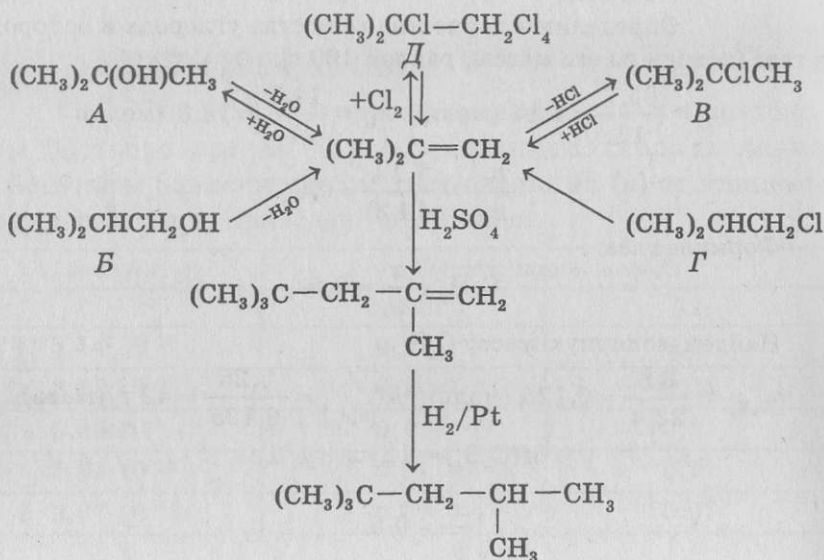
В результате реакций отщепления-присоединения возможны взаимопревращения:



При димеризации в присутствии серной кислоты и последующем гидрировании вещество X превращается в 2,2,4-триметилпентан.

Предложите строение всех веществ. Назовите их.

Решение

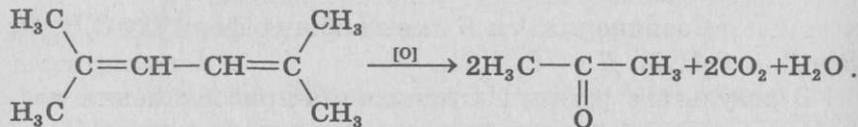


320. (1983, 4.1)

При окислении углеводорода C_8H_{14} образуются ацетон и углекислый газ.

Напишите структурную формулу этого углеводорода.

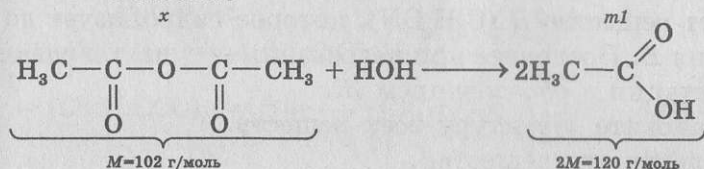
Решение



321. (1990, 1.1.3—1.1.5, 4.1)

Какую массу уксусного ангидрида необходимо прибавить, чтобы из 447 г водного раствора, в котором содержится 120 г уксусной кислоты, получить раствор с массовой долей кислоты 50 %?

Решение



$$\begin{aligned}
 m_1 &= \frac{120 \text{ г/моль} \cdot x}{102 \text{ г/моль}}; \quad \omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}; \quad 0,5 = \frac{120 + \frac{120 \cdot x}{102}}{447 + x}; \\
 \frac{12240 + 120 \cdot x}{120} &= 223,5 + 0,5 \cdot x; \quad 12240 + 120 \cdot x = 22797 + 51 \cdot x; \\
 69 \cdot x &= 10557; \quad x = 153 \text{ г}; \quad m((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = 153 \text{ г}.
 \end{aligned}$$

322. (1990, 1.1.4, 4.1)

К раствору, содержащему 9,6 г сульфата меди, прибавили избыток гидроксида натрия, а затем 0,92 г муравьиной кислоты.

Определите массу и состав образовавшегося осадка.

Решение

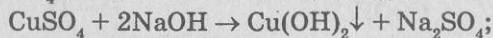


$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{9,6}{160} = 0,06 \text{ (моль)}; \quad n_{\text{HCOOH}} = \frac{0,92}{46} = 0,02 \text{ (моль)}.$$

Муравьиная кислота — в недостатке. Массу осадка Cu_2O рассчитываем по массе муравьиной кислоты:

$$m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,02 \cdot 144 = 2,88 \text{ (г)}.$$

Остаток CuSO_4 ($0,06 - 0,04 = 0,02$ (моль)) дает осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



$$n_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,02 \text{ (моль)}; \quad m_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,02 \cdot 98 = 1,96 \text{ г}.$$

Общая масса осадка (Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$) равна $2,88 + 1,96 = 4,84$ (г).

323. (1996, 3.1.1, 4.1)

Вещество А, которое дает два сигнала в спектре ПМР, при взаимодействии с гидроксидом кальция превращается в соединение В ($C_6H_8O_4Ca$). При нагревании В образуется соединение В (C_5H_8O), которое не обесцвечивает бромную воду и при взаимодействии с синильной кислотой дает вещество Д (C_6H_9ON), которое гидролизует до соединения Е. Последнее при нагревании вступает в реакцию дегидратации с образованием Ж.

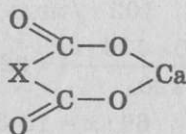
Установите структуру всех веществ.

Назовите эти вещества.

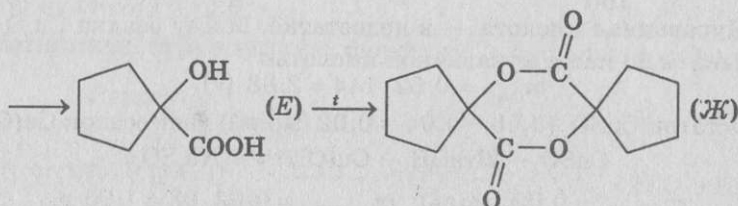
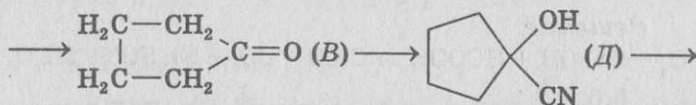
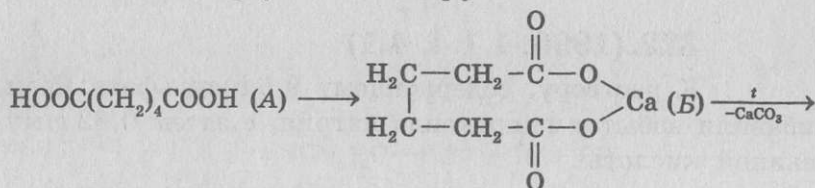
Напишите уравнения всех химических реакций.

Решение

Определяем структуру $C_6H_8O_4Ca$:

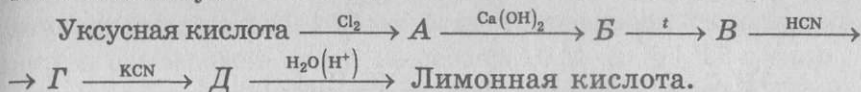
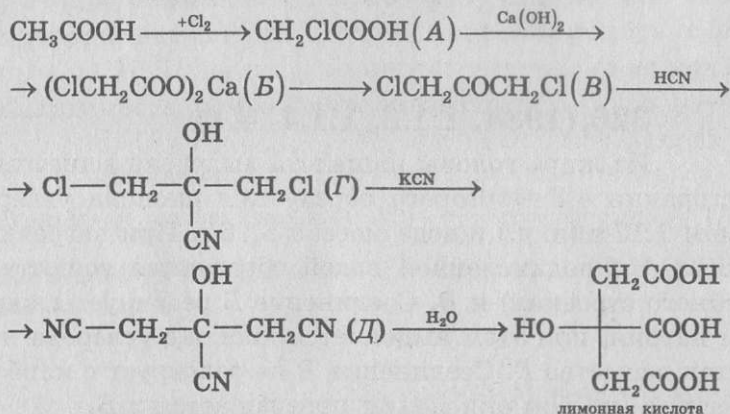


Откуда $X = C_4H_8$, т. е. — $(CH_2)_4$.



324. (1983, 4.1)

Запишите схему превращения уксусной кислоты в лимонную:

*Решение*

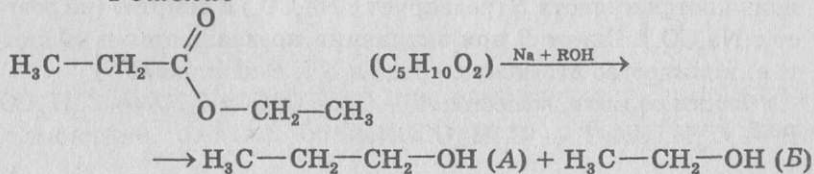
325. (1985, 4.1)

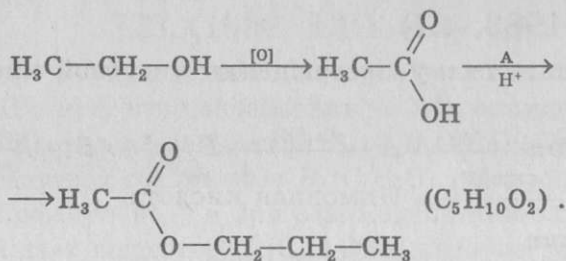
При обработке вещества $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ металлическим натрием в спирте образуются соединения А ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) и В ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Если вещество В окислить, а затем подействовать соединением А в кислой среде, то получится соединение $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Установите структуру всех указанных веществ.

Напишите уравнения всех химических реакций.

Объясните, почему эту реакцию проводят в кислой среде.

Решение



326. (1984, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

Из жира головы кашалота выделено вещество *A*, при сгорании 4,8 г которого образуются диоксид углерода объемом 7,17 л (н. у.) и вода массой 5,16 г. При нагревании вещества *A* с подкисленной водой образуются вещества *B* (линейного строения) и *B*. Соединение *B* реагирует с карбонатом натрия, при этом выделяется диоксид углерода и образуется вещество *Г*. Соединение *B* не реагирует с карбонатом натрия, но при окислении превращается в *B*.

Установите структуру веществ *A*, *B*, *B*, *Г*.

Решение

Расчет масс элементов:

$$\frac{7,17 \cdot 12}{22,4} = 3,84 \text{ (г), углерод; } \frac{5,16 \cdot 2}{18} = 0,64 \text{ (г), водород;}$$

$$4,8 - 3,84 - 0,64 = 0,32 \text{ (г), кислород.}$$

Определяем простейшую формулу вещества:

$$\frac{3,84}{12} : \frac{0,64}{1} : \frac{0,32}{16} = 0,32 : 0,64 : 0,02 = 16 : 32 : 1. \text{ Отсюда иско-}$$

мая формула: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$. Это сложный эфир, т. к. при гидролизе получают кислота *B* (реагирует с Na_2CO_3) и спирт *B* (не реагирует с Na_2CO_3). Спирт *B* при окислении превращается в кислоту *B*, т. е. количество атомов углерода в *B* и *B* одинаково.

Таким образом, вещество *A* — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$, *B* — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, *B* — $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, *Г* — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$.

327. (1990, 1.1.4, 4.1)

При гидролизе сложного эфира этиленгликоля получено 36,6 г ароматической кислоты, на нейтрализацию которой пошло 108 мл водного раствора гидроксида натрия с массовой долей вещества 10 % ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$).

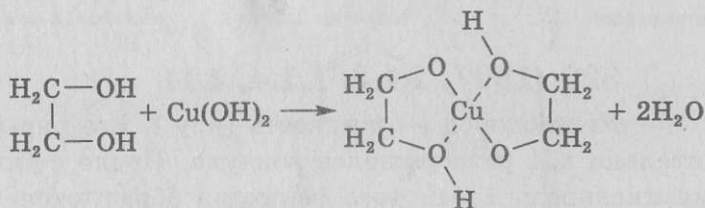
Определите структурную формулу исходного сложного эфира, если известно, что полученный при его гидролизе этиленгликоль может прореагировать с осаждаемым из 37,5 г медного купороса гидроксидом меди (II).

Какая масса эфира гидролизовалась?

Решение

$$\text{Молярная масса кислоты } M = \frac{36,6 \cdot 40}{108 \cdot 1,11 \cdot 0,1} = 122 \text{ г/моль.}$$

Если это ароматическая кислота, то ее формула — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойная кислота).



При гидролизе образовалось $0,15 \cdot 2 = 0,3$ (моль) этиленгликоля и $36,6 : 122 = 0,3$ (моль) бензойной кислоты. Это со-

ответствует структурной формуле: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

$M = 166 \text{ г/(моль)}$. Взятая навеска имеет массу $0,3 \cdot 166 = 49,8 \text{ (г)}$.

328. (1994, 4.1)

Предложите схему разделения смеси, состоящей из изооктана, октана, бензола, фенола и бензойной кислоты.

Как можно выделить каждый из компонентов этой смеси?

Справочные данные:

изооктан: $T_{\text{пл}} - 107^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} - 98-99^\circ\text{C}$;

октан: $T_{\text{пл}} - 57^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} - 125-127^\circ\text{C}$;

бензол: $T_{\text{пл}} - 5^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} - 80^\circ\text{C}$.

Решение

Прежде всего отделим кислые продукты. Бензойная кислота отмывается водным раствором соды: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а фенол — водным раствором NaOH: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Вещества из оставшейся смеси можно разделить с помощью фракционной перегонки и доочистить следующим образом. Октан адсорбируется кристаллической мочевиной (т. к. является *n*-углеводородом с линейной цепью). Бензол при глубоком охлаждении с сухим CO_2 выкристаллизуется.

329. (1997, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

Углеводород — жидкость (н. у.). Его пары приблизительно в 4 раза тяжелее воздуха. После сжигания в токе кислорода 1,6 г этого вещества образуются 5,28 г углекислого газа и 1,44 г воды.

Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы возможных изомеров. Как практически определить количество веществ, образованных вследствие сжигания углеводорода?

Решение

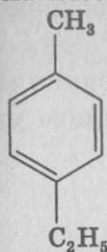
Молярная масса углеводорода $M(\text{C}_x\text{H}_y) = 29 \cdot 4 = 116$ (г/моль).

Определим количество углерода и водорода в 1,6 г вещества:

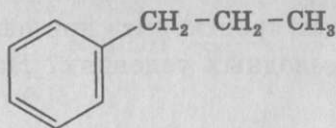
$$m_{\text{C}} = \frac{12 \cdot 5,28}{44} = 1,44 \text{ (г)}, \quad m_{\text{H}} = \frac{2 \cdot 1,44}{18} = 0,16 \text{ (г)}.$$

Эмпирическая формула вещества — C_xH_y . $x:y = \frac{1,44}{12} : \frac{0,16}{1} = 3:4$. Отсюда определяемая формула: C_3H_4 . $M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40$ г/(моль).

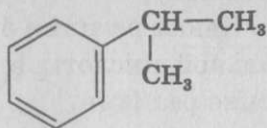
Тогда фактическая формула: C_9H_{12} , т. к. $\frac{116}{40} \approx 3$. Это изомеры ароматического углеводорода, общая формула которых C_nH_{2n-6} :



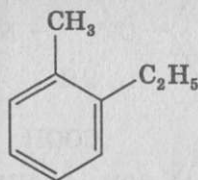
1-метил-4-этилбензол



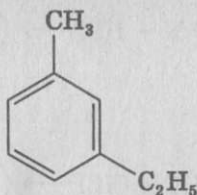
пропилбензол



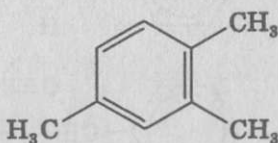
изопропилбензол



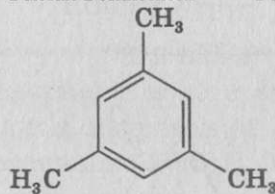
1-метил-2-этилбензол



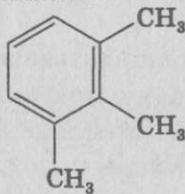
1-метил-3-этилбензол



1,2,4-триметилбензол



1,3,5-триметилбензол



1,2,3-триметилбензол

Для определения продуктов сжигания газовую смесь следует пропустить через концентрированную H_2SO_4 (улавливание H_2O), раствор щелочи (улавливание CO_2). Увеличение масс обоих растворов соответствует количествам H_2O и CO_2 .

330. (1996, 4.1)

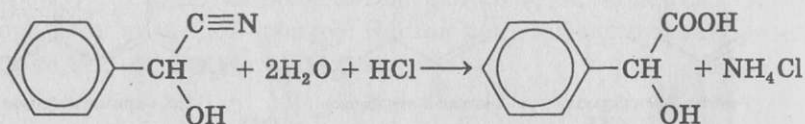
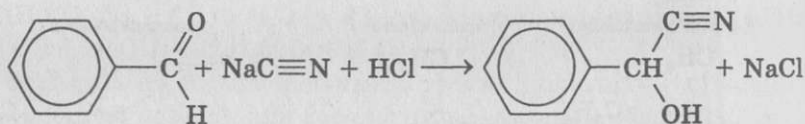
Миндальную кислоту получают двухстадийным путем из бензальдегида. Сначала смесь бензальдегида и водного раствора цианида натрия обрабатывают водным раствором соляной кислоты при комнатной температуре, а затем реакционную смесь кипятят в течение нескольких часов.

Запишите уравнения всех химических реакций, упомянутых в тексте.

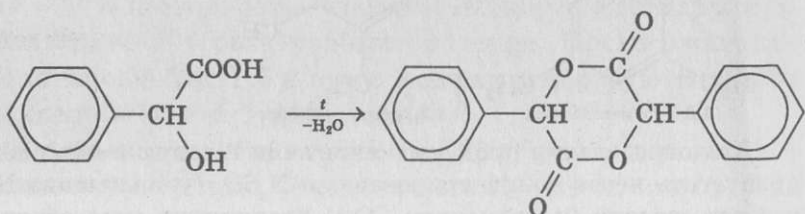
Назовите миндальную кислоту по международной номенклатуре.

Какая реакция будет происходить при нагревании миндальной кислоты в безводных условиях? Напишите уравнение реакции.

Решение



2-окси-2-фенилэтановая кислота



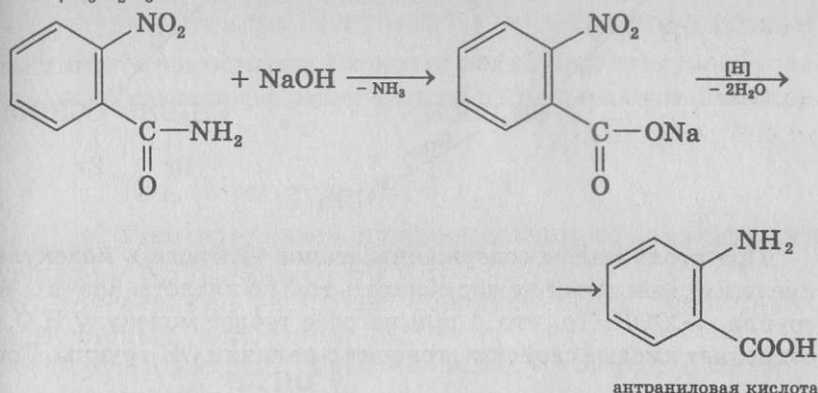
лактид миндальной кислоты

331. (1984, 4.1)

Установите строение вещества $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$, выделяющего аммиак при нагревании с разбавленными растворами щелочей, если при восстановлении полученного продукта образуется антраниловая кислота (орто-аминобензойная).

Решение

Исходное вещество — амид орто-нитробензойной кислоты

формулы $C_7H_5NO_3$.**332. (1995, 4.1)**

Оптически активное соединение *A* ($C_4H_8O_3$) растворяется в воде с образованием кислого раствора. При сильном нагревании *A* превращается преимущественно в соединение *B* ($C_4H_6O_2$), которое менее растворимо в воде (раствор остается кислым), не проявляет оптической активности и обесцвечивает бромную воду. При окислении *A* разбавленным раствором хромовой кислоты образуется летучее вещество *C* (C_3H_6O), хорошо растворимое в воде (раствор нейтральный), при действии щелочного раствора йода образуется желтый осадок *D*.

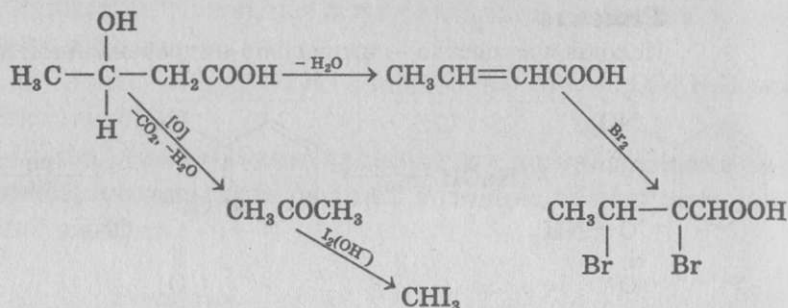
Напишите структурные формулы веществ *A—D*.

Напишите уравнения упомянутых в тексте химических реакций.

Решение

Вещество *A* — 3-оксибутановая кислота; *B* — бутен-2-овая кислота; *C* — ацетон $H_3C-C(=O)-CH_3$; *D* — йодоформ CHI_3 .





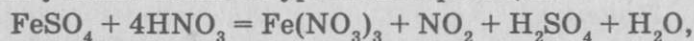
При столь малом содержании атомов углерода в молекуле А кислыми свойствами может обладать только кислота. Значит, есть группа $-\text{COOH}$. То, что А при нагреве теряет молекулу H_2O , но сохраняет кислые свойства, говорит о наличии OH -группы. Тогда

оптически активным может быть $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Именно β -оксикислоты при нагревании превращаются в ненасыщенные карбоновые кислоты, легко теряя молекулу воды.

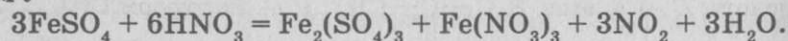
4.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад

333. (Одесса-92, 1.1.1)

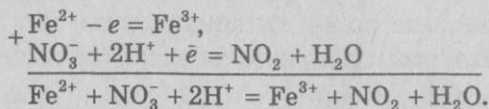
В ответ на вопрос «Как окисляется раствор сульфата железа (II) концентрированной азотной кислотой?» один ученик написал уравнение реакции



а другой —



Какой ответ является правильным?

Решение

Оба ответа правильные. На основе ионно-молекулярного уравнения они составили два различных молекулярных уравнения.

334. (Ужгород-99, 3.1.1)

Укажите, какие из перечисленных двухатомных молекул — N_2 , C_2 , O_2 , CN , CO и NO :

а) присоединяя электрон, образуют более устойчивые молекулярные ионы типа AB^- ;

б) теряя электрон, образуют более устойчивые молекулярные ионы типа AB^+ ;

в) более устойчивы, чем соответствующие ионы AB^- или AB^+ .

Решение

На основе энергетической диаграммы МО следует рассчитать порядок связи для каждой молекулы:

$$P = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{количество электронов} \\ \text{на связывающих МО} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{количество электронов} \\ \text{на разрыхляющих МО} \end{array} \right)}{2}.$$

Значения порядков приведены в следующей таблице.

Общая формула	N_2	C_2	O_2	CN	CO	NO
AB	3	2	2	2,5	3	2,5
AB^-	2,5	2,5	1,5	3	2,5	2
AB^+	2,5	1,5	2,5	2	2,5	3

а) C_2^- , CN^- ; б) O_2^+ , NO^+ ; в) N_2 , CO .

335. (Львов-96, 3.1.1)

Магнитный момент вещества можно оценить по формуле $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, где n — число неспаренных электронов. Проанализируйте строение комплексных соединений состава Coen_3Cl_2 (парамагнитное вещество), Coen_2Cl_3

(диамагнитное), $2\text{KCl} \cdot \text{NiCl}_2$ (парамагнитное), $2\text{KCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2$ (диамагнитное), где en — этилендиамин.

- 1) Полученные вами результаты внесите в следующую таблицу.

Комплексное соединение		μ	Центральный атом		Геометрическая форма комплекса
Состав	Координационная формула		Координационное число	Гибридизация	

- 2) Укажите катионные и анионные комплексы, а также хелаты.
- 3) Укажите комплекс с наименьшей электропроводностью в растворе. Объясните ваш выбор.
- 4) Во сколько раз отличаются массы осадков, полученных при действии нитрата серебра на растворы комплексов Coen_3Cl_2 и Coen_2Cl_3 ?

Решение

1)

Комплексное соединение		μ	Центральный атом		Геометрическая форма комплекса
Состав	Координационная формула		Координационное число	Гибридизация	
1. Coen_3Cl_2	$[\text{Coen}_3]\text{Cl}_2$	3,87	6	sp^3d^3	Октаэдр
2. Coen_2Cl_3	$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0	6	d^2sp^3	Октаэдр
3. $2\text{KCl} \cdot \text{NiCl}_2$	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	2,83	4	sp^3	Тетраэдр
4. $2\text{KCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	0	4	dsp^2	Квадрат

- 2) Катионные комплексы — 1 и 2, анионные — 3, 4; хелаты — 1, 2.

3) $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ при диссоциации дает две частицы, остальные комплексы — три.

4) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow, \frac{m_1}{m_2} = 2.$

336. (Чернигов-94, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.5)

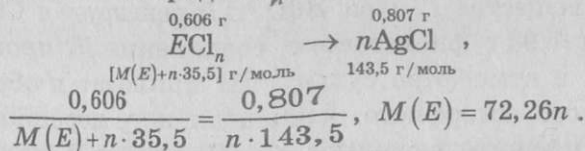
При внесении в раствор соли серебра *A* галогенида *B* выпадает белый осадок вещества *C*, не раствори-

мый в разбавленной азотной кислоте. Для полного осаждения C из 200 мл раствора A с концентрацией 5,40 г/л необходимо 0,606 г B , при этом выпадает 0,807 г C . Известно, что A и B реагируют в молярном отношении 1 : 1.

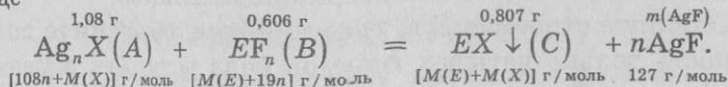
- 1) Установите формулы веществ A , B и C .
- 2) Как можно перевести осадок C в раствор?

Решение

1) Вещество C имеет белый цвет, вероятнее всего, это $AgCl$. Тогда вещество B — хлорид ECl_n , происходит превращение



Перебирая значения n , приходим к выводу, что подходящих элементов нет. Значит, вещество C — не $AgCl$, а Hal — не Cl . Остается принять, что Hal — это F , B — EF_n . Но AgF растворим, значит C — не соль серебра. Учитывая, что A и B реагируют в эквимольных количествах, уравнение реакции можно записать в виде



Масса A в растворе составляет $m(A) = 0,2 \text{ л} \cdot 5,40 \text{ г/л} = 1,08 \text{ г}$, масса образующегося AgF —

$$m(AgF) = m(A) + m(B) - m(C) = 1,08 + 0,606 - 0,807 = 0,879 \text{ г}.$$

Имеем стехиометрические соотношения:

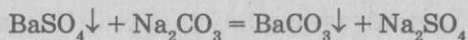
$$\frac{1,08}{108n + M(X)} = \frac{0,606}{M(E) + 19n} = \frac{0,807}{M(E) + M(X)} = \frac{0,879}{127n},$$

откуда $M(E) = 68,56n$, $M(X) = 48,0n$.

Подбором n находим, что при $n = 2$ $M(E) = 137 \text{ г/моль}$, $M(X) = 96 \text{ г/моль}$.

Таким образом определяем, что частица X — SO_4^{2-} или HPO_4^{2-} , EX — $BaHSO_4$ или $BaHPO_4$, но последний растворяется в разбавленной азотной кислоте. Следовательно, вещество A — Ag_2SO_4 , B — BaF_2 , C — $BaSO_4$.

2) $BaSO_4$ переводят в раствор кипячением с избытком концентрированного раствора Na_2CO_3 :



с последующим растворением BaCO_3 в кислоте:



337. (Ужгород-99, 1.1.1, 1.1.2, 1.1.4, 3.1.1)

При обработке 6,84 г красных кристаллов оксихлорида *A* горячей водой образуется осадок одноводного кристаллогидрата *B*, при прокаливании которого остается 4,64 г желтого вещества *Г*. При 300 °С *Г* реагирует с CCl_4 с образованием 7,94 г фиолетового соединения *Д*, прокалывание которого в атмосфере сухого HI приводит к образованию коричневого, аморфного, диамагнитного порошка *Е*.

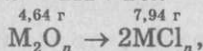
- 1) Расшифруйте вещества *A—E*, если в *E* только треть атомов йода дает осадок с Ag^+ .
- 2) Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Изобразите структурные формулы *A* и *Д*. Укажите тип гибридизации центрального атома, который образует с атомами хлора связи одинарной длины.
- 4) Опишите строение *E* в твердой фазе, объясните способность только четырех атомов йода вступать в реакции обмена, а восьми — нет.

Решение

1) $2\text{MeO}_x\text{Cl}_{n-2x} \xrightarrow{6,84 \text{ г}} \text{Me}_2\text{O}_n \xrightarrow{4,64 \text{ г}}$
 $M(\text{MeO}_x\text{Cl}_{n-2x}) = A + 16x + 35,5n - 71x = A + 35,5n - 55x$,
 где *A* — атомная масса *Me*.

$$M(\text{Me}_2\text{O}_n) = 2A + 16n,$$

$$\frac{6,84}{A + 35,5n - 55x} = \frac{4,64}{2A + 16n}, \quad A = 50n - 116x.$$

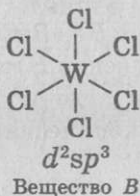
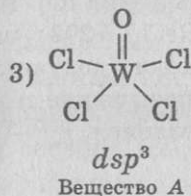
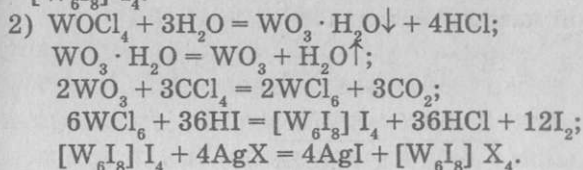


$$\frac{4,64}{2A + 16n} = \frac{7,94}{2(A + 35,5n)},$$

$$A = 30,67n.$$

Следовательно, $50n - 116x = 30,67n$ или $n = 6x$. При $n = 6x = 1$ и $A = 30,67 \cdot 6 = 184$ г/моль (вольфрам).

Вещество А — WOCl_4 , В — $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Г — WO_3 , Д — WCl_6 , Е — $[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$.



4) Октаэдр W_6 вписан в куб I_8 . Четыре атома W, образующие квадрат, связаны с четырьмя атомами I. Эти атомы образуют мостиковые связи с другими октаэдрами и имеют большую длину связи W—I по сравнению с другими восемью атомами I, не образующими мостики.

338. (Харьков-98, 1.1.3, 3.1.1)

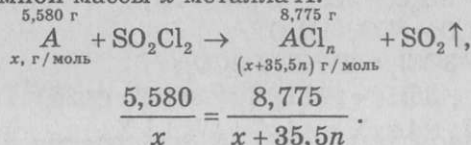
При взаимодействии металла А массой 5,580 г с сульфурил-хлоридом SO_2Cl_2 образуются бинарное соединение В и бесцветный газ с резким запахом. Соединение В растворили в 1 кг эфира, эбулиоскопическая постоянная которого $2,02 \text{ град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$. Полученный раствор кипит на $0,0202$ градуса выше, чем растворитель. Перекристаллизацией из раствора выделили 5,616 г (практический выход 64 %) красных блестящих кристаллов В. Рентгеноструктурные исследования обнаружили в соединении В два типа связей А—Х с длинами 0,236 и 0,239 нм. Известно, что водный раствор В практически не проводит электрический ток.

- 1) Расшифруйте А, В, и Х.
- 2) Почему В можно перегонять только при низком давлении?
- 3) Образуется ли осадок, если к водному раствору В добавить раствор нитрата серебра?
- 4) Изобразите структурную формулу соединения В.

Решение

1) Теоретический выход B : $m(B) = 5,616 \text{ г} / 0,64 = 8,775 \text{ г}$.

Расчет атомной массы x металла A :



Отсюда $x = 61,9n$. При $n = 3$ $x = 185,7 \text{ г/моль}$ (рений Re). Тогда эмпирическая формула соединения B — ReCl_3 , $M(\text{ReCl}_3) = 292 \text{ г/моль}$. Значение молярной массы соединения B можно также получить на основе закона Рауля: $\Delta T_{\text{кип}} = E c_m$, где $\Delta T_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения; E — эбулиоскопическая постоянная, c_m — моляльность раствора.

$$c_m(B) = \frac{0,0202 \text{ град}}{2,02 (\text{град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг})} = 0,01 \text{ моль/кг},$$

$$c_m(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot 1000 \text{ г}},$$

$$\text{отсюда } M(B) = \frac{8,775 \text{ г}}{0,01 \text{ моль/кг} \cdot 1000 \text{ г}} = 877,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 877,5 \text{ г/моль}.$$

Полученное значение молярной массы соответствует истинной формуле соединения B .

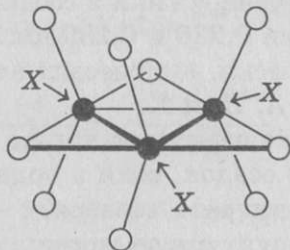
$$\frac{M(B)}{M(\text{ReCl}_3)} = \frac{877,5}{292} \approx 3.$$

Следовательно, истинная формула B : Re_3Cl_9 .

2) При $P = 1 \text{ атм}$ $2\text{Re}_3\text{Cl}_9 = 6\text{Re} + 9\text{Cl}_2$.

3) Вещества не прореагируют, осадок не образуется.

4) Схема строения изолированной частицы Re_3X_9 . (Дополнительные лиганды присоединяются в положения, обозначенные символом X.)



339. (Харьков-98, 1.1.3, 3.1.1)

При пропускании диоксида серы через концентрированную азотную кислоту получили кристаллическое вещество *A*. Взаимодействие вещества *A* с хлоридом натрия приводит к образованию газа *B* (при н. у.), массовые доли азота и кислорода в котором равны соответственно 21,37 % и 24,43 %. Нагревание вещества *B* приводит к образованию газов *B* и *Г*, причем *Г* — простое вещество. При взаимодействии вещества *B* массой 1,31 г с избытком бензольного раствора перхлората серебра (I) получили хлорид серебра массой 2,87 г и кристаллическое вещество *Д*, содержащее те же элементы, что и вещество *B*.

- 1) Расшифруйте вещества *A*, *B*, *В*, *Г*, *Д*.
- 2) Составьте уравнения соответствующих химических реакций.
- 3) На основе метода молекулярных орбиталей определите порядок связи в молекуле *В*, а также в катионе, входящем в состав соединения *Д*.

Решение

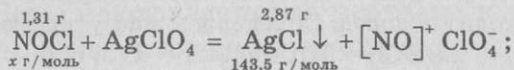
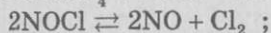
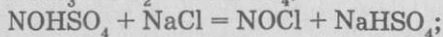
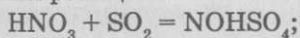
1) Перхлорат серебра AgClO_4 составляют три элемента: серебро, хлор и кислород. Поскольку в вещество *Д* входят те же элементы, что и в вещество *B*, то кроме указанных в условии задачи азота и кислорода третьим элементом может быть хлор. Тогда формула вещества *B*: $\text{N}_a\text{Cl}_b\text{O}_c$.

$$a : b : c = \frac{21,37}{14} : \frac{54,2}{35,5} : \frac{24,43}{16} = 1 : 1 : 1.$$

Следовательно, формула вещества *B*: NOCl .

Тогда вещество *A* — NOHSO_4 , *B* — NO , *Г* — Cl_2 , а *Д* — $[\text{NO}]^+ \text{ClO}_4^-$.

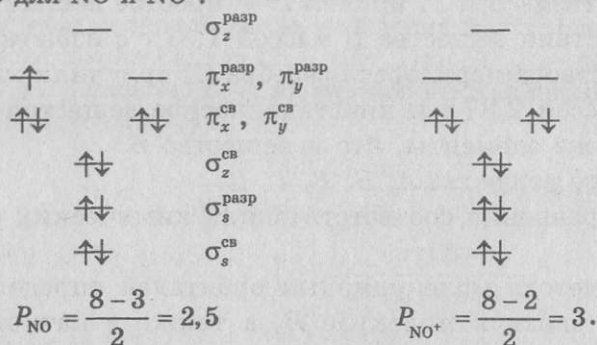
2) Уравнения реакций:



Справедливость выводов можно подтвердить расчетом молярной массы вещества B :

$$\frac{1,31}{x} = \frac{2,87}{143,5}. \text{ Отсюда } x = 65,5 \text{ г/моль (NOCl).}$$

3) Порядок связи в методе молекулярных орбиталей равен $p = (m - n)/2$, где m — число электронов на связывающих МО, n — число электронов на разрыхляющих МО. Для того чтобы определить m и n , следует построить энергетические диаграммы МО для NO и NO^+ .



340. (Одесса-92, 1.1.3, 1.1.4)

Соединение X, образованное тремя элементами, массой 10,8 г, осторожно обработали газообразным хлором. При этом образовались смесь двух хлоридов массой 50 г и хлороводород, из которого можно получить 400 г соляной кислоты с массовой долей хлороводорода 10,4 %. Известно, что массовая доля одного из элементов, входящего в соединение X, равна 18,4 %, а массовая доля этого же элемента, входящего в соответствующий хлорид, — 16,5 %.

- 1) Определите формулу соединения X.
- 2) Составьте уравнение соответствующей реакции.

Решение

1) Поскольку в реакции образовался хлороводород, в состав соединения входит водород. Определяем массу водорода:

$$m(\text{HCl}) = 0,104 \cdot 400 \text{ г} = 41,6 \text{ г},$$

$$m(\text{H}) = \frac{41,6 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} \cdot 1 \text{ г/моль} = 1,14 \text{ г}.$$

Пусть ACl_n — формула хлорида, содержащего 16,5 % элемента А, тогда атомную массу x этого элемента можно определить из алгебраического выражения для массовой доли:

$$0,165 = \frac{x}{x + 35,5n}, \quad x = 6,99n.$$

Если $n = 1$, $x = 6,99 \text{ г/моль}$ (литий), формула первого хлорида: LiCl . Масса лития $m(\text{Li}) = 0,184 \cdot 10,8 \text{ г} = 1,99 \text{ г}$. Тогда масса третьего элемента В

$$m(\text{B}) = m(\text{X}) - m(\text{Li}) - m(\text{H}) = 50 - 1,99 - 1,14 = 7,76 \text{ г}.$$

Масса хлорида лития

$$m(\text{LiCl}) = \frac{1,99 \text{ г}}{7 \text{ г/моль}} \cdot 42,5 \text{ г/моль} = 12,08 \text{ г}.$$

Масса хлорида третьего элемента BCl_m
 $m(\text{BCl}_m) = 50 - 12,08 = 37,92 \text{ г}.$

Атомную массу y элемента В можно определить из алгебраического выражения:

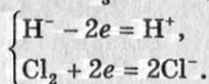
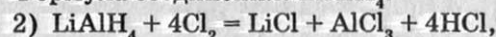
$$\frac{y}{y + 35,5m} = \frac{7,67}{37,92}, \quad y = 9m.$$

Если $m = 3$, $y = 27 \text{ г/моль}$ (алюминий).

Определяем формулу соединения $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{H}_c$:

$$a : b : c = \frac{1,99}{7} : \frac{7,67}{27} : \frac{1,14}{1} = 0,284 : 0,284 : 1,14 = 1 : 1 : 4.$$

Формула соединения: LiAlH_4 .



341. (Львов-96, 1.1.3, 2.1.2, 2.1.4)

В сосуд объемом 11,20 л при н. у. поместили 2,700 г бурой жидкости А, запаяли его и нагрели до 32°C . Давление выросло до 1,139 атм и осталось 2,400 г жидкого брома. Через некоторое время давление в сосуде упало до 1,136 атм, некоторое время не изменялось, а затем сно-

ва начало уменьшаться. В процессах уменьшения давления масса жидкого брома не изменялась.

Справочные данные: состав воздуха в объемных долях: 20 % O_2 и 80 % N_2 .

- 1) Установите формулу А.
- 2) Изобразите пространственное строение А.
- 3) Объясните причину «падения» давления в сосуде через некоторое время и рассчитайте K_p протекающей реакции.
- 4) Объясните причину последующего уменьшения давления.
- 5) Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Решение

1) Определим количества вещества воздуха и кислорода в сосуде при н. у.:

$$n(\text{возд}) = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4} \text{ л/моль} = 0,50 \text{ моль}; n(O_2) = 0,20 \cdot 0,5 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль}; n(N_2) = 0,4 \text{ моль}.$$

Определим количество газообразного вещества в сосуде после нагревания:

$$n(\text{газ}) = \frac{PV}{RT} = \frac{1,139 \text{ атм} \cdot 11,2 \text{ л}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 305 \text{ К}} = 0,51 \text{ моль}.$$

Следовательно, при нагревании произошла реакция и образовался новый газообразный продукт, количество вещества и масса которого равны соответственно:

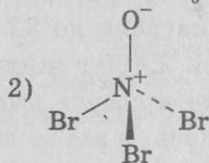
$$n(\text{продукт}) = 0,51 - 0,50 = 0,01 \text{ моль};$$

$$m(\text{продукт}) = 2,7 - 2,4 = 0,3 \text{ г}.$$

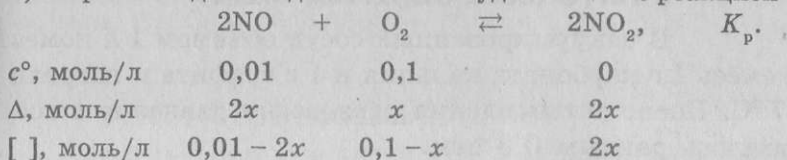
Тогда можно рассчитать молярную массу продукта:

$$M(\text{продукт}) = \frac{0,3 \text{ г}}{0,01 \text{ моль}} = 30 \text{ г/моль}.$$

Такую молярную массу имеет NO. Количество вещества атомов брома в жидком бромe равно $2,4 \text{ г}/80 \text{ г/моль} = 0,03 \text{ моль}$. Следовательно, в веществе А на 0,01 моль NO приходится 0,03 моль Br. Формула А: $NOBr_3$.



3) Первое «падение» давления в сосуде связано с реакцией



Общее количество газообразных веществ n_2 после реакции можно рассчитать из соотношения $\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1}{P_2}$, где $n_1 = 0,51$ моль — общее количество газообразных веществ до реакции; P_1 и P_2 — давление в сосуде соответственно до и после реакции.

$$n_2 = \frac{0,51 \text{ моль} \cdot 1,136 \text{ атм}}{1,139 \text{ атм}} = 0,5087 \text{ моль}.$$

С другой стороны, общее количество газообразных веществ после реакции можно получить, если просуммировать их равновесные концентрации:

$$[\text{NO}] + [\text{O}_2] + [\text{NO}_2] + [\text{N}_2] = 0,5987 \text{ моль}.$$

$$0,01 - 2x + 0,1 - x + 2x + 0,4 = 0,5087. \text{ Отсюда } x = 0,0013 \text{ моль}.$$

Рассчитаем константу реакции K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{NO}}^2 \cdot \chi_{\text{O}_2}},$$

где P — парциальные давления, а χ — молярные доли газообразных компонентов.

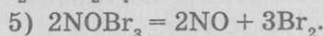
$$\chi_{\text{NO}} = \frac{0,01 - 2 \cdot 0,0013}{0,5087} = \frac{7,4 \cdot 10^{-3}}{0,5087};$$

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{0,1 - 0,0013}{0,5087} = \frac{9,87 \cdot 10^{-2}}{0,5087};$$

$$\chi_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 0,0013}{0,5087} = \frac{2,6 \cdot 10^{-3}}{0,5087}.$$

$$\text{Следовательно, } K_p = \frac{(2,6 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,5087}{(7,4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 9,87 \cdot 10^{-2}} = 0,64.$$

4) Последующее уменьшение давления связано с реакцией $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.



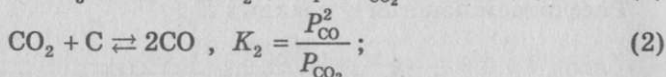
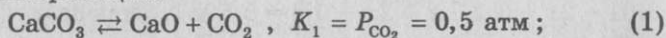
342. (Одесса-92, 1.1.3, 2.1.4)

В вакуумированный сосуд объемом 1 л поместили смесь 1 г карбоната кальция и 1 г графита и нагрели до 727 °С. После установления равновесия давление в сосуде оказалось равным 0,8 атм.

- 1) Вычислите парциальные давления компонентов в равновесной газовой смеси.
- 2) Рассчитайте константу равновесия реакции образования монооксида углерода из диоксида, если константа равновесия реакции разложения карбоната кальция равна 0,5 атм.
- 3) Определите массу непрореагировавшей смеси.
- 4) Рассчитайте состав (в массовых процентах) твердого остатка в сосуде после установления равновесия.

Решение

- 1) Уравнения реакций:



$$P_{\text{CO}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{CO}_2} = 0,8 - 0,5 = 0,3 \text{ атм}.$$

$$2) \quad K_2 = \frac{(0,3)^2}{0,5} = 0,18.$$

$$3) \quad n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{0,5 \text{ атм} \cdot 1 \text{ л}}{0,08205 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 1000 \text{ К}} =$$

$$= 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{CO}) = \frac{0,3 \text{ атм} \cdot 1 \text{ л}}{0,08205 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 1000 \text{ К}} = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции (1) следует, что $n(\text{CO}_2) = n(\text{CaO}) = n(\text{CaCO}_3) =$

$$= 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \text{ а из уравнения реакции (2) — } n(\text{C}) = \frac{n(\text{CO})}{2} =$$

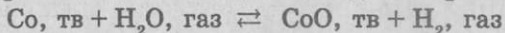
$$= 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Прореагировало 0,610 г CaCO_3 , осталось $1,000 - 0,610 = 0,390$ г CaCO_3 . Образовалось 0,342 г CaO . Прореагировало 0,022 г C , осталось $1,000 - 0,022 = 0,978$ г C .

4) Общая масса остатка $0,390 + 0,342 + 0,978 = 1,710$ г. Массовые доли: CaCO_3 — 23 %; CaO — 20 % и C — 57 %.

343. (Тернополь-90, 2.1.4)

При 1000 К и 101,3 кПа для первой реакции



равновесное парциальное давление водорода равно 65,20 кПа.

При этой же температуре для второй реакции



равновесное парциальное давление кислорода равно $4,210 \times 10^{-13}$ кПа.

- 1) Рассчитайте константу равновесия для первой и второй реакций.
- 2) Рассчитайте константу равновесия третьей реакции:

$$2\text{H}_2, \text{ газ} + \text{O}_2, \text{ газ} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O, газ}.$$
- 3) Определите степень термической диссоциации водяного пара при общем давлении 101,3 кПа.

Решение

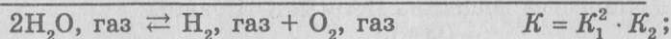
$$1) K_1 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}} = 101,3 \text{ кПа} - 65,20 \text{ кПа} = 36,10 \text{ кПа}$;

$$K_1 = \frac{65,20}{36,10} = 1,806;$$

$$K_2 = P_{\text{O}_2} = 4,210 \cdot 10^{-13} \text{ кПа}.$$

$$2) + 2 \left| \begin{array}{l} \text{Co, тв} + \text{H}_2\text{O, газ} \rightleftharpoons \text{CoO, тв} + \text{H}_2, \text{ газ}, K_1 \\ 2\text{CoO, тв} \rightleftharpoons 2\text{Co, тв} + \text{O}_2, \text{ газ}, K_2 \end{array} \right|$$

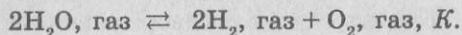


$$2\text{H}_2, \text{ газ} + \text{O}_2, \text{ газ} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O, газ}, K_3 = K^{-1} = \frac{1}{K_1^2 \cdot K_2}.$$

$$K = 1,806^2 \cdot 4,210 \cdot 10^{-13} \text{ кПа} = 1,373 \cdot 10^{-12} \text{ кПа}.$$

$$K_3 = \frac{1}{K} = 7,283 \cdot 10^{11} \text{ кПа}^{-1}.$$

- 3) При равновесии в системе



Пусть парциальное давление кислорода — P , водорода — $2P$, водяного пара — $(101,3 - 3P)$ (в кПа). Тогда выражение для константы термической диссоциации имеет вид:

$$K = \frac{(2P)^2 \cdot P}{(101,3 - 3P)^2}.$$

Если $P \ll 101,3$ кПа,

$$K = \frac{4P^3}{101,3^2} \text{ или } K = \frac{4P^3}{101,3^2} = 1,373 \cdot 10^{-12}.$$

Отсюда $P = 1,521 \cdot 10^{-3}$ кПа.

Равновесное давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 101,3 - 3 \cdot 1,521 \cdot 10^{-3} \approx \approx 101,3$ кПа, а изменение давления $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1,521 \cdot 10^{-3} = = 3,042 \cdot 10^{-3}$ кПа. Тогда степень термической диссоциации $\alpha = \frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \% = 3 \cdot 10^{-3} \%$.

344. (Донецк-93, 1.1.4, 2.1.4)

Навеску одноосновной кислоты НА массой 1,3717 г растворили в воде и получили 50 мл раствора. На титрование этого раствора пошло 35,23 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2211 моль/л.

- 1) Рассчитайте молярную массу кислоты.
- 2) Рассчитайте константу диссоциации кислоты, если после добавления 20,00 мл раствора щелочи $\text{pH} = 4,23$.
- 3) Рассчитайте pH раствора в точке эквивалентности.

Решение



Количества вещества НА и NaOH равны:

$$\frac{m(\text{HA})}{M(\text{HA})} = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}),$$

$$\frac{1,3717 \text{ г}}{M(\text{HA}) \text{ г/моль}} = 35,23 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot 0,2211 \text{ моль/л},$$

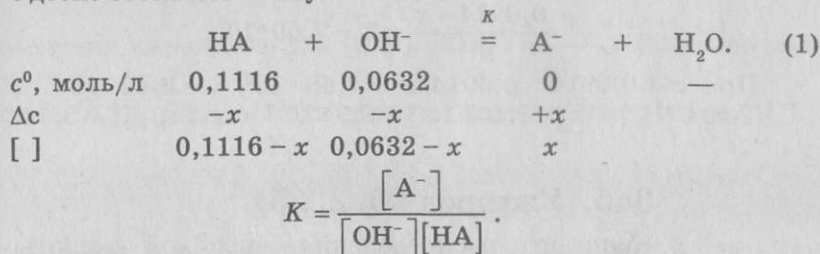
$$M(\text{HA}) = 176 \text{ г/моль}.$$

2) После добавления 20,00 мл раствора NaOH общий объем раствора равен 70,00 мл. Если предположить, что НА и NaOH не реагировали, их концентрации в растворе равнялись:

$$c^0(\text{HA}) = \frac{1,3747 \text{ г/176 (г} \cdot \text{моль}^{-1})}{0,07 \text{ л}} = 0,1116 \text{ моль/л,}$$

$$c^0(\text{NaOH}) = \frac{20,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 22,11 \text{ моль/л}}{0,07 \text{ л}} = 0,0632 \text{ моль/л.}$$

Удобно составить схему:



Найти равновесные концентрации реагентов легко, используя величину pH раствора:

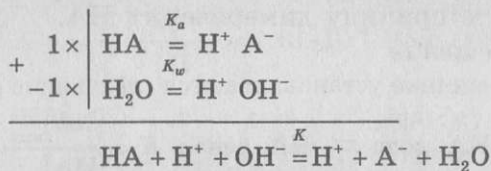
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}, \text{ где } K_w \text{ — ионное произведение воды, } 10^{-14}.$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-4,23} = 10^{-9,77} = 1,698 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } 0,0632 - x = 1,7 \cdot 10^{-10}, \text{ откуда } x = 0,0632, [\text{A}^-] = 0,0632 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{HA}] = 0,1116 - 0,0632 = 0,0484 \text{ моль/л,}$$

$$K = \frac{0,0632}{1,698 \cdot 10^{-10} \cdot 0,484} = 7,69 \cdot 10^9; \lg K = 9,89.$$

Уравнение реакции (1) получается как комбинация двух уравнений:



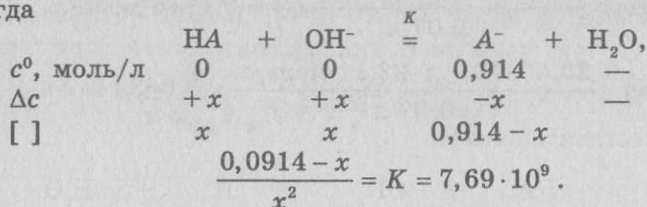
Следовательно,

$$\begin{aligned}
 \lg K &= \lg K_a - \lg K_w, \\
 9,89 &= \lg K_a + 14, \\
 \lg K_a &= -4,11.
 \end{aligned}$$

3) В точке эквивалентности объем раствора равен 85,23 мл, концентрации

$$c^0(\text{OH}^-) = c^0(\text{HA}) = \frac{1,3717 \text{ г/176 (г} \cdot \text{моль}^{-1})}{0,08523 \text{ л}} = 0,0914 \text{ моль/л.}$$

При расчетах удобно принять, что реакция (1) прошла до конца. Тогда



При $x \ll 0,0914$ $0,0914/x^2 = 7,69 \cdot 10^9$; $x = 3,45 \cdot 10^{-6}$.

Тогда $[H^+] = K_w / 3,45 \cdot 10^{-6} = 2,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л, pH = 8,54.

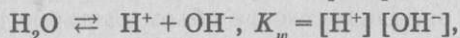
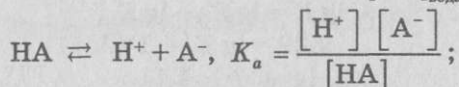
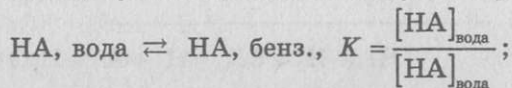
345. (Ужгород-99, 2.1.5)

Константа распределения бензойной кислоты HA между водой и бензолом при 10 °C $K = [HA]_{\text{вода}}/[HA]_{\text{бенз.}} = 0,700$, константа диссоциации HA $K_a = 6,20 \cdot 10^{-5}$. В бензоле HA частично димеризована. В состоянии равновесия в 200 мл водного слоя содержится 0,0429 г HA, а в 200 мл бензольного — 0,145 г HA.

- 1) Выведите полную формулу для расчета $[H^+]$ в водном слое.
- 2) Вычислите концентрацию всех частиц и pH в водном слое.
- 3) Рассчитайте концентрацию молекул и константу димеризации (K_d) в бензольном слое.
- 4) Укажите изменение всех форм HA при повышении pH.
- 5) Объясните причину димеризации HA.

Решение

В системе устанавливаются следующие равновесия:



причем $[A^-] + [OH^-] = [H^+]$. Получим выражение для $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}, [HA] = c_b^0 - [A^-], \text{ где } c_b^0 \text{ — начальная концентрация}$$

кислоты в водном растворе. Следовательно, $[A^-] = \frac{K_a (c_b^0 - [A^-])}{[H^+]}$ или

$$[H^+] \cdot [A^-] = K_a c_b^0 - K_a [A^-], \text{ отсюда } [A^-] = \frac{K_a c_b^0}{K_a + [H^+]}$$

Получим выражение для $[OH^-]$: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$. Составим выражение $[A^-] + [OH^-] = [H^+]$ и получим формулу для расчета $[H^+]$:

$$\frac{K_a c_b^0}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} = [H^+]$$

$$\text{или } [H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a c_b^0 + K_w) [H^+] - K_w K_a = 0.$$

$$\left. \begin{aligned} 2) \quad c_b^0 &= \frac{0,0429 \text{ г}}{0,2 \text{ л} \cdot 122 \text{ г/моль}} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \\ c_b^0 &= \frac{0,145 \text{ г}}{0,2 \text{ л} \cdot 122 \text{ г/моль}} = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \end{aligned} \right\} \text{начальные}$$

концентрации НА соответственно в воде и бензоле.

Поскольку слагаемые, содержащие K_w , малы, ими можно пренебречь, тогда формула для расчета $[H^+]$ имеет вид:

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a c_b^0 = 0.$$

$[H^+]^2 + 6,2 \cdot 10^{-5} [H^+] - 1,09 \cdot 10^{-7} = 0$. Решая это уравнение, получаем:

$$[H^+] = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \text{ pH} = 3,52;$$

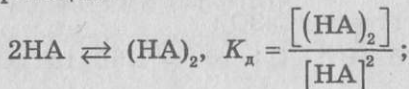
$$[A^-] = \frac{K_a c_b^0}{K_a + [H^+]} = 3,01 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[HA] = c_b^0 - [A^-] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 3,33 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

$$3) [HA]_{\text{бенз.}} = \frac{[HA]_{\text{вода}}}{K} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3}}{0,700} = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Процесс димеризации:

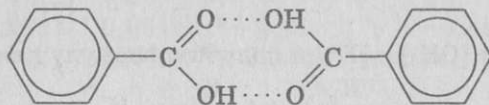


$$[(\text{HA})_2]_{\text{бенз.}} = \frac{c_0^0 - [\text{HA}]_{\text{бенз.}}}{2} = 1,93 \cdot 10^{-3};$$

$$K_d = \frac{1,93 \cdot 10^{-3}}{(2,09 \cdot 10^{-3})^2} = 442.$$

4) $[\text{A}^-]_{\text{вода}}$ — увеличивается; $[\text{HA}]_{\text{бенз.}}$ и $[(\text{HA})_2]_{\text{бенз.}}$ — уменьшаются.

5) Димеризация НА происходит за счет образования водородных связей:



346. (Чернигов-94, 2.1.5, 3.1.3)

Удельная электропроводность насыщенного раствора сульфата кальция при 25 °С равняется $1,70 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а удельная электропроводность дистиллированной воды, использованной для приготовления раствора, при той же температуре составит $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

- 1) Определите эквивалентную электропроводность сульфата кальция.
- 2) Рассчитайте растворимость сульфата кальция, произведение его растворимости и жесткость воды.
- 3) Определите массу карбоната натрия, которую следует добавить к 1 л насыщенного раствора сульфата кальция, чтобы уменьшить жесткость воды в 4 раза.

Справочные данные: эквивалентные электропроводности ионов (λ^0) при 25 °С, $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$\text{Ca}^{2+} — 59,5;$$

$$\text{SO}_4^{2-} — 80,0.$$

Решение

1) Эквивалентная электропроводность CaSO_4 :

$$\lambda(\text{CaSO}_4) = \lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 139,5 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2) Удельная электропроводность насыщенного раствора, обусловленная присутствием CaSO_4 :

$$\kappa_{\text{CaSO}_4} = 1,70 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-5} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Поскольку $\alpha = c \cdot \frac{\lambda}{1000}$, где c — молярная концентрация эквивалентов электролита,

$$c_{\text{CaSO}_4} = \frac{\alpha_{\text{CaSO}_4}}{\lambda(\text{CaSO}_4)} \cdot 1000 = \frac{1,69 \cdot 10^{-3}}{139,5} \cdot 1000 = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ моль экви-}$$

валентов/л (жесткость воды).

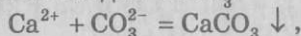
Молярная концентрация CaSO_4 (растворимость CaSO_4) вдвое меньше, чем c_{CaSO_4} :

$$S_{\text{CaSO}_4} = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

произведение растворимости:

$$K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = S^2(\text{CaSO}_4) = 3,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.$$

3) Уменьшение жесткости воды при добавлении Na_2CO_3 связано с образованием осадка CaCO_3 :



растворимость которого принимаем равной нулю. Количество вещества Na_2CO_3 , которое следует добавить к раствору,

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{3}{4} \cdot S_{\text{CaSO}_4} \cdot V_{\text{раствор}} =$$

$$= \frac{3}{4} \cdot 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Масса Na_2CO_3 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \times 106 \text{ г/моль} = 0,48 \text{ г}.$

347. (Херсон-88, 1.1.3, 4.1)

Некоторая органическая жидкость А по данным элементного анализа содержит кислород, 25,4 % углерода, 37,6 % хлора и 3,1 % водорода. Она перегоняется без разложения и имеет вблизи точки кипения плотность паров по воздуху 6,5. Жидкость А растворима в воде, реагирует с гидроксидом меди, оксидом серебра, раствором йодида натрия в ацетоне. Со 189 мг А может прореагировать 464 мг оксида серебра.

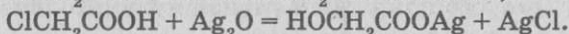
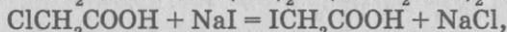
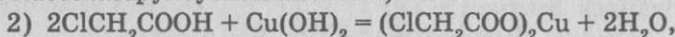
- 1) Определите строение вещества А.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Предложите способ его синтеза из более доступных соединений.

Решение

1) Соотношение атомов в А находим по данным элементного анализа:

$$\text{C}:\text{Cl}:\text{H}:\text{O} = \frac{25,4}{12} : \frac{37,6}{35,5} : \frac{3,1}{1} : \frac{33,9}{16} = 2:1:3:2.$$

Простейшей формуле $\text{A } \text{C}_2\text{ClH}_3\text{O}_2$ соответствуют: хлоруксусная кислота ClCH_2COOH , хлорангидрид оксиуксусной кислоты HOCH_2COCl , хлорметилформиат HCOOCH_2Cl , метилхлорформиат $\text{H}_3\text{COCOSCl}$. Все эти вещества способны реагировать с гидроксидом меди, оксидом серебра, йодидом натрия. Однако только хлоруксусная кислота в парах димеризована (молярная масса $M = 29 \text{ г/моль} \cdot 6,5 = 189 \text{ г/моль}$ соответствует удвоенной молярной массе хлоруксусной кислоты).

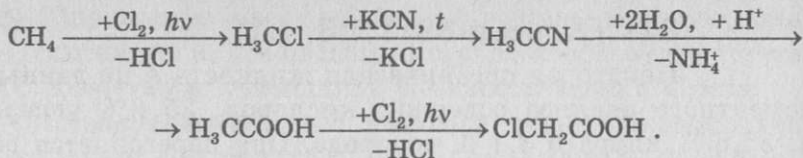


Стехиометрия последнего уравнения следует из стехиометрического соотношения:

$$\frac{m(\text{ClCH}_2\text{COOH})}{M(\text{ClCH}_2\text{COOH})} = \frac{m(\text{Ag}_2\text{O})}{M(\text{Ag}_2\text{O})},$$

$$\frac{0,189 \text{ г}}{94,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{0,464 \text{ г}}{232 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}.$$

3) Один из возможных способов синтеза:

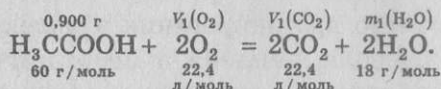
**348. (Херсон-88, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)**

В избытке кислорода сожгли 1,00 г раствора неизвестного вещества в ледяной уксусной кислоте (массовая доля растворенного вещества 10 %). При этом израсходовали 672 мл кислорода (н. у.). При этом образовались только вода (0,569 г) и углекислый газ (объем 708 мл при н. у.).

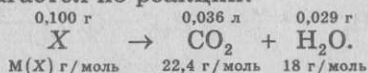
- 1) Раствор какого вещества сожгли?
- 2) С какими из перечисленных ниже веществ оно способно реагировать: КОН, HI, 2-бутен? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение

1) Раствор содержит 0,900 г H_3CCOOH и 0,100 г неизвестного вещества.



При сжигании $0,900 \text{ г} / 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,015 \text{ моль}$ H_3CCOOH выделится $V_1 = 2 \cdot 0,015 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,672 \text{ л (н. у.)}$ CO_2 и $m_1 = 2 \cdot 0,015 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,540 \text{ г}$ H_2O . При этом расход кислорода $V_1(\text{O}_2) = V_1(\text{CO}_2) = 0,672 \text{ л (н. у.)}$. Следовательно, весь кислород израсходован на сжигание уксусной кислоты, а неизвестное вещество (X) разлагается по реакции:



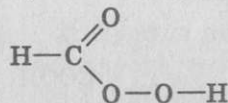
Рассчитаем количества вещества элементов в X:

$$n(\text{C}) = 0,036 \text{ л} / 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

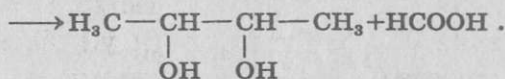
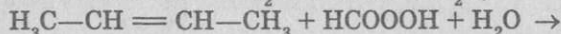
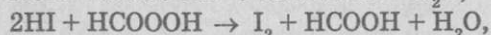
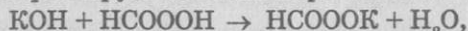
$$n(\text{H}) = 2 \cdot 0,029 \text{ г} / 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{O}) = 2 \cdot n(\text{C}) + 0,5n(\text{H}) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Соотношение атомов в X: $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 3$. Следовательно, простейшая формула X: H_2CO_3 . Однако вещество X не может быть угольной кислотой, т. к. из-за неустойчивости молекулы H_2CO_3 приготовить раствор угольной кислоты с массовой долей 10 % невозможно. Подобрать сколько-нибудь разумную структуру $(\text{H}_2\text{CO}_3)_k$ при $k > 1$ не удастся. Следовательно, X — надмуравьиная кислота

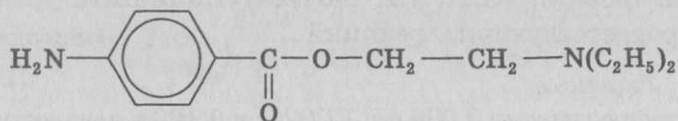


2) HCOOH реагирует со всеми перечисленными веществами:



349. (Ужгород-89, 4.1)

Анестезирующее вещество новокаин

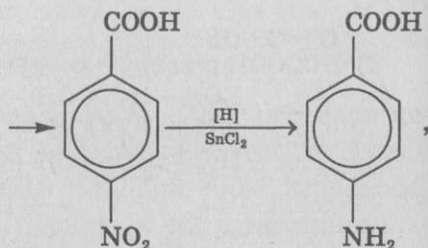
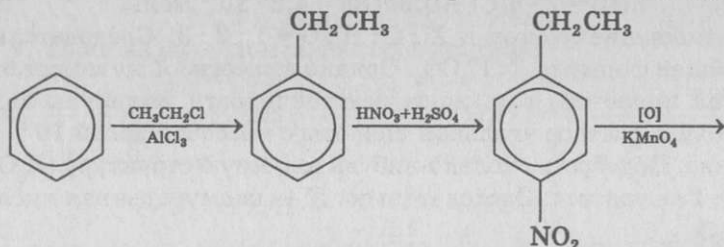
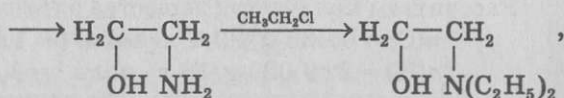
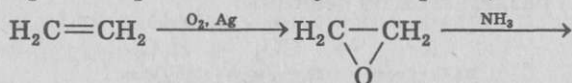
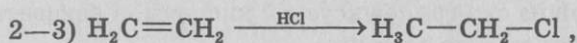


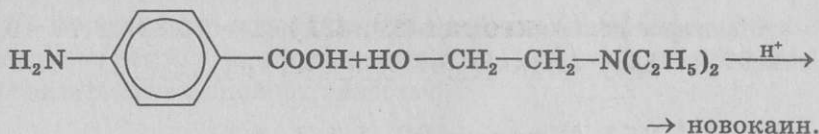
используется в медицинской практике в виде гидрохлорида.

- 1) Определите место протонирования в молекуле новокаина.
- 2) Исходя из бензола, этилена и неорганических реагентов, наиболее коротким путем получите новокаин.
- 3) Напишите все химические реакции.

Решение

1) Место протонирования — третичная аминогруппа.





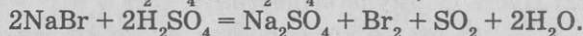
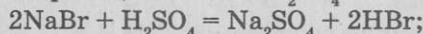
350. (Харьков-98, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

Газовую смесь, полученную при взаимодействии бромида натрия с концентрированной H_2SO_4 , пропустили через раствор 10,21 г стирола в инертном растворителе. В результате получили 18,73 г продуктов реакции.

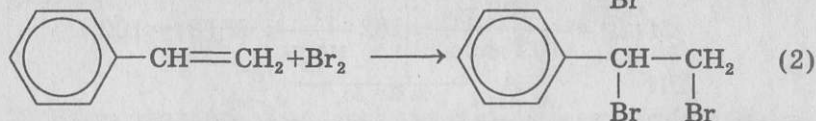
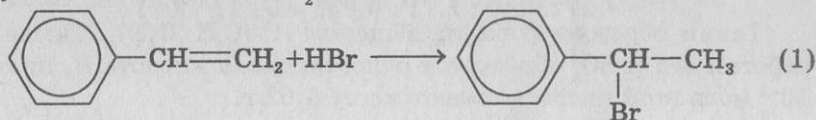
- 1) Каков состав газовой смеси?
- 2) Рассчитайте массовые доли продуктов реакции, если выход по стиролу количественный.

Решение

- 1) Уравнения реакций NaBr с H_2SO_4 :



В газовой фазе — HBr , SO_2 , пары Br_2 . В реакцию со стиролом вступают только HBr и Br_2 :



- 2) Пусть в смеси x моль продукта (1) и y моль продукта (2). Массы продуктов в смеси будут равны $185x$ и $264y$ соответственно.

$$m(1) = x \text{ моль} \cdot 185 \text{ г/моль};$$

$$m(2) = y \text{ моль} \cdot 264 \text{ г/моль}.$$

По условию общая масса продуктов $185x + 264y = 18,73$. С другой стороны, суммарное количество вещества продуктов (1) и (2) равно количеству вещества стирола: $x + y = n(\text{стирола}) = 10,21 \text{ г} / (104 \text{ г/моль}) = 0,098 \text{ моль}$.

Решая систему уравнений, получаем для продукта (1)

$$x = 0,091 \text{ моль}; m(1) = 0,091 \cdot 185 = 16,83 \text{ г}.$$

Массовые доли продуктов (1) и (2): $\omega(1) = 16,83/18,73 = 0,90$, или 90 %; $\omega(2) = 1 - \omega(1) = 0,10$, или 10 %.

351. (Донецк-93, 1.1.3, 4.1)

Вещество А имеет следующий химический состав: углерод — 51,28 %, водород — 9,40 %, азот — 11,97 %, обладает оптической активностью. Оно реагирует с азотистой кислотой, образуя продукт В, растворимый в растворе гидроксида натрия. При обработке 85 % раствором серной кислоты А превращается в одноосновную кислоту В, на нейтрализацию 1,02 г которой затрачивается 10 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л.

- 1) Определить строение соединений А—В.
- 2) Написать уравнения всех упомянутых реакций.
- 3) Будет ли соединение В обладать оптической активностью?

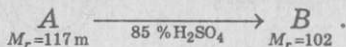
Решение

1—2) Пусть формула вещества А: $C_xH_yO_zN_n$.

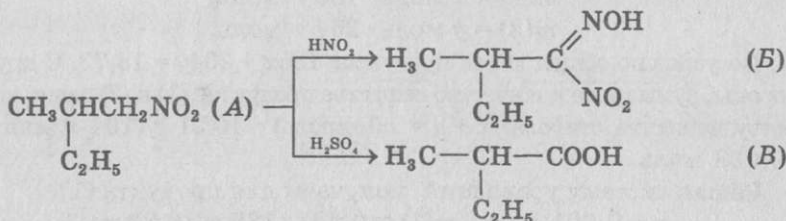
$$x : y : z : n = \frac{51,28}{12} : \frac{9,40}{1} : \frac{100 - 51,28 - 9,40 - 11,97}{16} : \frac{11,97}{14} = \\ = 4,27 : 9,40 : 1,71 : 0,855 = 5 : 11 : 2 : 1.$$

Таким образом, формула вещества А: $(C_5H_{11}O_2N)_m$. После обработки его H_2SO_4 образуется одноосновная кислота В, причем 10^{-2} моль этой кислоты имеют массу 1,02 г.

$$M(B) = \frac{1,02 \text{ г}}{10^{-2} \text{ моль}} = 102 \frac{\text{г}}{\text{моль}}; M_r(B) = 102.$$



Для $m = 1$ $M_r(A) = 117$ и А — $C_5H_{11}O_2N$. По реакции с азотистой кислотой определяем, что соединение А — первичное нитросоединение:



3) Так как при превращении А в В асимметрический атом углерода не затрагивается, то соединение В, так же как и А, должно обладать оптической активностью.

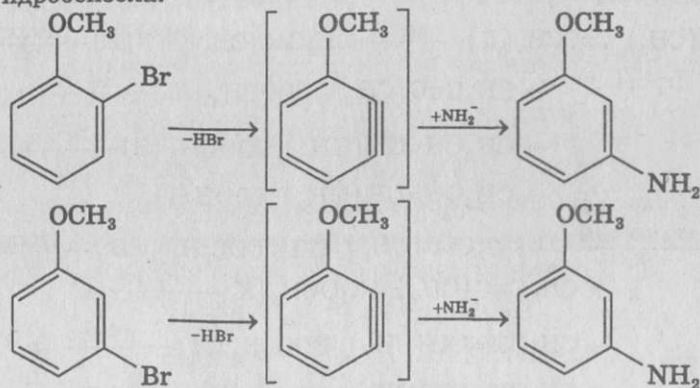
352. (Тернополь-89, 4.1)

При действии на 2-броманизол амида натрия образуется 3-метоксианилин. Этот же продукт образуется в аналогичных условиях и из 3-броманизола.

- 1) Предложите механизм наблюдаемых реакций.
- 2) Почему в указанных условиях не образуются броманилины?

Решение

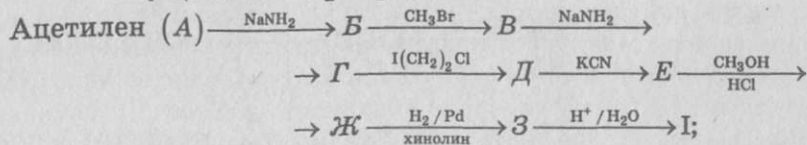
1) Механизм реакций включает промежуточное образование дегидробензола:

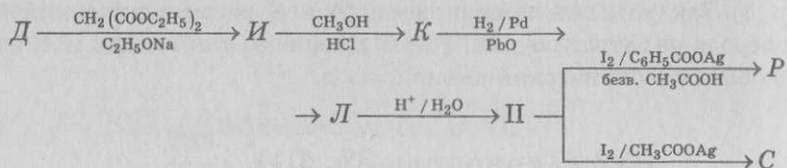


2) Нуклеофильное замещение брома происходит легче, чем нуклеофильное замещение метоксигруппы.

353. (Харьков-98, 3.1.1, 4.1)

Осуществите превращения:

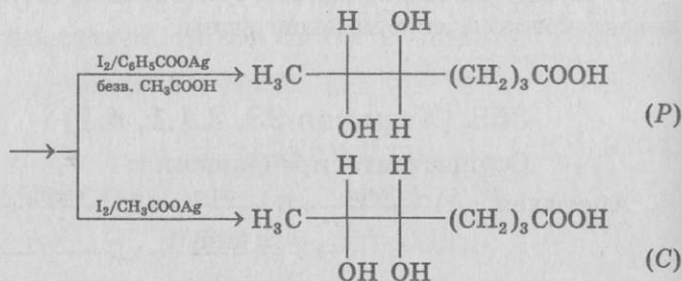
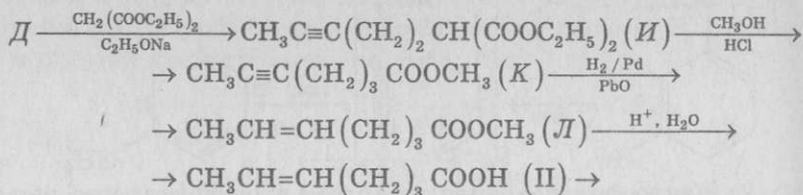
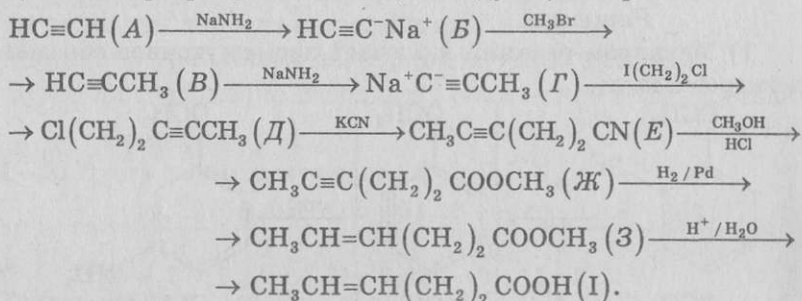




- 1) Установите формулы А—С, если окислительный озонлиз I дает кислоты М и Н (в спектре ПМР — два синглета), а II — кислоты М и П (в спектре ПМР — синглет, триплет, квинтет). Напишите уравнения реакций.
- 2) Сравните кислотные свойства М, Н и П.

Решение

1) Схема превращений выглядит следующим образом:



М — CH₃COOH, Н — HOOC(CH₂)₂COOH.

2) Наибольшей кислотностью обладает соединение *H*, наименьшей — соединение *M* (повышающий кислотность отрицательный индуктивный эффект карбоксильной группы затухает с увеличением длины углеводородной цепи).

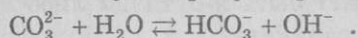
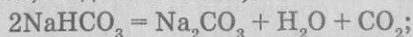
354. (Запорожье-97, 4.1)

Для лечения в домашних условиях часто используют жидкость для полоскания, которую готовят следующим образом: небольшое количество питьевой соды заливают горячей водой и прибавляют несколько капель спиртового раствора йода.

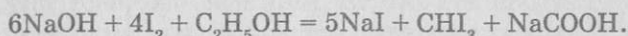
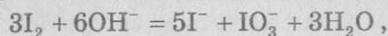
- 1) Опишите внешние признаки протекающих реакций, запишите уравнения реакций.
- 2) Предложите механизм реакций.

Решение

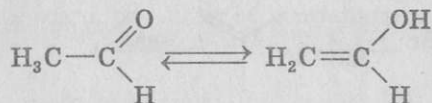
1) В горячей воде питьевая сода частично разлагается (гидролиз усиливается, выделяется газ):



Среда становится более щелочной. Йод в щелочной среде проявляет свойства слабого окислителя. Восстановителем является спирт. В ходе реакции раствор обесцвечивается.

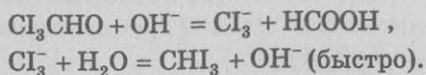


Появляется слабый запах йодоформа.



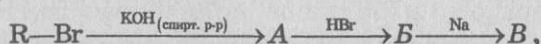
Реакция образования йодоформа связана с кето-енольной таутомерией карбонильных соединений. Галогенирование осуществляется по механизму «присоединение-отщепление»: сначала молекула I_2 присоединяется по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, затем отщепляется молекула HI с образованием двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Щелочная среда сдвигает все равновесные стадии в сторону образования продук-

тов. Затем трийодуксусный альдегид вступает в реакцию S_N2 -замещения:



355. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

Определите структурные формулы зашифрованных в следующей схеме веществ:

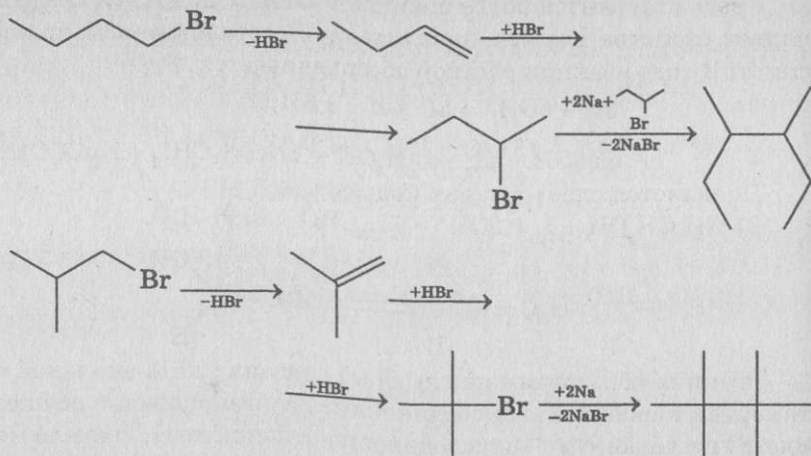


где R — первичный алифатический радикал. Выходы продуктов составляют: A — 92 %, B — 65 %, B — 94 % от теоретического. Продукта B получено 39,9 г, что составляет 0,35 моль. Рассчитайте массу исходного бромалкила.

Решение

Молярная масса продукта B, представляющего собой алкан, $M(\text{B}) = 39,9 \text{ г} / 0,35 \text{ моль} = 114 \text{ г/моль}$.

Формула B: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, поэтому $n = 4$, а радикал R содержит 4 атома углерода и может быть *n*-бутилом либо изобутилом (по условию это первичный радикал).



Второй вариант не подходит вследствие высокого выхода продукта в реакции Вюрца, что невозможно для третичного радикала вследствие пространственных затруднений.

Рассчитаем массу соединения А:

$$n(\text{B}) = 0,35 \text{ моль} \cdot \frac{2}{0,94} = 0,745 \text{ моль},$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = \frac{0,745 \text{ моль}}{\frac{0,65}{0,92}} = 1,25 \text{ моль},$$

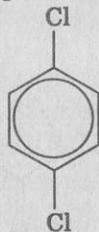
$$m(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = 1,25 \text{ моль} \cdot 137 \text{ г/моль} = 171,3 \text{ г}.$$

356. (Днепропетровск-87, 1.1.3, 4.1)

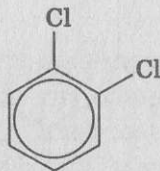
Три изомерных вещества А, Б и В содержат 49,0 % углерода, 2,7 % водорода и элемент Х. Продукты сгорания этих веществ в кислороде не содержат нелетучего остатка и полностью поглощаются раствором щелочи. Плотность паров исходных веществ в пересчете на н. у. 6,56 г/л. Соединение А не имеет дипольного момента, а дипольный момент Б в 1,7 раза больше, чем у В. Установите структурные формулы неизвестных веществ.

Решение

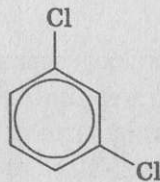
Молярная масса исходных веществ равна $6,56 \text{ г/л} \times 22,4 \text{ л/моль} = 147 \text{ г/моль}$. На элемент Х приходится $(100\% - 49,0\% - 2,7\%) = 48,3\%$ массы, или $147 \text{ г/моль} \cdot 0,483 = 71,0 \text{ г/моль}$. Эта величина отвечает двум атомам хлора (элемент Х может быть только кислородом или галогеном F, Cl, Br, так как продукты сгорания аминов не полностью поглощаются раствором щелочи, а другие элементы дадут нелетучий остаток). Аналогичный расчет показывает, что в молекуле содержится 6 атомов углерода и 4 атома водорода. Вероятнее всего, речь идет об изомерных дихлорбензолах:



А



Б



В

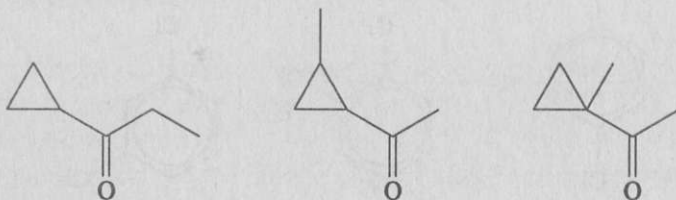
Дипольный момент связи $C-Cl$ направлен от центра кольца к атому галогена, поэтому в молекуле *A* дипольные моменты связей компенсируют друг друга, а в молекулах *B* и *B* складываются под разными углами. Отношение дипольных моментов *B* и *B* составляет примерно 1,7.

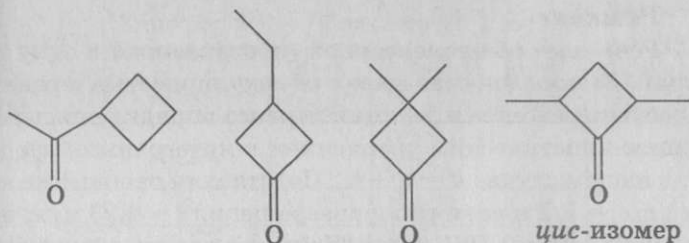
357. (Днепропетровск-87, 4.1)

Соединение *A* состава $C_6H_{10}O$ не обесцвечивает раствор перманганата калия, реагирует со спиртом, образуя два изомерных соединения — *B* и *B* — в равных количествах. Как *B*, так и *B* взаимодействуют с бромидом фосфора (III) с образованием продуктов *Г* и *Д*, каждый из которых в реакции со спиртом образует соединение *Е*. Предложите структуру веществ *A—E* и напишите уравнения описанных реакций.

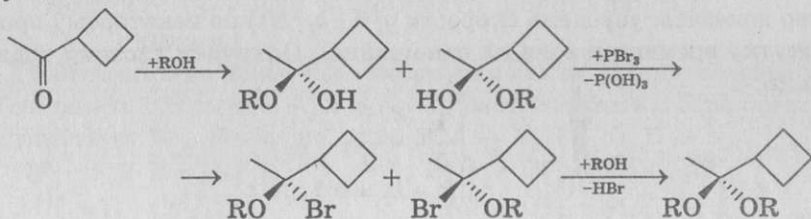
Решение

Степень ненасыщенности исходного соединения $(2 \cdot 6 + 2 - 10)/2 = 2$. Однако кратных углерод-углеродных связей в молекуле оно не содержит, а вместо этого, вероятно, содержит цикл(ы). Вещество *A* не является спиртом, поскольку в реакции образования несимметричного простого эфира из спиртов образуются три соединения, а не два. Следовательно, кислород в молекуле *A* входит в состав карбонильной группы. Альдегид обесцвечивает раствор перманганата, поэтому *A* — кетон. Однако кетогруппа может находиться как в открытой цепи (тогда *A* — метилциклобутилкетон или этилциклопропилкетон), так и в кольце (тогда *A* — симметрично замещенный циклобутанон, так как циклопропанон будет взаимодействовать с перманганатом). Полный набор возможных структур вещества *A* представлен ниже:



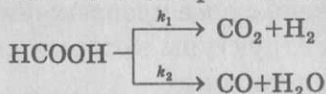


В реакции с молекулой спирта молекула А (первый ряд) образует полуацеталь, атом углерода кетогруппы становится асимметрическим атомом; молекула А из второго ряда образует пару *цис-транс*-изомеров. Бромид фосфора замещает образовавшуюся гидроксигруппу атомом брома. При взаимодействии галогенпроизводного со спиртом образуется полный ацеталь, в котором ацетальный атом углерода уже не является асимметрическим. Образование ацеталей из замещенных циклобутанонов затруднено, но все еще возможно. Запишем схемы реакций на примере метилциклобутилкетона.



358. (Запорожье-97, 3.1.2)

Муравьиная кислота разлагается таким образом:



Через 6,93 мин после начала разложения (разложилась половина HCOOH) реакционную смесь пропустили через избыток раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При этом получили такие соли: BaCO_3 массой 19,73 г и $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ массой 34,05 г. Рассчитайте константы скорости k_1 и k_2 .

Решение

Речь идет об элементарной (протекающей в одну стадию) реакции. Ее порядок совпадает с молекулярностью и равен 1. Скорость расхода реагента в реакции первого порядка описывается следующим кинетическим уравнением в интегральной форме: $c = c_0 \cdot e^{-kt}$, в нашем случае $k = k_1 + k_2$. Подставляя отношение концентрации $c/c_0 = 1/2$ и время полупревращения $t = 6,93$ мин, найдем $k = \ln 2/6,93 \text{ мин} = 0,100 \text{ мин}^{-1}$. Угарный газ не поглощается раствором щелочи в условиях опыта.

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{BaCO}_3) = \frac{19,73 \text{ г}}{197,3 \text{ г/моль}} = 0,100 \text{ моль}.$$

С учетом того, что разложилась половина муравьиной кислоты, получим:

$$\begin{aligned} n(\text{CO}) &= 2n(\text{Ba}(\text{HCOO})_2) - n(\text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot \frac{34,05 \text{ г}}{227 \text{ г/моль}} - 0,100 \text{ моль} = 0,200 \text{ моль}. \end{aligned}$$

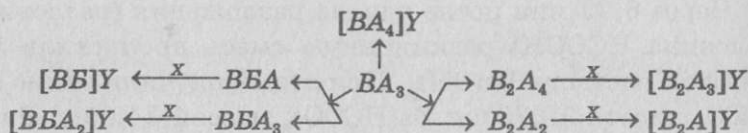
$n(\text{CO}_2) : n(\text{CO}) = 1 : 2$. Средние скорости реакций относились как $1 : 2$. Так же относятся и константы скоростей реакций (это можно доказать, усреднив скорости $y_i = -k_i \cdot c(t)$ по некоторому промежутку времени и взяв их отношение). Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}, \\ k_1 + k_2 = 0,1. \end{cases}$$

Решая систему, получим: $k_1 = 0,033 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,067 \text{ мин}^{-1}$.

359. (Симферополь-95, 2.1.2, 3.1.1)

Предложена схема превращений веществ, результаты исследования структуры которых спектральными методами приведены в таблице.

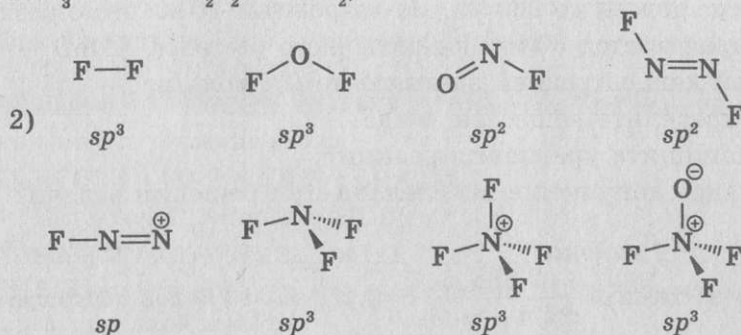
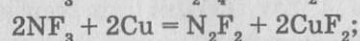
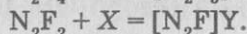
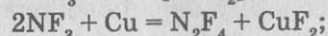
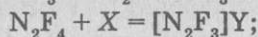
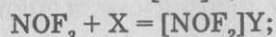
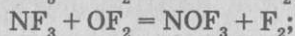
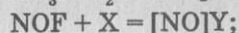
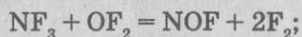
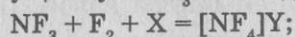


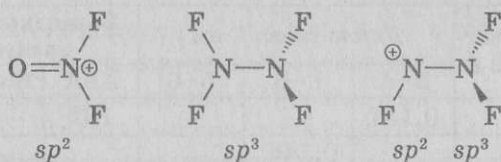
Молекула	Дипольный момент μ , D	Длина связи l , нм			Валентный угол, градусов		
		В-А	В-В	В-Б	АВА	ВВА	АВВ
BA_3	0,21	0,137	—	—	102	—	—
B_2A_4	0,26		0,149; 0,121	—		114	—
B_2A_2	0	0,138	0,123	—	—	110	—
BBA_3		0,04		—	0,140		—
BBA	2,30	0,151	—	0,114	—	—	110

- 1) Определите неметаллы II периода А, Б, В, напишите уравнения соответствующих реакций.
- 2) Приведите структурные формулы молекул и катионов солей, укажите тип гибридизации.
- 3) Предложите возможный состав аниона Y и вещества X.
- 4) Заполните пропуски в таблице ($l \pm 0,05$; $\angle \pm 5^\circ$).
- 5) Объясните аномально большие l и μ (теоретическое значение $\mu = 0,3$ D) в молекуле ВВА.
- 6) Объясните причину полярности молекулы B_2A_4 .

Решение

1) Элемент В не может быть бором, так как не удастся подобрать его соединений формул B_2A_4 и B_2A_2 . Он не может быть и бериллием: не существует BA_3 . Очевидно, элемент А — F, Б — O, В — N.





3) Вещество X может быть любой достаточно устойчивой кислотой Льюиса, например SbF_5 , BF_3 , AsF_5 . Анион Y — SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- соответственно.

4) N_2F_4 : 0,137; $\angle \text{FNF} \sim 100^\circ$, $\angle \text{NNF} \sim 100^\circ$; N_2F_2 : 0,139; NOF_3 : 0,138; $\angle \text{FNO} \sim 100^\circ$.

5) К таким результатам приводит значительная степень ионности связи $\text{O}-\text{F}$ в молекуле NOF .

6) Группы NF_2 в молекуле N_2F_4 — немного неплоские и повернуты относительно друг друга так, что находятся в разных плоскостях.

360. (Запорожье-97, 1.1.3, 1.1.4, 2.1.6)

При взаимодействии двух жидких веществ (A массой 1,38 г и B массой 3,57 г) образовалась трехкомпонентная смесь, которая при н. у. полностью находится в газообразном состоянии и занимает объем 2,688 л. Смесь пропустили через воду, в результате чего объем газа уменьшился вдвое. При добавлении избытка раствора AgNO_3 к образовавшемуся раствору выпадает 8,61 г осадка. Остаток газовой смеси пропустили через раствор KOH . Ее объем снова уменьшился вдвое, а масса раствора увеличилась на 1,92 г. Объем полученного раствора довели до 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора затрачивается 30 мл подкисленного раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

- 1) Определите вещества A и B .
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Какое допущение вы сделали при решении задачи?

Решение

$$1) n(\text{смеси}) = \frac{2,688 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,120 \text{ моль. Водой поглощается}$$

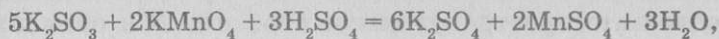
0,060 моль газа. Предположим, что этот газ — галогеноводород, и рассчитаем молярную массу эквивалентов осадка:

0,060 моль газа выделяют 8,61 г осадка

1 моль » » Э г »,

откуда $E = 143,5$. Вычитая отсюда молярную массу эквивалентов серебра, равную 108 г/моль, получим молярную массу эквивалентов галогена $143,5 - 108 = 35,5$ г/моль, что соответствует хлору.

Раствором щелочи поглощается 0,030 моль газа, что составляет 1,92 г, откуда молярная масса поглощенного газа $1,92 \text{ г} / 0,030 \text{ моль} = 64 \text{ г/моль}$, что соответствует оксиду серы (IV). Проверяем результат титрования:



$$c\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_3\right) = c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) / V(\text{K}_2\text{SO}_3) =$$

$$= 0,1 \text{ моль/л} \cdot 30 \text{ мл} / 10 \text{ мл} = 0,30 \text{ моль/л},$$

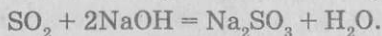
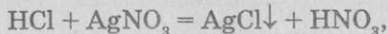
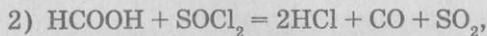
$$c(\text{K}_2\text{SO}_3) = \frac{1}{2} \cdot c\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_3\right) = 0,15 \text{ моль/л}.$$

$n(\text{K}_2\text{SO}_3) = 0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,200 \text{ л} = 0,030 \text{ моль}$, что действительно совпадает с количеством вещества поглощенного оксида серы (IV).

Итак, трехкомпонентная газовая смесь содержала 0,060 моль хлороводорода и 0,030 моль оксида серы (IV). Количество вещества третьего компонента тоже равно 0,030 моль, а масса — $(1,38 + 3,57) - 0,06 \cdot 36,5 - 0,03 \cdot 64 = 0,84 \text{ г}$, значит, молярная масса газа $0,84 \text{ г} / 0,030 \text{ моль} = 28 \text{ г/моль}$. Из трех вариантов — этилен, азот, угарный газ — выбираем последний, потому что этилен реагирует с хлороводородом, а в случае азота не удастся подобрать вещества А и Б. Уравнение реакции:



Вещество А — HCOOH , Б — SOCl_2 . Проверкой их масс убеждаемся в том, что решение верно.



3) Вполне обоснованно мы пренебрегли растворимостью SO_2 в хлороводородной кислоте.

361. (Запорожье-97, 1.1.3, 2.1.5, 2.1.6, 3.1.1)

При растворении 1,20 г кальция в жидком веществе *A* образуется темно-синий раствор, из которого осторожным выпариванием можно выделить 4,26 г золотистого вещества *B*. При прокаливании *B* образуется 1,48 г черного бинарного соединения *B* и смесь газов *A* и *Г*.

- 1) Определите вещества, если известно, что при растворении протекает реакция присоединения.
- 2) Напишите уравнения реакций, учитывая, что процесс разложения при прокаливании протекает в три стадии.
- 3) Рассчитайте состав газовой смеси в объемных долях.
- 4) Предложите пространственное строение *B* и объясните механизм образования связи.
- 5) Объясните кислотно-основные свойства *A* в жидком состоянии и в водном растворе. Проиллюстрируйте эти свойства уравнениями реакций.

Решение

1) Соединение *B* содержит 1,20 г кальция и $1,48 - 1,20 = 0,28$ г неизвестного элемента.

1,20 г кальция соединяются с 0,28 г элемента,

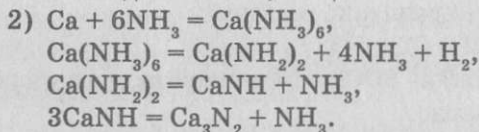
20 г » » с Э г »,

откуда $\text{Э} = 4,67$ г/моль. Это значение отвечает трехвалентному азоту.

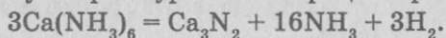
$$n(\text{Ca}) = \frac{1,20 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,030 \text{ моль. Прирост массы на 1 моль}$$

кальция составляет $\frac{4,26 \text{ г} \cdot 1,20 \text{ г}}{0,030 \text{ моль}} = 102 \text{ г}$. Перебирая число

присоединившихся молекул n , находим, что при $n = 6$ подходит аммиак. Следовательно, вещество *A* — NH_3 , *B* — $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$.



3) Суммарное уравнение процесса разложения:



Газовая смесь состоит по объему на $\frac{3}{19}$ из водорода и на $\frac{16}{19}$

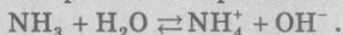
из аммиака, объемные доли газов составляют 15,8 % и 74,2 % соответственно.

4) Молекула $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ имеет октаэдрическое строение. Связи образуются по донорно-акцепторному механизму с участием d -орбиталей атома кальция.

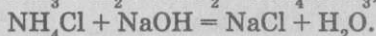
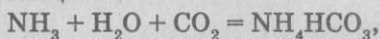
5) Для жидкого аммиака характерна слабая самоионизация по схеме:



В водном растворе аммиак проявляет себя как слабое основание:



Примеры реакций:



362. (Симферополь-95, 1.1.4, 2.15)

А. Кристи в романе «Таинственное происшествие в Стайлз-Корте» описывает утонченное убийство. Миссис Инглторп употребляла два лекарства: раствор гидросульфата стрихнина ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$) и таблетки бромида калия. Убийцы добавили в бутылку с алкалоидом две таблетки бромида. На дно выпал осадок. Приняв его с последней порцией микстуры, миссис Инглторп скончалась в страшных мучениях. Эркюль Пуаро разоблачил преступников, поскольку был знаком с химией и знал, что «соединения брома, если их добавить к раствору, содержащему стрихнин, вызывают выпадение последнего в осадок».

Рассчитайте произведение растворимости гидробромида стрихнина $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2^+\text{Br}^-$, если известно, что объем микстуры в бутылке составлял 200 мл, а смерть миссис Инглторп наступила вследствие приема $3/4$ грана (1 гран = 64,80 мг) яда. Масса одной таблетки бромида калия 1 г, а полнота осаждения стрихнина 90 %.

Решение

Масса осадка составила $64,80 \text{ мг} \cdot 0,75 = 48,6 \text{ мг}$, его

количество вещества — $\frac{48,6 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{415,3 \text{ г/моль}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. Изначаль-

но в раствор было внесено 2 г, или $\frac{2 \text{ г}}{119 \text{ г/моль}} = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$

бромиды калия. После осаждения количество вещества бромид-ионов составило $n(\text{Br}^-) = 1,68 \cdot 10^{-2}$ моль $- 1,17 \cdot 10^{-4}$ моль $= 1,668 \cdot 10^{-2}$ моль.

$$c(\text{Br}^-) = \frac{1,668 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{0,200 \text{ л}} = 8,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем количество вещества стрихнина, оставшегося в растворе:

90 % стрихнина составляют $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль,

10 % » » x моль,

откуда $x = 1,30 \cdot 10^{-5}$ моль.

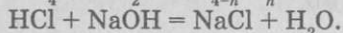
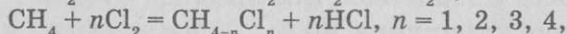
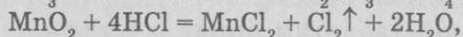
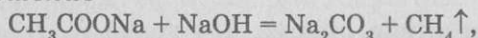
$$c(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2^+) = \frac{1,30 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{0,200 \text{ л}} = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

$$K_S = c(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 8,34 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

363. (Черновцы-91, 1.1.4)

Газ, образующийся при прокаливании смеси 20,5 г безводного ацетата натрия и избытка натронной извести, прореагировал при освещении с хлором, для получения которого использовали 130,5 г диоксида марганца. После полного хлорирования газообразные вещества растворили в воде. Предположив, что все реакции протекают количественно, рассчитайте, какой объем 0,5М раствора гидроксида натрия потребуется для нейтрализации полученного водного раствора.

Решение

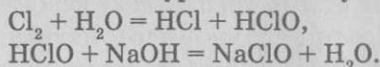


Хлорпроизводные метана нерастворимы в воде и гидролизуются крайне медленно. Поэтому щелочь будет расходоваться лишь на нейтрализацию хлороводорода. Рассчитаем количества веществ:

$$n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{20,5 \text{ г}}{82 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль},$$

$$n(\text{Cl}_2) = n(\text{MnO}_2) = \frac{130,5 \text{ г}}{87 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль.}$$

Наибольшее количество хлора, которое может быть израсходовано в реакции хлорирования, составляет $4n(\text{CH}_4) = 1,0$ моль. Следовательно, к записанным уравнениям нужно добавить еще два:



Итак, в результате реакции хлорирования образуется 1,0 моль хлороводорода, а при растворении $1,5 - 1,0 = 0,5$ моль хлора в воде образуется по 0,5 моль кислот HCl и HClO . Общее количество щелочи составит $1 + 0,5 + 0,5 = 2$ (моль).

364. (Днепропетровск-87, 2.1.6)

При взаимодействии эквивалентных количеств твердых веществ *A* (16,05 г) и *B* (11,7 г) в присутствии влаги выделяется 10,2 г газа *B* с резким запахом и остается сухой остаток *Г*. При сгорании газа *B* в эквивалентном количестве кислорода объем газообразных продуктов горения в 3,5 раза меньше объема исходной смеси. Определите вещества *A—Г*.

Решение

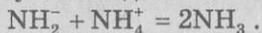
Горючих газов, обладающих резким запахом, немного. Наиболее известный — аммиак. Проверая соотношение объемов в реакции сгорания газа *B*, убеждаемся, что это именно он:

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (в левой части 7 моль газов, в правой — 2 моль).

Физические свойства веществ *A*, *B*, *Г* резко ограничивают число возможных вариантов состава реагентов:

- а) нитрид + гидрид;
- б) амид + соль аммония;
- в) гидрид + соль аммония.

Рассмотрим второй вариант (он реальнее и проще: стехиометрия реакции определена гораздо четче). Реакция сводится к кислотно-основному взаимодействию по Брэнстеду — Лоури:



Количество вещества аммиака вдвое больше количества вещества соли аммония.

$$\text{Итак, } n(\text{соли аммония}) = \frac{n(\text{NH}_3)}{2} = \frac{10,2 \text{ г}}{17 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль.}$$

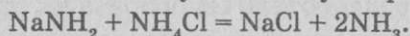
Неизвестно, какое вещество из реагентов является солью аммония. Поэтому попытаемся рассчитать молярные массы эквивалентов обоих:

$$M\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{16,05 \text{ г}}{0,3 \text{ моль}} = 53,5 \text{ г/моль,}$$

$$M\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{11,7 \text{ г}}{0,3 \text{ моль}} = 39 \text{ г/моль.}$$

Вычитая из этих чисел молярную массу иона аммония 18 г/моль, получим предположительные молярные массы эквивалентов аниона: 35,5 г/моль и 21 г/моль. Похоже, что вещество *A* является хлоридом аммония NH_4Cl .

Вычитая из молярной массы эквивалентов вещества *B* молярную массу эквивалентов амид-иона NH_2^- , равную 16 г/моль, получим молярную массу эквивалентов катиона: 39 г/моль – 16 г/моль = 23 г/моль, что соответствует катиону натрия.



365. (Ужгород-99, 4.1)

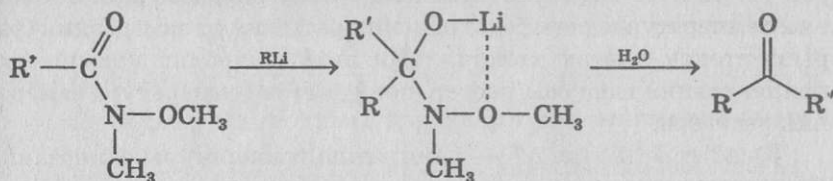
Как правило, реакция алкиллитиевых реагентов (RLi) с амидами с образованием кетонов является неэффективной. Однако так называемые амиды Вейнреба, *N*-метокси-*N*-метиламиды, представляют собой исключение. Образование кетонов при реакциях этих амидов с алкиллитиевыми реагентами происходит с высоким выходом в мягких условиях.

- 1) Объясните, почему обычные амиды реагируют с алкиллитиевыми реагентами, давая очень низкие выходы кетонов. Какие соединения являются основными продуктами таких реакций?
- 2) Почему, в отличие от обычных амидов, амиды Вейнреба приводят исключительно к кетонам в реакциях с RLi (после обработки реакционных смесей водой)?

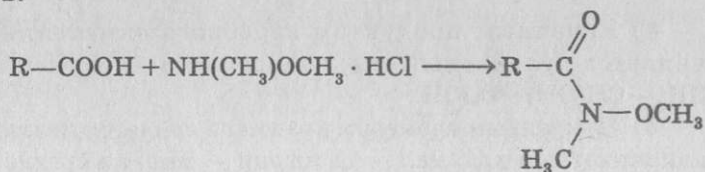
- 3) Предложите схему получения N-метокси-N-метиламида из карбоновой кислоты.

Решение

1—2) Продукт реакции RLi и амида — кетон — более реакционноспособный по сравнению с исходным амидом, поэтому он реагирует с образованием третичного спирта. Присоединение же алкиллитиевых реагентов к амидам Вейнреба приводит к образованию промежуточного координационного соединения, стабильного при низких температурах. Нужный кетон образуется только после обработки реакционной смеси водой:



3) Карбоновые кислоты можно превратить в амиды Вейнреба действием N-метокси-N-метиламина в присутствии конденсирующих агентов.



4.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад

366. (Запорожье-97, 1.1.3, 4.1)

Сок свежего картофеля замерзает при $-1,3^\circ\text{C}$, а мерзлого — при $-2,5^\circ\text{C}$.

- 1) Почему температура замерзания сока мерзлого картофеля ниже?

- 2) Как объяснить сладкий вкус сока мерзлого картофеля?
- 3) Во сколько раз изменилось число частиц в соке мерзлого картофеля по сравнению с соком свежего картофеля?
- 4) Какие вещества образуются вследствие аэробного и анаэробного окисления глюкозы в организме человека?
- 5) Какие природные изомеры крахмала вам известны? Каково их строение?

Решение

1—2) В растительных клетках есть ферментная система, которая регулирует гидролиз крахмала с температурой. При понижении температуры для предохранения растения от замерзания (разрыва стенок клеток кристаллами льда) гидролиз повышается, концентрация глюкозы растёт, понижается температура замерзания раствора.

3) $\Delta T = K \cdot m$, где ΔT — понижение температуры замерзания, K — криоскопическая константа, характеризующая растворитель, m — моляльность раствора (число моль растворённого вещества на 1 кг растворителя). $\frac{N_2}{N_1} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \frac{2,5}{1,3} = 1,92$.

4) Конечным продуктом аэробного окисления крахмала является углекислый газ, анаэробного — молочная кислота $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$.

5) Природным изомером крахмала является целлюлоза, тогда как животный крахмал — декстрин — имеет в среднем меньшую молекулярную массу. Целлюлоза состоит из звеньев глюкопиранозы в β -форме, гликозидный кислород соединен с углеродным атомом номер 4 следующего звена. Теоретически рассчитанная конформация целлюлозы — жесткая спираль (шаг равен 2—3 элементарным звеньям), стабилизированная внутримолекулярными водородными связями.

367. (Львов-96, 1.1.3, 1.1.4, 3.1.1, 4.1)

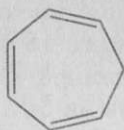
В результате перегонки продукта *Б*, полученного бромированием углеводорода *А* (плотность паров по воздуху 3,17), выделяется вещество *В* с молекулярной массой, меньшей чем 300 г/моль. Соединение *В* легко

растворяется в воде; раствор 1,00 г В при обработке избытком нитрата серебра сразу же дает осадок массой 1,10 г.

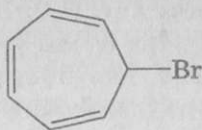
- 1) Приведите структурные формулы веществ А—В и уравнения всех реакций.
- 2) Почему вещество В хорошо и быстро растворяется в воде?
- 3) Опишите ПМР-спектр соединения В.
- 4) Какие процессы могут протекать в водном растворе вещества В?

Решение

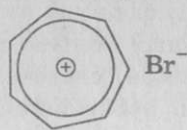
1—2) $M(A) = 29 \cdot 3,17 = 92$ г/моль, формула углеводорода: C_7H_8 . $n(AgBr) = \frac{1,10 \text{ г}}{188 \text{ г/моль}} = 5,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Предполагая, что В — монобромпроизводное, определим его молярную массу: $M(B) = \frac{1,00 \text{ г}}{5,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 171$ г/моль. Молярная масса углеводородного радикала составляет $171 - 80 = 91$ г/моль, что соответствует радикалу состава C_7H_7 . Хорошо и быстро в воде растворяются только ионные соединения, следовательно, вещество В имеет ионное строение и представляет собой тропилийбромид. Тогда вещество А — 1,3,5-циклогептатриен, В — 7-бром-1,3,5-циклогептатриен:



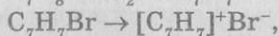
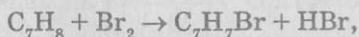
А



В

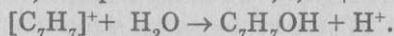


В



3) Тропилий-катион — ароматическая система (цикл содержит шесть π -электронов). Все атомы водорода в нем эквивалентны, а положительный заряд делокализован по кольцу. Его ПМР-спектр выглядит значительно проще, чем спектр А или В, и состоит из одного синглета, который вследствие положительного заряда кольца будет сильно сдвинут в слабое поле (сильнее, чем сигнал протонов бензола).

4) Возможно слабое взаимодействие тропилий-катиона с водой («гидролиз») с образованием 1,3,5-циклогептатриенола-7:



368. (Запорожье-97, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

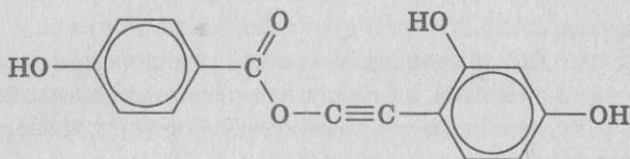
Из клевера выделили вещество А, в состав которого входят углерод (66,6 %), водород (3,7 %) и кислород. Это вещество с избытком уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия образует вещество В ($C_{21}H_{16}O_8$). После нагревания щелочного раствора А на воздухе и последующего подкисления образовались 4-гидроксibenзойная кислота, 2,4-дигидроксibenзойная кислота и оксид углерода (IV) в эквимольном соотношении.

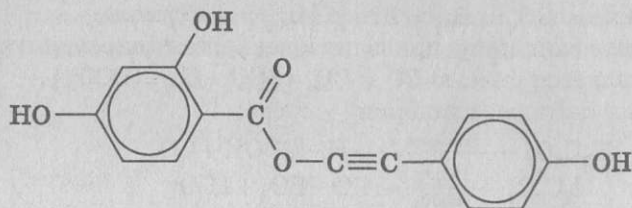
- 1) Предложите возможные структуры А и В.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) С какой целью в реакцию ацилирования вводят ацетат натрия?

Решение

1) По известным массовым долям элементов определяем простейшую формулу вещества А: C_3H_2O . В молекуле А имеются два бензольных кольца и еще три атома углерода, всего 15 углеродных атомов, следовательно, для получения истинной формулы индексы простейшей формулы нужно умножить на 5: $C_{15}H_{10}O_5$. В реакции ацилирования активны гидроксогруппы. Число вводимых

в молекулу ацильных остатков $\frac{21-15}{2} = 3$, значит, молекула исходного вещества содержит три гидроксогруппы. Учитывая строение продуктов окислительного гидролиза, а также рассчитанную истинную формулу вещества А, получим для него всего лишь две возможные структуры:

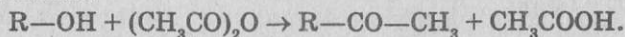




Обнаружив фрагмент β -резорциловой кислоты во второй структурной формуле, можно с уверенностью утверждать, что это и есть структура природного вещества А.

Вещество Б является ацильным производным вещества А: водородные атомы гидроксогрупп замещены радикалами $-\text{COCH}_3$.

2) Ацилирование:



При окислении и последующем гидролизе углерод при тройной связи, соединенный с эфирным кислородом, переходит в углекислый газ.

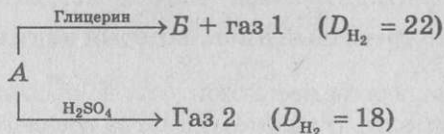
3) Молекулу спирта атакует именно ацетат-анион, поставляемый в реакции ацилирования ацетатом натрия.

369. (Чернигов-94, 1.1.3, 1.1.4, 4.1)

При умеренном нагревании 90 г органического вещества А с 296 г глицерина получена жидкость Б и собрана газовая фаза (1), которая после приведения к н. у. имеет $D_{\text{H}_2} = 22$. Нагревание такого же количества А с серной кислотой не дает твердого остатка, а газовая фаза (2) (собрана как результат этой реакции) имеет объем в два раза больше, чем (1), и $D_{\text{H}_2} = 18$.

Какую плотность по водороду имеет газовая фаза (3), полученная при разложении никелевой соли продукта Б, если при сжигании газовой фазы (2) получили только газовую фазу (1)?

Решение



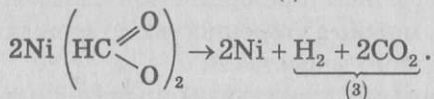
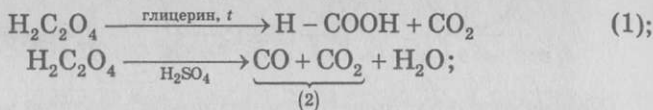
Никелевая соль Б \rightarrow Газ (3)

Газ 1 — CO_2 : $D_{\text{H}_2} = 22$, $M_{\text{CO}_2} = 44$ г/моль.

Нагревание в глицерине приводит к декарбоксилированию.

Газ 2 является смесью CO и CO_2 ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$).

А — щавелевая кислота, глицерин — среда;



Газ (3) — 2 объема CO_2 + 1 объем H_2 ; $\overline{M}_{\text{смесь}} = \frac{2}{3} M_{\text{CO}_2} + \frac{1}{3} M_{\text{H}_2} = 30$ г/моль, $D_{\text{H}_2} = 15$.

370. (Чернигов-94, 4.1)

В лаборатории проводились исследования некоторого пептида. Анализ показал, что его изоэлектрическая точка близка к 7. Молярная масса его находится в интервале 250—300 г/моль. При попытке гидролиза аминопептидазой (фермент, который последовательно с NH_2 -конца отщепляет одну за другой аминокислоты) были получены новый пептид и глицин.

При кислотном гидролизе в растворе были обнаружены такие органические соединения: глицин, аспарагиновая кислота, пролин.

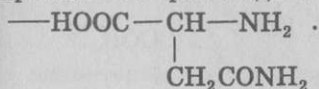
Определите структуру пептида, объясните результаты эксперимента.

Решение

Анализ процесса кислотного гидролиза указывает, что *gly*, *asp*, *pro* входят в молекулу пептида по одному разу.

При гидролизе получена не смесь кислот, а кислота и пептид, и в пептиде есть «необычная» пептидная связь — это может быть лишь $\text{—C—N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ (пролин). Это третичный амин, который не гидролизуется ферментом, т. е. на первом месте стоит *gly*, на последнем — *pro*. В середине может быть *asp* (кислота) (но тогда изоэлек-

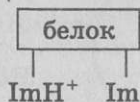
трическая точка была бы в кислой среде). Следовательно, это было аспарагиновое производное — его амид (аспарагин):



Пептид: H — gly — asn — pro — OH.

371. (Львов-96, 4.1)

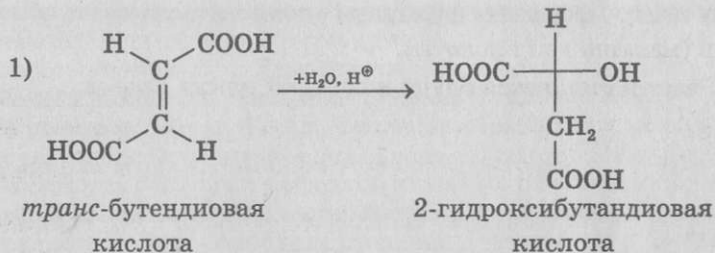
В живой клетке в присутствии фермента фумаразы осуществляется реакция гидратации фумаровой (*транс*-бутендиовой) кислоты, в результате которой образуется яблочная кислота. Активный центр фумаразы можно представить следующей схемой:

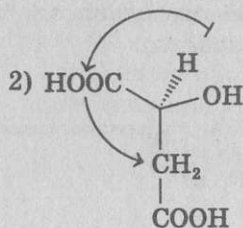


ImH⁺ и Im — боковые группы аминокислоты гистидина в протонированной и основной формах.

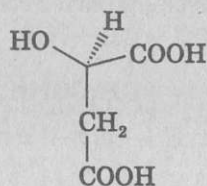
- 1) Напишите уравнения реакции.
- 2) Напишите стереоизомеры яблочной кислоты и назовите их в терминах *R*-, *S*-номенклатуры.
- 3) Предложите механизм реакции.
- 4) Поясните, возможна ли в этих условиях замена фумаровой кислоты на малеиновую (*цис*-бутендиовую).
- 5) Данная реакция является стадией жизнеобеспечивающего биохимического процесса. Какого?

Решение



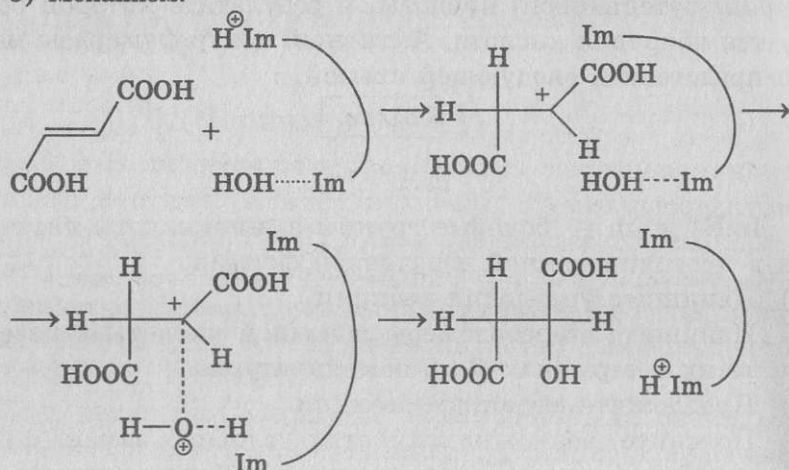


S-яблочная кислота или
2-(*S*)-гидроксипутандиовая
кислота



R-яблочная кислота или
2-(*R*)-гидроксипутандиовая
кислота

3) Механизм:



4) Замена фумаровой (*транс*-бутендиовой) кислоты на малеиновую (*цис*-бутендиовую) не может привести к аналогичной реакции потому, что стерическое строение последней не позволяет активному центру фермента фумаразы «поместиться» возле объекта реакции (малеиновой кислоты).

5) Реакция является одной из стадий цикла Кребса.

ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ К ВСЕУКРАИНСКИМ ОЛИМПИАДАМ ЮНЫХ ХИМИКОВ

1. ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

1. Строение атома и Периодическая система

Основные положения и физические основы квантовой теории. Атом, планетарная модель, ядро атома, изотопы. Строение электронных оболочек атомов, атомные орбитали. Спин электрона, запрет Паули. Периодическая система элементов Менделеева и ее связь с электронной теорией строения атомов. Размеры атомов. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

2. Химическая связь и строение вещества

Типы химических связей. Ионный и ковалентный типы связи. Молекулярные орбитали. Валентность и степень окисления. Эквивалент. Строение многоатомных молекул, понятие о гибридизации. Донорно-акцепторная связь. Электронное строение и свойства координационных соединений. Делокализация молекулярных орбиталей, химическая связь в полиенах и ароматических соединениях. Химическая связь в кристаллах. Ионные и ковалентные кристаллы. Металлическая связь. Водородная связь. Свойства твердых тел в зависимости от типа химической связи. Основы кристаллохимии, наиболее распространенные типы кристаллических структур: ионные — хлоридов натрия и цезия; ковалентные — алмаза, цинка; два типа плотнейших упаковок.

3. Основы термодинамики. Термохимия

Система и ее состояния. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первый закон термодинамики. Изохорный и изобарный процессы, энтальпия. Теплоемкость при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса. Теплоты образования и горения веществ, следствия из закона Гесса. Стандартные энтальпии. Зависимость тепловых эффектов химической реакции от температуры. Физическое содержание энтропии, энтропия как мера молекулярного хаоса. Свободная энергия. Методы вычисления и фи-

зическое содержание свободной энергии. Обратимые и необратимые процессы. Критерии самопроизвольного протекания процессов. Второй закон термодинамики. Уравнение состояния для однокомпонентной системы. Идеальные газы, уравнение Менделеева — Клапейрона. Термодинамика фазовых переходов. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Влияние внешнего давления на температуру плавления твердого тела. Фазовые диаграммы состояния однокомпонентных систем.

4. Растворы. Фазовые равновесия

Способы выражения концентраций растворов. Свойства разбавленных растворов. Давление насыщенного пара над раствором, закон Рауля. Растворимость газов в жидкостях, закон Генри. Температуры кипения и замерзания растворов, эбулиоскопия и криоскопия. Осмотические явления. Правило фаз Гиббса, условия равновесия между фазами. Равновесия жидкость — пар в двухкомпонентных системах. Азеотропные смеси. Диаграммы давление — состав и температура кипения — состав. Фракционная перегонка.

5. Химическое равновесие

Закон действующих масс. Константа равновесия и способы ее выражения: через парциальные давления (K_p), через концентрации (K_c), через молярные доли (K_x). Расчеты состава равновесных смесей. Связь константы равновесия и свободной энергии. Принцип подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна. Ионные равновесия в растворах.

6. Электрохимия

Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Причины диссоциации, сольватация. Сильные и слабые электролиты. Константа электролитической диссоциации. Закон разведения Оствальда. Автопротолиз воды. pH. Гидролиз. Теория Брёнстеда кислот и оснований, протолитическое равновесие. Электропроводность растворов слабых и сильных электролитов. Гальванические элементы, термодинамические параметры химической реакции в гальваническом элементе. Классификация электродов (I и II рода, газовые, окислительно-восстановительные) и электрохимических цепей (химические, концентрационные). Зависимость электродвижущей силы (ЭДС) и потенциалов электродов от концентрации потенциалопределяющих ионов, уравнение Нернста. Электролиз.

7. Основы химической кинетики

Основные понятия химической кинетики. Механизм реакции, простые и сложные реакции. Скорость реакции, кинетические кривые, кинетические уравнения. Порядок реакции и методы его определения. Константа скорости реакции, период полупревращения. Молекулярность элементарных реакций и ее связь с порядком ре-

акции. Интегрирование кинетических уравнений для реакций первого и второго порядков. Сложные реакции. Параллельные реакции. Последовательные реакции. Метод стационарного состояния. Теория столкновений в химической кинетике. Зависимость константы скорости от температуры, энергия активации. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Цепные процессы.

8. Катализ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в промышленности и живой природе. Гомогенный катализ. Теория промежуточных соединений в катализе. Кислотно-основный катализ. Гетерогенный катализ.

II. НАЧАЛА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Основные классы неорганических соединений

Оксиды, основания, кислоты, соли. Комплексные соединения. Реакции комплексообразования, константы комплексообразования, высоко- и низкоспиновые комплексы, изомерия комплексов.

2. Химия элементов

А. *s*-Элементы. Продукты взаимодействия металлов I и II групп: с водой, с галогенами, с кислородом, с азотом.

В. *p*-Элементы. Состав и свойства простейших гидридов. Оксиды азота, азотистая и азотная кислоты. Свойства азотной кислоты как окислителя. Понятие о тио-, поли- и пероксокислотах. Реакция тиосульфата натрия с йодом. Кислородсодержащие кислоты и гидроксиды элементов II—IV периодов периодической системы. Реакции галогенов с водой, относительная активность и окислительная способность галогенов.

С. *d*-Элементы. Типичные степени окисления *d*-металлов. Цвета акваионов переходных металлов. Отношение хрома, марганца, железа, никеля, кобальта, цинка, меди, серебра, ртути к кислороду, галогенам, хлороводородной, серной и азотной кислотам.

III. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кривые кислотно-основного титрования. Вычисление pH буферных растворов. Электрохимические методы анализа: потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия. Оптические методы анализа. Использование цвета пламени для качественного открытия элементов.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

Энергия, которая отвечает разным видам излучения, квантовые переходы в атомах и молекулах. Электронная (абсорбционная) спектроскопия в видимой и УФ-областях. Инфракрасная (ИК)

спектроскопия, интерпретация ИК-спектров с использованием таблиц частот групп. Спектроскопия магнитного резонанса: понятие об ЭПР-спектрах; ЯМР-спектроскопия: химический сдвиг, тонкая структура ЯМР-спектров; спин-спиновое взаимодействие. Масс-спектрометрия. Использование масс-спектрометрии для идентификации веществ, интерпретация масс-спектров, определение молекулярных масс. Магнетизм. Виды магнетизма: диа-, пара- и ферромагнетизм.

V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. БИОХИМИЯ

1. Алканы и циклоалканы

Номенклатура. Механизм и продукты галогенирования. Номенклатура циклоалканов. Напряженность в малых циклах. Конформации циклогексана.

2. Алкены и алкадиены

Номенклатура. Реакции присоединения, их механизм. Правило Марковникова. Перекисный эффект Караша. Ионы карбония, их относительная устойчивость. 1,4-присоединение к алкадиенам. Реакция Дильса — Альдера.

3. Алкины

Номенклатура. Кислотность. Реакции, обусловленные C—H-кислотностью. Реакция Кучерова.

4. Арены и ароматичность

Номенклатура. Понятия о резонансе структур и ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические гетероциклы. Номенклатура гетероциклов. Полициклические ароматические соединения. Механизм и направление реакций замещения в ароматических соединениях.

5. Галогенопроизводные

Замещение галогенов. Реакционная способность (первичных, вторичных, третичных). Реакционная способность (ароматических, алифатических). Механизмы нуклеофильного замещения.

6. Спирты, фенолы

Кислотность спиртов и фенолов. Галоформная реакция. Проба Лукаса на первичные, вторичные и третичные спирты.

7. Карбонильные соединения

Кето-енольная таутомерия. Получение. Реакции: окисления альдегидов, Клемменсена, присоединения, конденсации.

8. Карбоновые кислоты

Индуктивный эффект и сила кислот. Изотопы при исследовании механизмов реакций. Свойства и реакции ангидридов. Многофункциональные кислоты. Оксикислоты. Диастереомерия, энантиомерия. R/S-номенклатура.

9. Соединения азота

Основные свойства аминов. Сравнение основности алифатических и ароматических аминов. Получение аминов: из галогенопроизводных, из нитросоединений, из амидов. Механизм реакции Гофмана в кислой и щелочной средах. Продукты диазотирования: алифатических аминов, ароматических аминов, цвет и строение красителей (хромофорные группы). Нитросоединения: аци/нитро-таутомерия. Перегруппировка Бекмана.

10. Полимеры

Структуры полимеров (изотактические и т. п.). Синтез полимеров методами полимеризации (радикальная, ионная, ионно-координационная). Состав каучуков и резины. Фуллерены.

11. Аминокислоты и пептиды

Структурные формулы двадцати природных аминокислот. Аминокислоты как амфолиты. Изoeлектрическая точка. Хроматографическое и электрофоретическое разделение аминокислот и пептидов. Методы установления последовательности аминокислот. Типы вторичных структур в белках, альфа-спираль, третичная и четвертичная структуры. Разделение белков (связь размеров молекул с растворимостью). Протеолиз. Транс-аминирование. Четыре пути катаболизма аминокислот. Декарбоксилирование кислот. Цикл мочевины.

12. Жирные кислоты и жиры

Бета-окисление жирных кислот (формулы и баланс АТФ). Анаболиз жирных кислот и жиров. Фосфолипиды, мембраны, активный транспорт.

13. Ферменты (энзимы)

Общие свойства, активные центры. Номенклатура, кинетика (в том числе уравнение Михаэлиса — Ментен), коэнзимы, функция АТФ и т. д.

14. Углеводы

Глюкоза и фруктоза: цепные и кольчатые формулы, аномеры. Озаоны. Мальтоза как восстанавливающий сахар. Отличия между крахмалом и целлюлозой. Фотосинтез (только продукты), световая и темновая стадии. Цикл Кальвина (детально).

15. Нуклеиновые кислоты и синтез белка

Нуклеозиды, нуклеотиды. Формулы всех пуриновых и пиримидиновых оснований. Отличия между рибозой и 2-дезоксирибозой. Отличия между ДНК и РНК, между мРНК и тРНК. Гидролиз нуклеиновых кислот. Обратная транскриптаза.

ЛИТЕРАТУРА

Учебные пособия для подготовки к районным и областным олимпиадам

1. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. — М.: Мир, 1983.
2. Жданов В. П. Скорость химической реакции. — Новосибирск: Наука, 1986.
3. Попель П. П. Складання рівнянь хімічних реакцій. — К.: Рута, 2000.
4. Скопенко В. В., Григор'єва В. В. Найважливіші класи неорганічних сполук. — К.: Либідь, 1996.
5. Фиалков Ю. Я. Не только в воде. — Л.: Химия, 1976.
6. Холин Ю. В., Слета Л. А. Репетитор по химии: Для школьников и абитуриентов. — Харьков: Фолио, 1998.
7. Эпплквист Д., Де Пюи Ч., Райнхарт К. Введение в органическую химию. — М.: Мир, 1985.

Учебные пособия для подготовки к Всеукраинским олимпиадам

8. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. — М.: Высш. шк., 1981.

9. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. — М.: Мир, 1968.
10. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
11. Драго Р. Физические методы в химии: В 2 т. — М.: Мир, 1981.
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: В 3 т. — М.: Мир, 1969.
13. Кэмпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. — М.: Мир, 1975.
14. Ленинджер А. Биохимия. — М.: Мир, 1985.
15. Нейланд О. Я. Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1990.
16. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2 т. — М.: Химия, 1973.
17. Пивоваренко В. Г. Основи біоорганічної хімії: Підручник для 11 класу загальноосвітньої школи з поглибленим вивченням хімії. — К.: Освіта, 1998.
18. Потапов В. М. Стереохимия. — М.: Химия, 1988.
19. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. — М.: Мир, 1979.
20. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. — М.: Мир, 1972.
21. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: В 2 т. — М.: Мир, 1978.
22. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1997.
23. Ферми Э. Термодинамика. — Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1973.
24. Физическая химия: Учебное пособие для вузов /К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.: В 2 кн. — М.: Высшая школа, 1995.
25. Яцимирський В. К. Фізична хімія процесів. — К.: Вид. центр «Київський університет», 1999.

Сборники задач

26. Адамович Т. П., Васильева Г. И., Попкович Г. А., Улазова А. Р. Сборник упражнений и усложненных задач с решениями по химии. — Минск: Вышэйш. шк., 1979.
27. Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии. — М.: Мир, 1967.
28. Будруджак П. Задачи по химии. — М.: Мир, 1989.
29. Всероссийская химическая олимпиада школьников /Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Просвещение: Учебная литература, 1996.
30. Гольдфарб Я. Л., Ходаков Ю. В. Сборник задач и упражнений по химии. — М.: Просвещение, 1979.
31. Николаенко В. К. Сборник задач по химии повышенной трудности. — М.: МИРОС, 1996.
32. Польские химические олимпиады /Э. Квапневский, Т. Шаршаневич, Р. Киешковский и др. — М.: Мир, 1980.
33. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи и упражнения по общей и неорганической химии. — Минск: Изд-во БГУ, 1978.
34. Свитанько И. В. Нестандартные задачи по химии. — М.: МИРОС, 1995.
35. Середа И. П. Конкурсные задачи по химии. — К.: Вища шк., 1982.
36. Хомченко Г. П., Хомченко І. Г. Задачі з хімії для вступників до вузів: Навчальний посібник. — К.: Вища шк., 1991.
37. Хомченко І. Г. Збірник задач і вправ з хімії. — К.: Вища шк., 1992.
38. Слета Л. А., Черный А. В., Холин Ю. В. 1001 задача по химии с ответами, указаниями, решениями. — Харьков: Ранок, 2000.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 8 КЛАССА	
1.1. Методический комментарий к решению задач	10
1.2. Задачи районных олимпиад юных химиков	25
1.3. Задачи областных олимпиад юных химиков	36
1.4. Задачи Всеукраинских химических олимпиад	53
2. ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 9 КЛАССА	
2.1. Методический комментарий к решению задач	90
2.2. Задачи районных олимпиад юных химиков	101
2.3. Задачи областных олимпиад юных химиков	113
2.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад	120
2.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад	187
3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 10 КЛАССА	
3.1. Методический комментарий к решению задач	206
3.2. Задачи районных олимпиад юных химиков	213
3.3. Задачи областных олимпиад юных химиков	220
3.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад	235
3.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад	292
4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ УЧЕНИКОВ 11 КЛАССА	
4.1. Методический комментарий к решению задач	320
4.2. Задачи районных олимпиад юных химиков	321
4.3. Задачи областных олимпиад юных химиков	327
4.4. Задачи I теоретического тура Всеукраинских олимпиад	342
4.5. Задачи II теоретического тура Всеукраинских олимпиад	383
ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ К ВСЕУКРАИНСКИМ ОЛИМПИАДАМ ЮНЫХ ХИМИКОВ	391
ЛИТЕРАТУРА	396

Офіційні дистриб'ютори видавництва «Ранок»:

Горлівка: П. П. «ТАЙБАНК»; тел. 7-47-05;
Дніпропетровськ: Представництво видавництва «РАНОК»; Ак. Лазаряна, 2; тел. 43-46-95;
Центр навчальної книги; вул. Свердлова, 70; (ДОШПО);
Дубно (Рівненська обл.): «Книгарня», вул. Замкова, 21; тел. 4-23-93;
Житомир: Представництво видавництва «РАНОК»; проїзд Скорульського, 5, к. 310; тел. 37-33-23;
Запоріжжя: «Константа-1»; пр. Леніна, 142; тел. 62-50-70, 13-75-06;
Івано-Франківськ: Книгарня «Ранок»; вул. Мазепи, 4; тел. 2-31-69;
Київ: ТОВ «ВОІР»; вул. Нижній Вал, 63; тел. 495-14-15; 230-60-74;
Кривий Ріг: МПП «Дар»; вул. Тухачевського, 75; тел. 66-41-88;
Всебратьське-2, 46, кв. 27; тел. 27-60-17;
Луганськ: «Глобус — книга»; вул. Радянська, 58; тел. 53-62-30;
Вул. Слов'янська, 1а, (ЛЮШПО);
Львів: Представництво видавництва «Ранок»; вул. Декарта, 17; тел. 335-339; «Світ знань»;
Вул. Леонтовича, 2 (СШ № 11); тел. 72-92-56;
Миколаїв: Представництво видавництва «РАНОК»; вул. Адміральська, 4 (ОППО); тел. 35-44-12;
Одеса: Представництво видавництва «РАНОК»; вул. Нежинська, 71; тел. 26-45-82;
Представництво видавництва «РАНОК»; вул. Терешкової, 45, кв. 1; тел. 67-89-28, 64-42-64;
Полтава: ТОВ Видавництво «Оріяна»; вул. Артема, 16; тел. 56-02-04, 56-11-06;
Книгарня, вул. Чапаєва, 3;
Радивилів (Рівненська обл.): універмаг, 1 поверх, вул. Невського, 6; тел. 4-12-63;
Севастополь: «Учебная книга»; вул. Гавена, 2; тел. 24-53-63;
Сімферополь: Представництво видавництва «РАНОК»; вул. Крилова, 28; тел. 299-414;
Суми: «Книголюб»; наб. ріки Стрілки, 46; тел. 27-33-80 («Будинок природи»);
Тернопіль: «Підручники і посібники»; вул. Поліська, 6; тел. 43-15-15, 43-10-21;
Харків: «Центр навчальної книги»; вул. Скрипника, 14; тел. 47-40-63 («Будинок вчителя»);
«BookАшка»; пр. Гагаріна, 157; (СШ № 114);
Херсон: ПП «Гувернер»; вул. Декабристів, 5, к. 13, тел. 26-21-71;
Вул. Покришева, 41; тел. 54-01-85; (ПРУПОК);
Черкаси: Представництво видавництва «РАНОК»; вул. Бидгощська, 38/1; тел. 64-41-07;
Чернівці: «Світ книги»; майдан Соборний, 9/30; тел. 2-16-12.

Навчальне видання

КОЧЕРГА Іван Іванович
ХОЛІН Юрій Валентинович
СЛЄТА Людмила Олексіївна
ЖИКОЛ Олег Анатолійович
ОРЛОВ Валерій Дмитрович
КОМИХОВ Сергій Олександрович

ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ

Збірник задач
(російською мовою)

Редактор О. Г. Неро
Технічний редактор М. С. Жубр
Коректор Л. О. Дьякова

Підписано до друку 20.07.2002. Формат 60×84/16
Папір друкарський. Гарнітура Шкільна.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 23,25.

ТОВ «Веста». Свідоцтво ДК № 500 від 21.06.2001
61145, Харків, вул. Космічна, 21а
Тел. (0572) 19-48-65, 19-58-67, 40-31-67, 43-27-83
E-mail: office@ranok.kharkov.ua