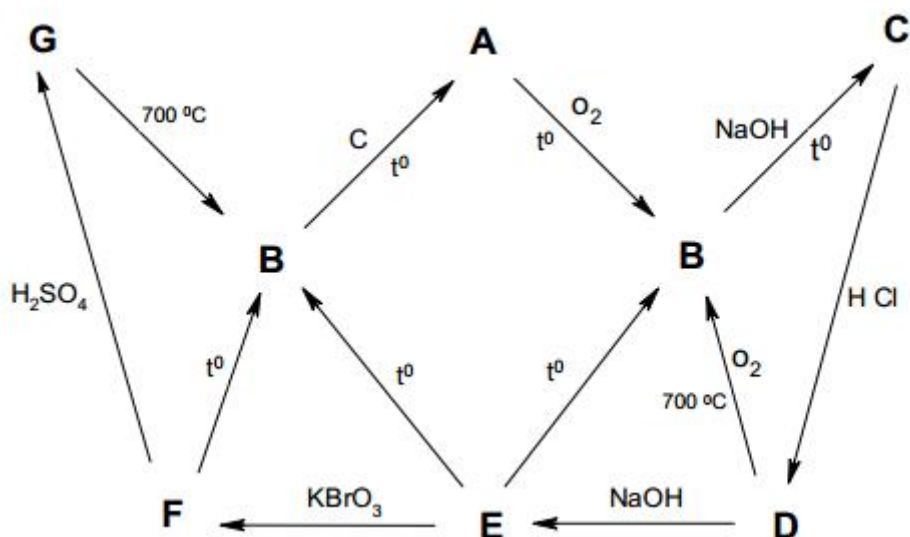


8-9 класс

Задача 1

В XVIII веке горняки в поисках меди время от времени находили руду, содержащую некоторый минерал красного цвета. Однако попытки добыть из него медь каждый раз заканчивались неудачей. Вместо меди удавалось извлечь лишь неизвестный тогда металл А. За это минерал прозвали «медным дьяволом». Ниже приведена схема превращений соединений металла А. Известно, что потеря массы Е при нагревании составляет 19.44%, а вещества Е и F имеют почти одинаковые молярные массы.



1. Расшифруйте вещества А-Г и напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Установите формулу «медного дьявола», если известно, что массовая доля металла в нем составляет 43.93%, а формульная единица содержит только металл А и некоторый в неметалл мольном соотношении 1:1.
3. Какой органический реагент применяют в аналитической химии для обнаружения и гравиметрического определения катионов металла А? Напишите уравнение реакции взаимодействия этого реагента с ионами металла и графическую формулу окрашенного комплексного продукта этой реакции.

Решение:

1)

A	B	C	D	E	F	G
Ni	NiO	Na ₂ NiO ₂	NiCl ₂	Ni(OH) ₂	NiO(OH)	NiSO ₄

2)

A→B	$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$
B→C	$\text{NiO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{NiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
C→D	$\text{Na}_2\text{NiO}_2 + 4\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
D→B	$2\text{NiCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NiO} + 2\text{Cl}_2$
D→E	$\text{NiCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$
E→B	$\text{Ni(OH)}_2 = \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$
E→F	$6\text{Ni(OH)}_2 + \text{KBrO}_3 = 6\text{NiO(OH)} + \text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$

F→B	$4\text{NiO}(\text{OH}) = 4\text{NiO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
F→G	$4\text{NiO}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
G→B	$2\text{NiSO}_4 = 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$
B→A	$\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$

3)

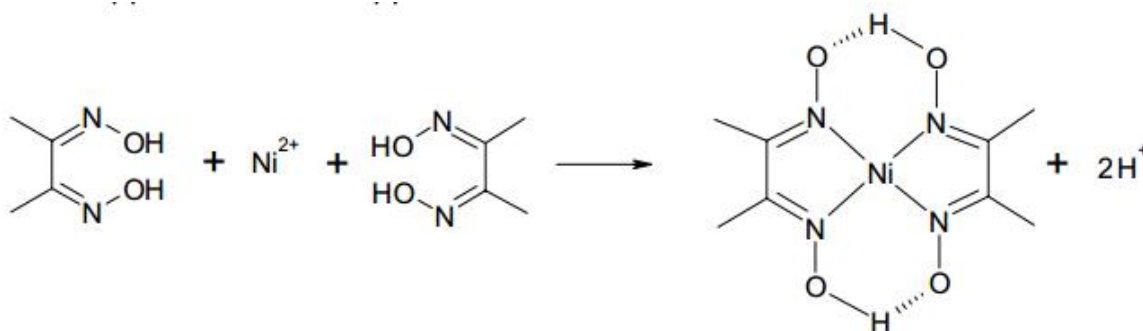
Пусть молярная масса неизвестного металла в «медном дьяволе» будет x , тогда

$$58.69/(58.69+x)=0.4393, \text{ откуда } x=74.91 \text{ г/моль, неметалл – мышьяк.}$$

Формула минерала NiAs.

4)

Реагент – диметилглиоксим



Задача 2

Объясните, почему при нейтрализации любых сильных кислот (например, HBr, HCl, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂SeO₄) сильными щелочами (NaOH, KOH, CsOH) в разбавленных водных растворах тепловые эффекты реакций практически одинаковы (в пересчете на 1 моль щелочи равны 55±1 кДж/моль).

- 1) Рассчитайте температуру раствора, образовавшегося при полной нейтрализации 8%-ного раствора NaOH раствором HNO₃ с массовой долей 8.4%, если температура исходных растворов 20°C. Плотности всех растворов примите равными 1 г/см³, а теплоемкости равными теплоемкости воды: 4.18 Дж/(г·С). Изменением объема растворов в результате химической реакции пренебрегите.
- 2) Оцените тепловые эффекты реакций 1 моль Ba(OH)₂ с а) 2 моль HNO₃, б) 1 моль H₂SO₄ и в) 1 моль H₂S. Обоснуйте ответы.

Решение:

- 1) В разбавленных водных растворах сильные кислоты и щелочи диссоциируют практически полностью. Вследствие нейтрализации образуются вода и растворимые соли, которые в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы. Следовательно, тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью обусловлен реакцией $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Тепловой эффект этой реакции и равен 55 кДж/моль.

Расчет повышения температуры: $C(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/л}$, $C(\text{HNO}_3) = 4/3 \text{ моль/л}$.

На нейтрализацию 1 л раствора NaOH необходимо 1.5 л раствора HNO₃, общий объем раствора составил 2.5 л = 2500 см³, масса - 2500 г. Количество тепла, выделившегося при нейтрализации, $q = 2 \text{ моль} \cdot 55 \text{ кДж/моль} = 110 \text{ кДж}$.

Повышение температуры

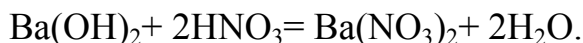
$$\Delta t = q / (c \cdot m) = 110000 \text{ Дж} / (4.18 \text{ Дж} / (\text{г} \cdot \text{C}) \cdot 2500 \text{ г}) = 10.5^\circ\text{C}.$$

Следовательно, температура стала $20 + 10.5 = 30.5^\circ\text{C}$.

2) а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3$

$$Q = 110 \text{ кДж/моль}$$

Обоснование:

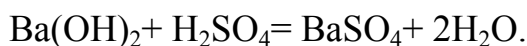


Сильное двухосновное основание + сильная кислота, образуется растворимая соль, следовательно $Q = 2 \cdot Q(\text{H}^+ + \text{OH}^-) = 110 \text{ кДж/моль}$

б) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

$$Q > 110 \text{ кДж/моль}$$

Обоснование:

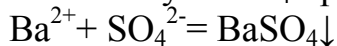


Сильное двухосновное основание + сильная кислота, образуется труднорастворимая соль, следовательно

$$Q = 2 \cdot Q(\text{H}^+ + \text{OH}^-) + Q(\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) > 110 \text{ кДж/моль}, \text{ поскольку } Q(\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) > 0.$$

Рассмотрим причину того, что $Q(\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) > 0$ с позиций термодинамики.

Поскольку BaSO₄ практически нерастворимая соль, то для реакции

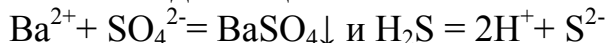


$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$$

Поскольку образование кристаллов BaSO₄ приводит к существенному уменьшению беспорядка в системе, $\Delta S^\circ < 0$, то есть

$$\Delta H^\circ < 0, \text{ а также } Q(\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) = -\Delta H^\circ > 0.$$

На самом деле оценка знаков тепловых эффектов реакций



не столь тривиальна, поскольку при сделанных выше оценках не учитываем, что молекулы воды гидратируют ионы в водном растворе.

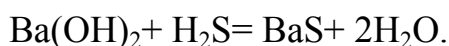
Такая сольватация, собственно, и является причиной растворения или диссоциации, и существенно влияет на значения ΔS° для этих процессов.

Но в целом, как для разведения, так и для диссоциации $\Delta S^\circ > 0$, а для обратных процессов $\Delta S^\circ < 0$.

в) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$

$$Q < 110 \text{ кДж/моль}$$

Обоснование:



Сильное двухосновное основание + слабая кислота, которая практически не диссоциирует в водном растворе, образуется растворимая соль, следовательно

$Q = 2 \cdot Q(\text{H}^+ + \text{OH}^-) + Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 110 \text{ кДж/моль}$,
поскольку $Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 0$.

Причина того, что $Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 0$ аналогична
вышерассмотренному в случае с BaSO_4 .

Задача 3

Объясните, почему растворимость газообразных веществ в жидкостях
при нагревании уменьшается.

Решение:

Растворение любого вещества может быть представлено
совокупностью двух последовательных процессов: разрушением
кристаллической решетки (эндотермический процесс) и сольватацией
отдельных частиц (экзотермический процесс). В случае растворения
газообразных веществ первый процесс отсутствует, так как в газообразном
состоянии кристаллическая решетка не образуется. Следовательно, общий
тепловой эффект растворения:



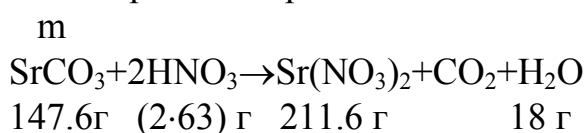
будет всегда экзотермическим за счет сольватации молекул газа А. В
соответствии с принципом Ле-Шателье нагревание препятствует протеканию
экзотермического процесса растворения газа, а, значит, растворимость
газообразных веществ при нагревании уменьшается.

Задача 4

При растворении карбоната стронция в эквивалентном количестве 40%
раствора азотной кислоты был получен нитрат стронция, выпавший в виде
кристаллов при охлаждении раствора до 15°C. Вычислите долю (в %)
нитрата стронция, выпавшего в осадок, если в 100 г воды при 15°C его
растворимость равна 61 г.

Решение:

Уравнение реакции:

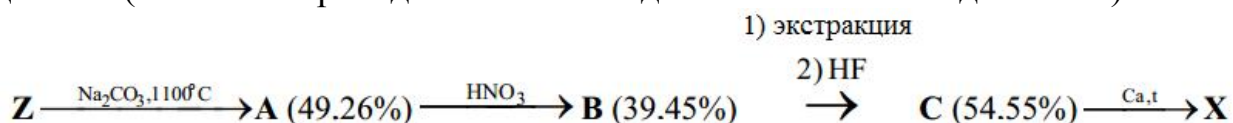


Пусть m - масса SrCO_3 , взятая для проведения реакции. Тогда масса $\text{Sr(NO}_3)_2$,
образовавшаяся в ходе реакции, составит: $(211.6/147.6) \cdot m = 1.434m$. Масса
азотной кислоты, необходимая для реакции: $(2 \cdot 63/147.6) \cdot m = 0.854m$. Масса
40% раствора азотной кислоты: $(100/40) \cdot 0.854m = 2.135m$. Масса воды в
растворе после окончания реакции равна сумме массы воды, находившейся в
растворе HNO_3 и массе воды, образовавшейся в ходе реакции:
 $(60/100) \cdot 2.135m + (18/147.6) \cdot m = 1.403m$. После охлаждения раствора эта масса
раствора будет растворять: $(61/100) \cdot 1.403m = 0.856m$, который в осадок не
выпадает. Масса выпавшего осадка: $(1.434m - 0.856m) = 0.578m$, что составляет
 $0.578m/1.434m = 0.403$ или 40.3%.

10 класс

Задача 1

Металл X является самым важным конструкционным материалом атомной энергетики. Ниже приведена краткая технологическая схема его добычи (в скобках приведены массовые доли элемента в соединениях):



Минерал Z является силикатом (массовые доли $\omega(X) = 49.76\%$, $\omega(O) = 34.91\%$).

Элемент Y не образует собственных минералов, но всегда сопровождает X. Y является нежелательной примесью в X. В металле X ядерной чистоты содержание Y должно быть на уровне 0.01% и ниже. Известно, что элемент Y был открыто Костером и Хевеши в 1923 г., его название происходит от римского названия Копенгагена, а X и Y - соседи по группе.

- 1) Определите зашифрованные вещества, приведите расчеты.
- 2) Приведите уравнения всех реакций.
- 3) Назовите основные сферы применения материалов, содержащих X и Y. Укажите наиболее ценные свойства этих материалов.
- 4) Объясните, зачем при получении C необходимая стадия экстракции?

Решение:

- 1) Очевидно, что C – фторид. Установим природу C. Общую формулу вещества C можно представить в следующем виде ЭF_n , где Э – некоторый элемент, n – число атомов фтора в молекуле или степень окисления Э.

$$(100-54.55)/19 : 54.55/M(\text{Э}) = n$$

$$45.45/19 : 54.55/M(\text{Э}) = n$$

$$M(\text{Э}) = n/0.04385$$

n	1	2	3	4	5	6
M(Э)	22.8	45.6	68.4	91.2	114	136.8

Искомый элемент – Zr, а вещество C – тетрафторид циркония ZrF_4 .

Формула минерала Z – ZrSiO_4 (циркон)

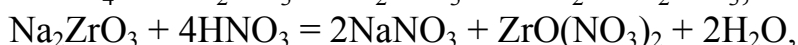
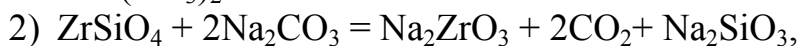
Y – гафний (титан не подходит, поскольку образует самостоятельные минералы).

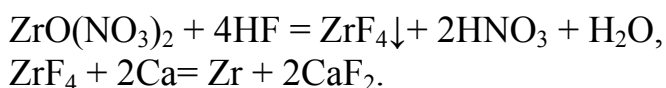
При условии, что в составе A-C один атом циркония:

$M(A) = 91.22 / 0.4926 = 185$ (г/моль) (содержит цирконий, кислород и, возможно, натрий)

$M(B) = 91.22 / 0.3945 = 231$ (г/моль) (содержит нитрат-ион).

Поэтому A - цирконат натрия Na_2ZrO_3 , B – оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.





- 3) Цирконий, очищенный от примеси гафния, имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов, характеризуется тугоплавкостью, коррозионной стойкостью и отличными механическими свойствами. Используется как конструкционный материал для изготовления защитных оболочек урановых тепловыделяющих элементов, труб, в которых циркулирует теплоноситель, и других конструктивных элементов ядерных реакторов. В электронике используют способность циркония поглощать газы для поддержки высокого вакуума в электронном приборе. В химическом машиностроении цирконий используется как кислотостойкий материал, в общем машиностроении - при изготовлении поршней и т.д., в турбиностроении - при изготовлении лопастей турбин и т.п. Минерал циркон ZrSiO_4 и ZrO_2 применяются в производстве огнеупоров, фарфора, эмалей и стекла. Кроме того, ZrO_2 - абразивный материал для оптического стекла, твердый электролит в высокотемпературных топливных элементах (1000 градусов и выше). Вследствие высокого сечения захвата тепловых нейтронов гафний и его соединения (HfO_2 , HfB_2) используют в регулирующих и защитных устройствах ядерных реакторов. Вторая перспективная область - производство тугоплавких и жаропрочных материалов.
- 4) На стадии экстракции происходит очищение циркония от примесей и его отделения от гафния.

Задача 2

Концерн DuPont выпускает соединение X под торговой маркой «OXONE[®]». Это соединение широко используется как окислитель в промышленности и как бытовое средство для дезинфекции. X является тройной калиевой солью, в которой в состав каждого из кислотных остатков входит лишь один атом серы. Одним из методов получения X является кристаллизация при охлаждении из раствора, содержащего калиевую соль кислоты A (получают при взаимодействии эквимольных количеств хлорсульфоновой кислоты и H_2O_2), сульфат калия и серную кислоту в определенных пропорциях. Водный раствор X имеет слабокислую реакцию.

Для анализа образца «OXONE[®]» его навеску массой 0.614 г растворили в смеси 75.00 мл дистиллированной воды и 10.00 г 20%-го раствора H_2SO_4 . Полученный раствор разделили на две равные части. К одной части добавили 5.000 г 25%-го раствора KI и оттитровали выделившийся йод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0.10 моль/л, используя в качестве индикатора крахмал. На титрование было потрачено 20.00 мл титранта. Ко второй части добавили избыток раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и получили 2.846 г белого осадка сульфата бария.

- 1) Запишите ионные уравнения взаимодействия тиосульфат-ионов с йодом и рассчитайте количество вещества йода, выделившегося при взаимодействии раствора X с KI.

- 2) Рассчитайте массу „пероксидного” кислорода в навеске X.
- 3) Рассчитайте количество вещества серы, которое содержится в 0.614 г соединения X.
- 4) При прокаливании такой же навески X при 1000°C на воздухе образуется 0.435 г соединения C. Определите соединения X, A и C.
- 5) Приведите уравнения всех реакций, о которых идет речь в условии.
- 6) Сколько «перегибов» будет наблюдаться на термогравиметрической кривой при нагревании образца соединения X в пределах 20 - 1000 градусов C?
- 7) Какое тривиальное название имеет кислота A?

Решение:

- 1) $2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
 $n(I_2) = 0.020 \cdot 0.1 / 2 = 0.001$ моль.
- 2) $O_2^{2-} + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2H_2O$
 $m(O_2^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) \cdot M(O_2^{2-}) = 2 \cdot 0.001 \cdot 32 = 0.064$ г.
- 3) $BaSO_4$ образуется из «серы», входившей в состав X и H_2SO_4 :
 $m(S^{+6} \text{ в } 0.614 \text{ г X}) = 32.07 \cdot (2.846/233.37 - 10 \cdot 0.2 / (2 \cdot 98.09)) \cdot 2 = 0.128$ г
- 4) C – K_2SO_4 , X – $K_5H_3S_4O_{18}$ или $KHSO_4 \times K_2SO_4 \times 2KHSO_5$, A – H_2SO_5 .
- 5) $H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O$
 $2KHSO_5 + 4KI + H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2I_2 + 2H_2O$
 $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$
 $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$
 $2KHSO_5 = 2KHSO_4 + O_2$
 $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$
 $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$
- 6) Три перегиба
- 7) Кислота Каро

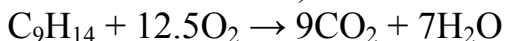
Задача 3

Сжигание 11 г вещества X приводит к выделению 35.705 г углекислого газа и 11.361 г воды. Взаимодействие его с раствором натрия в аммиаке дает продукт Y, содержащий 12.903% водорода, а с водородом на катализаторе Pd/PbO/CaCO₃ дает продукт Z с содержанием углерода 87.097%. При гидрировании X на никелевом катализаторе образуется вещество A, в котором массовая доля углерода в 5.4 раза выше, чем массовая доля водорода. Оптические изомеры имеются у соединений X и Z, и не имеются у веществ Y и A. Составьте уравнения реакций. Определите строение неизвестных веществ и назовите их.

Решение:

Найдем количество выделяющегося CO₂ при сгорании X: 35.705/44=0.81147 моль. Отсюда масса углерода равна: 0.81147·12=9.73764 г. Найдем количество выделяющейся воды при сгорании X: 11.361/18=0.63117 моль. Отсюда масса водорода равна: 0.63117·2=1.26234 г. Суммарная масса C и H составляет 11 г, значит вещество X не содержит других элементов, это — углеводород. Формулу X обозначим C_nH_m.

Соотношение количеств С и Н в веществе X равно: $0.81147 : 1.26234 = 1 : 1.55562 = 9 : 14$. Простейшая формула C_9H_{14} . Относится к классу C_nH_{2n-4} . Может содержать циклы, но обязательно кратные связи, поскольку по условиям задачи гидрируется. Катализатор $Pd/PbO/CaCO_3$ известен для селективного гидрирования алкинов до цис-алкенов. Натрий в аммиаке гидрирует алкины до транс-алкенов. Наличие оптических изомеров предполагает наличие асимметрического углеродного атома (с четырьмя разными заместителями) для X и Z.



X = C_9H_{14} . Транс-4-этилгептен-2-ин-5.

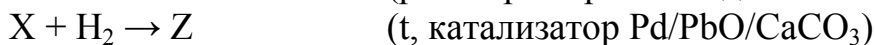
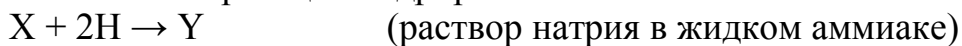
Y = C_9H_{16} . Транс, транс-4-этилгептадиен-2,5.

Z = C_9H_{16} . Транс, цис-4-этилгептадиен-2,5.

A = C_9H_{20} . 4-этилгептан.

Варианты $C_{18}H_{28}$ и сложнее можно не рассматривать.

Схемы реакций гидрирования:



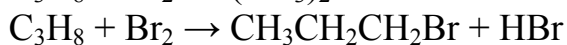
Задача 4

Реакция пропана с бромом на свету приводит к смеси монобромидов C_3H_7Br .

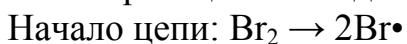
1. Напишите механизм этой реакции.
2. Известны энтальпии сгорания ΔH_{298}° для 1-бромпропана и 2-бромпропана -2056, -2051 кДж/моль соответственно. Энтальпии образования ΔH_{298}° для CO_2 и H_2O равны -393, -286 кДж/моль соответственно. Определите энтальпии образования этих изомеров. Запишите термохимические уравнения. Поясните, какой изомер должен получаться преимущественно при фотобромировании пропана.
3. Известно, что относительная скорость замещения у первичного и вторичного атомов углерода при фотохимическом бромировании равна 1:30. Вычислите соотношение образующихся изомеров бромпропана.
4. Определите соотношение изомеров в равновесной смеси при 298К, если энтропия S_{298}° пропилбромиды и изопропилбромиды соответственно равны 331 и 316 Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Решение

Уравнение реакции бромирования пропана до 2-бромпропана и 1-бромпропана:

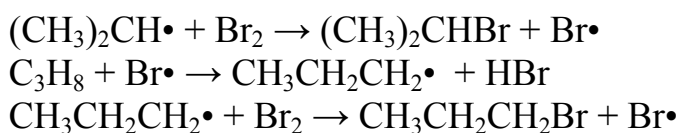


1. Механизм реакции свободнорадикальный.

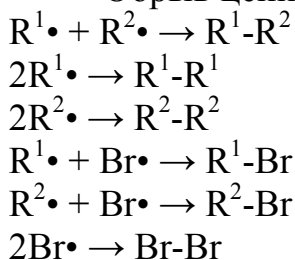


Рост цепи:



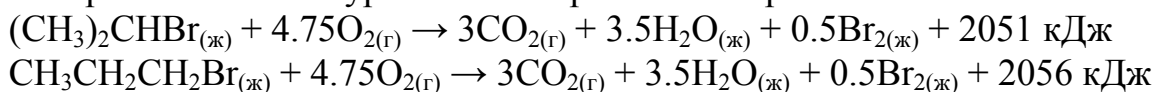


Обрыв цепи:



где $\text{R}^1\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, $\text{R}^2\text{Br} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

2. Термохимические уравнения сгорания изомеров:

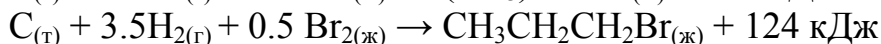
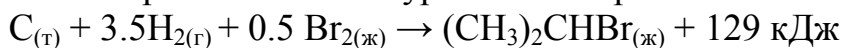


Вычислим энтальпии образования изомеров:

$$\Delta H^\circ_{298\text{обр.}} (\text{CH}_3)_2\text{CHBr}_{(\text{ж})} = 2051 - 393 \cdot 3 - 286 \cdot 3.5 = -129 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^\circ_{298\text{обр.}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}_{(\text{ж})} = 2056 - 393 \cdot 3 - 286 \cdot 3.5 = -124 \text{ кДж/моль.}$$

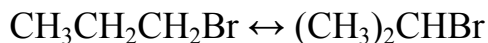
Термохимические уравнения образования изомеров:



Изопропилбромид дает меньше теплоты, значит он термодинамически более выгоден, и он будет преимущественно получаться при бромировании пропана.

3. Количество СН-связей у первичного атома углерода молекулы пропана равно 6, оно в 3 раза превышает количество СН-связей у вторичного атома углерода. Относительная скорость замещения у вторичного атомов углерода в 30 раз выше, чем у первичного. Следовательно, выход изопропилбромида будет в 10 раз выше, чем пропилабромида.

4. Определить соотношение изомеров можно через константу равновесия реакции:



$$K_p = p[(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}]/p[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}] \quad \ln K_p = -\Delta G^\circ_{298}/RT$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -129 + 124 - 298 \cdot (0.316 - 0.331) = -0.53 \text{ кДж/моль.}$$

$$\ln K_p = 2.3 \cdot \lg K_p = 530 / (298 \cdot 8.31) = 0.214. \quad K_p = 1.24.$$

11 класс

Задача 1

В трех стаканах находятся бинарные соединения А, Б, В, которые при комнатной температуре являются жидкостями. К каждой из них добавили металлический натрий, при этом выделились газы 1, 2 и 3 (газ 1 при взаимодействии натрия с А, газ 2 – при взаимодействии с Б, газ 3 - с В). Если к жидкостям А, Б, В добавить карбид алюминия, также выделяются газы 4, 5 и 6, соответственно. При сжигании всех этих газов в кислороде образуется углекислый газ. Также из газа 4 образуется вещество А, из газа 5 – вещество Б, из газа 6 – вещество С. Молярные массы соединений А, Б, В меньше 30 г/моль.

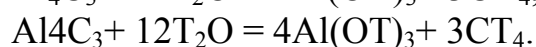
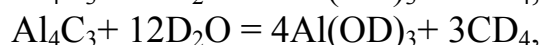
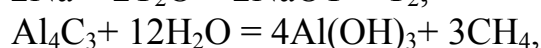
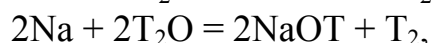
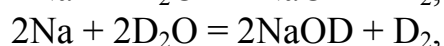
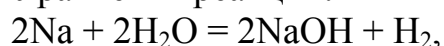
- 1) Предложите возможные жидкости А, Б, В. Напишите уравнения всех реакций.
- 2) Напишите уравнения реакций, с которыми в промышленности добывают соединения Б и В.

Решение:

- 1) Возможное решение.

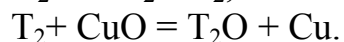
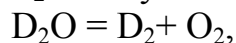
Поскольку один из продуктов сгорания газов 4, 5, 6 - углекислый газ, то в состав этих газов обязательно входит углерод. Продуктами сгорания являются жидкости А, Б, В. Известно, что они являются бинарными соединениями. Итак, газы 4, 5, 6 содержат, кроме углерода, еще один химический элемент. Водород и его соединения удовлетворяют условию задачи. А - вода, Б - тяжелая вода, В - сверхтяжелая вода (оксид трития), газ 1 - H_2 , газ 2 - D_2 , газ 3 - T_2 , газ 4 - CH_4 , газ 5 - CD_4 , газ 6 - CT_4 .

Уравнения реакций:



- 2) D_2O получают при длительном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

T_2O получают, пропуская T_2 над раскаленным CuO :



Задача 2

Вещество А является сильным фторирующим агентом и впервые было получено растворением металла Х в бинарной жидкости С, массовая доля фтора в которой составляет 41.64%. При нагревании выше $500^\circ C$ вещество А разлагается с образованием металла Х и газа D (н.у.).

Вещество В можно получить термическим разложением двух солей М и L, содержащих одинаковый анион. Отношение молярных масс этих солей составляет 1.206. При нагревании М, кроме вещества В, образуется

эквимольярная смесь газов D и R. При этом уменьшение массы сухого остатка составляет 29.43%. Соль L способна разлагаться с образованием вещества B и газов D и T (н.у.).

Соединения A и B имеют одинаковый качественный состав, отношение их молярных масс составляет 0.87, а молекула вещества B содержит на 18 электронов больше молекулы A.

1. Расшифруйте вещества, обозначенные буквами.
2. Запишите уравнение всех упомянутых реакций.
3. Установите распределение электронов по молекулярным орбиталям в катионе соли L. Определите его магнитные свойства и кратность связи.
4. Определите тип гибридизации центрального атома и приведите геометрическую форму молекулы жидкости C.
5. В каких еще жидкостях или растворах способен растворяться металл X? Приведите три уравнения соответствующих реакций.

Решение:

1-2а) Установим природу жидкости C. Общую формулу вещества C можно представить в следующем виде ЭF_n , где Э – некоторый элемент, n – число атомов фтора в молекуле или степень окисления Э.

$$41.64/19 : (100-41.64)/M(\text{Э}) = n$$

$$41.64/19 : 58.36/M(\text{Э}) = n$$

$$2.19 : 58.36/M(\text{Э}) = n$$

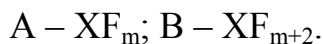
$$0.0375 \cdot M(\text{э}) = n$$

$$M(\text{э}) = n/0.03753$$

n	1	2	3	4	5	6
M(э)	26.6	53.3	79.9	106.6	133.2	159.9

Искомый элемент – Br, а жидкость C – фторид брома BrF_3 .

1-2б) Вещества A и B имеют одинаковый качественный состав и содержат атомы X и F. Поскольку в молекуле вещества B на 18 электронов больше, чем в молекуле A, то молекула B включает в себя на два атома фтора больше. Таким образом формулы веществ A и B можно записать следующим образом:



Известно, что

$$M(\text{XF}_m)/M(\text{XF}_{m+2}) = [M(\text{X}) + mM(\text{F})] / [M(\text{X}) + (m+2)M(\text{F})] = 0.87$$

$$[M(\text{X}) + 19m] / [M(\text{X}) + 19(m+2)] = 0.87$$

$$[M(\text{X}) + 19m] = 0.87 \cdot [M(\text{X}) + 19(m+2)]$$

$$M(\text{X}) + 19m = 0.87 \cdot M(\text{X}) + 0.87 \cdot 19 \cdot (m+2)$$

$$M(\text{X}) - 0.87 \cdot M(\text{X}) = 0.87 \cdot 19 \cdot (m+2) - 19m$$

$$0.13 \cdot M(\text{X}) = 0.87 \cdot 19 \cdot m + 0.87 \cdot 19 \cdot 2 - 19m$$

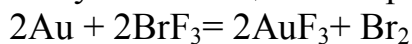
$$0.13 \cdot M(\text{X}) = 33 - 2.47m$$

$$M(\text{X}) = 254 - 19m$$

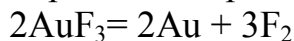
m	1	2	3	4	5	6
M(X)	235	216	197	178	159	140

Находим, что металл X – это золото Au, вещество A – это фторид золота (III) AuF₃, вещество B – это фторид золота (V) AuF₅.

Получение вещества A растворением X в C:

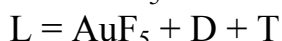


Термическое разложение вещества A:

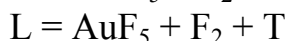
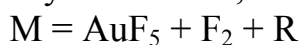


Следовательно, вещество D – это фтор F₂.

1-2в) Запишем реакции получения B термическим разложением солей M и L:



С учетом того, что D = F₂, получаем:



Поскольку речь идет о термическом разложении, то вещество M имеет состав AuF₇R. По условию задачи:

$$\text{M}(\text{AuF}_5)/\text{M}(\text{AuF}_7\text{R}) = 1 - 0.2943 = 0.7057$$

$$292/(330 + \text{M}(\text{R})) = 0.7057$$

$$413.8 = 330 + \text{M}(\text{R})$$

$$\text{M}(\text{R}) = 83.8$$

Таким образом, R – это криптон Kr, а соль M – [KrF][AuF₆]

Так как M и L содержат одинаковый анион, то L – [T][AuF₆]

$$\text{M}\{[\text{KrF}][\text{AuF}_6]\}/\text{M}\{[\text{T}][\text{AuF}_6]\} = 1.207$$

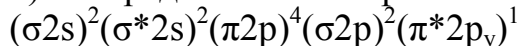
$$\text{M}\{[\text{T}][\text{AuF}_6]\} = \text{M}\{[\text{KrF}][\text{AuF}_6]\}/1.206 = 413.8/1.206 = 343$$

$$\text{M}(\text{T}) = 343 - 311 = 32$$

T – это O₂, а соль L – [O₂][AuF₆]

Здесь O₂⁺ – парамагнитный катион.

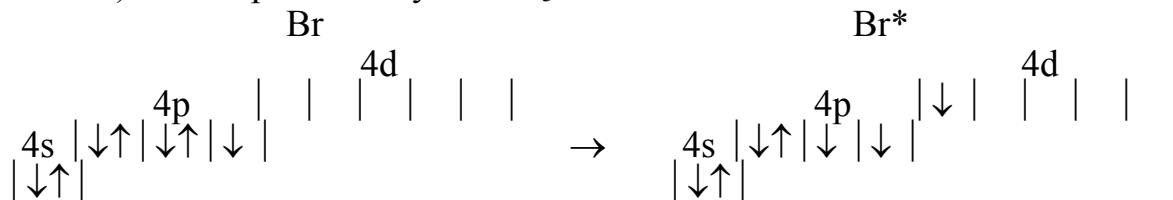
3) Распределение электронов по молекулярным орбиталям O²⁺:



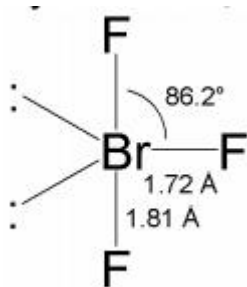
$$\text{Кратность} = (8-3)/2 = 2.5$$

Парамагнитный ион.

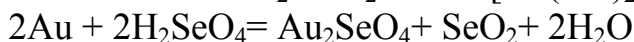
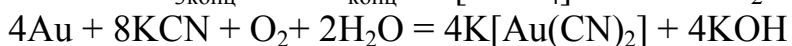
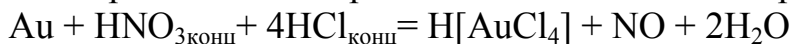
4) Геометрия молекулы BrF₃:



sp³d-гибридизация, полиэдр в виде тетрагональной бипирамиды. Молекула имеет T-образную форму:

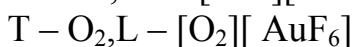
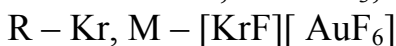


5) Растворение золота в различных жидкостях или растворах:

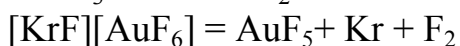
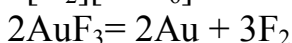
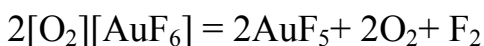


Ответ:

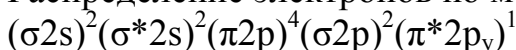
1. Металл X – Au, A – AuF_3 , D – F_2 , B – AuF_5 , C – BrF_3 .



2. $2\text{Au} + 2\text{BrF}_3 = 2\text{AuF}_3 + \text{Br}_2$



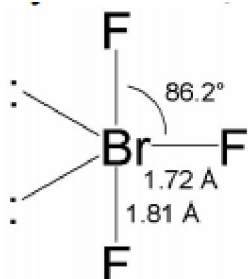
3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям O^{2+} :



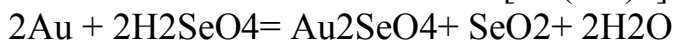
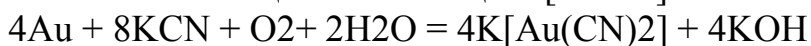
Кратность $(8-3)/2 = 2.5$

Парамагнитный ион.

4. Строение BrF_3 : T-образная молекула. sp^3d – гибридизация



5.



Задача 3

Жидкое органическое вещество А сгорает в кислороде с выделением углекислого газа и воды, при этом объемы образующихся CO_2 , паров воды и прореагировавшего окислителя относятся как 1:1:1.167 соответственно. Плотность паров вещества А по йодоводороду меньше 1. Концентрированная HI реагирует с соединением А с образованием одного или нескольких продуктов. Определите строение подходящих изомеров вещества А, дайте им названия. Составьте уравнения реакций.

Решение

Из соотношения продуктов можно сделать вывод, что $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})$.
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_m + (1.5n-0.5m)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
 $(1.5n - 0.5m)/n = 1.667$ Отсюда: $n = 1.5m$ Простейшая формула А: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.
 $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 74$ г/моль. Подходит лишь один вариант $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ из-за ограничения молярной массы вещества $M(\text{A}) < M(\text{HI}) = 128$ г/моль.

Возможны изомеры вещества А, все при нагревании с избытком HI восстанавливаются до органических йодидов, затем до алканов.

Б — пропановая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

В — гидроксипропанон $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Г1 и Г2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксипропаналь $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Д — 3-гидроксипропаналь $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Е — метоксиэтаналь $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Ж — этилформиат $\text{HC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

З — ацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$.

И — винилоксиметанол $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{OH}$.

К1 и К2 — два изомера (цис- и транс-)циклопропандиол.

Л — 3-гидропероксипропен-1.

М — эпидиоксолан.

Н1 и Н2 — два стереоизомера (R и S)-3-метилэпидиоксетан.

О1, О2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидрокси-2-метилоксиран.

П1, П2, П3, П4 — четыре стереоизомера (R,R; RS; SR; SS)-2-гидрокси-3-метилоксиран.

Р1 и Р2 — два стереоизомера (R и S)-2-метоксиоксиран.

С1 и С2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксиметилоксиран.

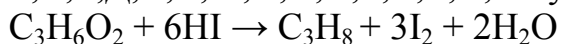
Т1 и Т2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксиоксетан.

У1 и У2 — два стереоизомера (R и S)-3-гидроксиоксетан.

Ф — 1,3-диоксолан

Х1 и Х2 — два стереоизомера (R и S)-4-метил-1,3-диоксетан.

При действии HI при нагревании вещества Б,В,Г,Д,К,Л,М,Н,О,П,Р,С,Т,У,Х будут восстановлены до пропана по схеме:



При действии HI при нагревании другие вещества (Е,Ж,З,И,Ф) будут восстановлены до метана и этана по схеме:



Задача 4

Твердое индивидуальное вещество массой 2.301 г полностью растворили в 100 мл 0.2М раствора серной кислоты, при этом температура раствора повысилась на 2.526° . Из полученного раствора отобрали пробу №1 объемом 5 мл, добавили 10 мл 1М раствора KI и оттитровали коричневый раствор тиосульфатом натрия до обесцвечивания. Потребовалось 28.84 мл 0.1М раствора тиосульфатом натрия. Вторую пробу №2 объемом 15 мл оттитровали 0.2М раствором перманганата калия, при этом появилась

розовая окраска раствора и выделился газ. Потребовалось 8.65 мл раствора перманганата калия. Какое вещество растворили в серной кислоте? Вычислите тепловой эффект реакции, повлекшей нагревание раствора. Плотности всех использованных растворов примите за 1 г/мл, теплоемкость раствора примите за 4.18 Дж/г·град.

Решение

Вещество реагирует с восстановителем KI с выделением йода, с окислителем KMnO₄ с выделением газа.

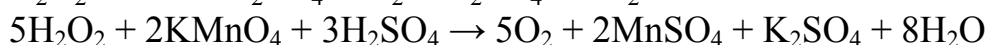
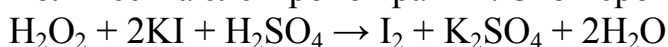
Определим количество электронов в процессе окисления KI:

$$n(e) = 28.84 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 \cdot 102.301 / 5 = 0.059 \text{ (моль)}.$$

Определим количество электронов в процессе восстановления KMnO₄:

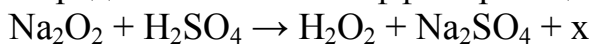
$$n(e) = 8.65 \cdot 10^{-3} \cdot 0.2 \cdot 5 \cdot 102.301 / 15 = 0.059 \text{ (моль)}.$$

Количества электронов равны. Это пероксид водорода.



Определим состав пероксида металла Met₂(O₂)_x, который растворяли в серной кислоте. $n(\text{O}_2^{2-}) = 0.5n(e) = 0.0295$ моль. $m(\text{O}_2^{2-}) = 0.0295 \cdot 32 = 0.944$ г. $m(\text{Met}) = 2.301 - 0.944 = 1.357$ г. Найдем эквивалент металла $M/n = 1.357 / 0.059 = 23$. Это натрий. Твердое вещество — пероксид натрия Na₂O₂.

Определим тепловой эффект реакции:



Повышение температуры 102.301 г раствора на 2.526° соответствует количеству теплоты $Q = 2.526 \cdot 102.301 \cdot 4.18 = 1080.2$ кДж. Мольная теплота будет равна $x = 1080.2 / 0.0295 = 36.62$ кДж/моль.