



Химия

(Заочный тур, 2005-2006 гг.)

1. Навеску хлорида алюминия массой 1,335г растворили в воде. К полученному раствору добавили 2,52г сульфита некоторого металла, в результате чего выпал белый аморфный осадок массой 0,78г. К фильтрату, полученному после отделения осадка и полного удаления газа, прибавили по каплям раствор перманганата калия с концентрацией 0,333моль/л. Всего до полного протекания реакции потребовалось прилить 0,01л раствора. Установите, какой металл входил в состав сульфита, если известно, что при добавлении последнего к водному раствору хлорида натрия никаких видимых изменений не происходит. Напишите уравнения протекающих реакций.

2. К определенному объему водного раствора метановой кислоты, с массовой долей кислорода 87%, прибавили олеум с эквимолярным соотношением компонентов и нагрели. Вычислите массовую долю кислорода в полученном растворе, если известно, что масса прибавленного олеума в 8,9 раз больше массы взятого раствора кислоты.

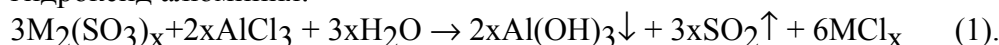
3. При гидролизе 0,563г сложного эфира **А** расходуются 75 мл раствора едкого кали с концентрацией 0.1 моль/л, а при гидролизе изомерного сложного эфира **Б** такой же массы - вдвое меньшее количество щелочи. Установите возможное строение **А** и **Б**, если известно, что действие бромной воды при комнатной температуре на продукты гидролиза одного из эфиров может привести к смеси двух изомерных монобромпроизводных органических соединений (недостаток брома) или к одному дибромпроизводному (избыток брома). В реакции серебряного зеркала продукты гидролиза **А** и **Б** не участвуют.

4. Определите массу моногидрата дигидрофосфата натрия, выпавшего в осадок при охлаждении 100г горячего (100 °С) насыщенного раствора дигидрофосфата натрия до 0 °С. Растворимость безводной соли в 100г воды составляет 238,7г при 100 °С и 48,32г при 0 °С. По какой причине растворимость указанной соли в воде понижается при охлаждении?

Решение

Задача 1.

Примем, что валентность металла, входящего в состав исходной соли, равна x , в этом случае формулу сульфита металла можно записать в общем виде $M_2(SO_3)_x$. При добавлении сульфита металла $M_2(SO_3)_x$ к раствору хлорида алюминия выпадает осадок, а при добавлении к раствору хлорида натрия – нет. Это свидетельствует о том, что протекает реакция гидролиза и образуется труднорастворимый гидроксид алюминия:



Количество выпавшего гидроксида алюминия $n(Al(OH)_3) = 0,780/78 = 0,01$ моль равно количеству добавленного хлорида алюминия $n(AlCl_3) = 1,335/133,5 =$

$= 0,01$ моль. Следовательно, хлорид алюминия был в недостатке, сульфит металла – в избытке. На реакцию (1) израсходовалось $[3/(2 \cdot x)] \cdot 0,01$ моль =

$= 1,5 \cdot x \cdot 0,01$ моль = $[0,015 \cdot x]$ моль $M_2(SO_3)_x$. В фильтрат после полного удаления газа SO_2 добавили по каплям раствор перманганата калия. Непрореагировавший сульфит взаимодействует с перманганатом калия:



На реакцию (2) потребовалось $n(KMnO_4) = C(KMnO_4) \cdot V(p\text{-ра } KMnO_4) =$

$= 0,333 \cdot 0,01 = 0,00333$ моль $KMnO_4$. В эту реакцию вступило $[3/(2 \cdot x)] \cdot 0,00333$ моль = $1,5 \cdot x \cdot 0,00333$ моль = $[0,005 \cdot x]$ моль $M_2(SO_3)_x$. Таким образом, общее количество

соли $M_2(SO_3)_x$, находящееся в исходном растворе, равно $0,015 \cdot x + 0,005 \cdot x = 0,02 \cdot x$. Теперь, зная массу $M_2(SO_3)_x$ в исходном растворе, найдем ее молярную массу:

$$M(M_2(SO_3)_x) = m(M_2(SO_3)_x) / n(M_2(SO_3)_x) = 2,52 / [0,02 \cdot x] = 126 \cdot x \text{ моль.}$$

С другой стороны:

$$M(M_2(SO_3)_x) = 2 \cdot M(M) + [M(S) + 3 \cdot M(O)] \cdot x = 2 \cdot M(M) + [32 + 3 \cdot 16] \cdot x = 2 \cdot M(M) + 80 \cdot x.$$

Т.е. $2 \cdot M(M) + 80 \cdot x = 126 \cdot x$. Отсюда выражаем молярную массу металла: $M(M) = 23 \cdot x$. Для $x=1$ получаем молярную массу 23г/моль, которая соответствует натрию. Таким образом, исходная соль – сульфит натрия Na_2SO_3 . При остальных x получаем значения $M(M)$, которые противоречат условию задачи.

Задача 2.

Обозначим массу метановой кислоты в исходном растворе через x г, а массу воды - через y г. В этом случае количества вещества метановой кислоты и воды соответственно равны: $n(\text{HCOOH})=x/46=0,02174 \cdot x$ моль; $n(\text{H}_2\text{O})=y/18=0,05556 \cdot y$ моль. Атомы кислорода входят в состав молекул метановой кислоты и воды. В соответствии с химическими формулами веществ количество кислорода в растворе равно:

$$n(\text{O})=2 \cdot n(\text{HCOOH})+n(\text{H}_2\text{O})=2 \cdot 0,02174 \cdot x+0,05556 \cdot y=[0,04348 \cdot x+0,05556 \cdot y] \text{ моль} \quad \text{а его масса:}$$
$$m(\text{O})=n(\text{O}) \cdot M(\text{O})=[0,04348 \cdot x+0,05556 \cdot y] \cdot 16=[0,6957 \cdot x+0,8890 \cdot y] \text{ г.}$$

Массовая доля кислорода в смеси определяется соотношением:

$$\omega(\text{O})=m(\text{O})/m(\text{раствора})=[0,6957 \cdot x+0,8890 \cdot y]/[x+y]=0,87. \quad \text{Отсюда } y=9,18 \cdot x.$$

К полученному раствору прибавили олеум, в котором молярное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{SO}_3$ равно 1:1.

Масса прибавленного олеума в 8,9 раза больше массы исходного раствора и составляет $8,9 \cdot (x+y)$. Так как количества H_2SO_4 и SO_3 равны $n(\text{SO}_3)=n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, то массовую долю оксида серы(VI) в олеуме можно рассчитать по соотношению: $\omega(\text{SO}_3)=m(\text{SO}_3)/[m(\text{SO}_3)+m(\text{H}_2\text{SO}_4)]$

$$=n(\text{SO}_3) \cdot M(\text{SO}_3)/[n(\text{SO}_3) \cdot M(\text{SO}_3)+n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)] =$$
$$=M(\text{SO}_3)/[M(\text{SO}_3)+M(\text{H}_2\text{SO}_4)]=80/[80+98]=0,4494.$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=1-0,4494=0,5506.$$

В соответствии с этим в добавленном олеуме находилось $0,4494 \cdot 8,9 \cdot (x+y)=4 \cdot (x+y)=4 \cdot (x+9,18x)=40,72 \cdot x$ г или $40,72 \cdot x/80=0,509 \cdot x$ моль SO_3 и $0,5506 \cdot 8,9 \cdot (x+y)=4,9 \cdot (x+y)=4,9 \cdot (x+9,18x)=49,88 \cdot x$ г или $49,88 \cdot x/98=0,509 \cdot x$ моль H_2SO_4 .

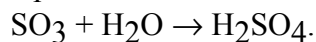
Для удобства данные о составе смешиваемых растворов занесем в таблицу 1.

Таблица 1

Состав смешиваемых растворов

вещество	количество вещества, моль	масса вещества, г
HCOOH	$0,02174 \cdot x$	x
H ₂ O	$0,05556 \cdot y=0,51 \cdot x$	$y=9,18 \cdot x$
SO ₃	$0,4494 \cdot 8,9 \cdot (x+y)=0,509 \cdot x$	$4 \cdot (x+y)=40,72 \cdot x$
H ₂ SO ₄	$0,5506 \cdot 8,9 \cdot (x+y)=0,509 \cdot x$	$4,9 \cdot (x+y)=49,88 \cdot x$

При смешивании этих компонентов протекает реакция:



Установим состав образовавшегося раствора. Из таблицы 1 (столбик 2) видно, что SO_3 был в недостатке и весь израсходовался. Результаты расчетов также занесем в таблицу 2.

Таблица 2

Состав раствора, полученного при смешивании

вещество	количество вещества, моль	масса вещества, г
HCOOH	$0,02174 \cdot x$	x
H ₂ O	$0,51 \cdot x - 0,509 \cdot x = 0,001 \cdot x$	$0,018 \cdot x$
SO ₃	-	-
H ₂ SO ₄	$0,509 \cdot x + 0,509 \cdot x = 1,018 \cdot x$	$99,764 \cdot x$

При нагревании концентрированного раствора серной кислоты с муравьиной кислотой, последняя разлагается:

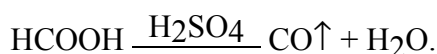


Таблица 3

Состав раствора после кипячения

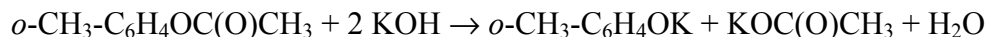
вещество	количество вещества, моль	масса вещества, г
HCOOH	-	-
H ₂ O	$0,001 \cdot x + 0,02174 \cdot x = 0,02274 \cdot x$	$0,4093 \cdot x$
SO ₃	-	-
H ₂ SO ₄	$1,018 \cdot x$	$99,764 \cdot x$

Массовая доля кислорода в полученном водном растворе серной кислоты определяется соотношением:

$$\omega(\text{O})=m(\text{O})/m(\text{раствора})=n(\text{O}) \cdot M(\text{O}) / m(\text{раствора}) =$$
$$=[0,02274 \cdot x + 4 \cdot 1,018 \cdot x] \cdot 16 / [0,4093 \cdot x + 99,764 \cdot x] = 0,654 \text{ или } 65,4\%.$$

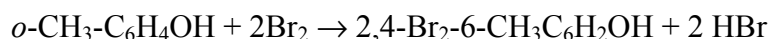
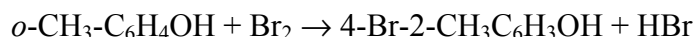
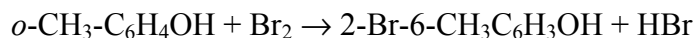
Задача 3.

Соединение А - орто-метилфениловый эфир уксусной кислоты $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC(O)CH}_3$. При гидролизе его расходуются 2 моль щелочи. $n(\text{NaOH}) = 0,0075$ моль, $n(\text{A}) = 0,00375$ моль, $M = 0,563/0,00375 = 150$ г/моль.

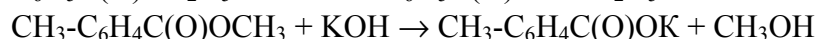
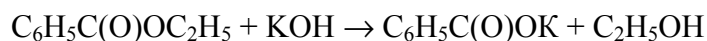


Бромирование полученного орто-метилфенола недостатком бромной воды приводит к параллельному образованию двух изомерных орто- и пара-бромпроизводных метилфенола. С избытком бромной воды образуется одно дибромпроизводное.

Указанное в условии задачи отсутствие реакции серебряного зеркала исключает возможность сложного эфира муравьиной кислоты.



Соединение Б - этиловый эфир бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$, или метиловый эфир орто-метилбензойной кислоты $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(O)OCH}_3$, или метиловый эфир мета-метилбензойной кислоты $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(O)OCH}_3$, или метиловый эфир пара-метилбензойной кислоты $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(O)OCH}_3$. Они требуют 1 моль щелочи:



Задача 4.

По известной растворимости вещества при 100 °С определим состав горячего раствора:

$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (100 \cdot 238,7)/(100+238,7) = 70,48$ г. Представим 100 г горячего раствора в виде первой диаграммы.

NaH_2PO_4 р-ренный (70,48 г)	H_2O (29,52 г)
---	-----------------------------------

NaH_2PO_4 р-ренный (у г)	NaH_2PO_4 в составе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ крист. (70,48-у) г	H_2O в составе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ крист. (29,52-х) г	H_2O (х г)
---	---	--	-------------------------------

После охлаждения раствора образуется система массой 100 г, включающая кристаллы $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и холодный насыщенный раствор NaH_2PO_4 . Пусть масса воды в образовавшемся холодном растворе равна х г, а масса дигидрофосфата натрия в этом растворе - у г. Тогда представим холодный раствор с осадком в виде второй диаграммы. Составим систему из 2 уравнений:

$$(70,48-y) \text{ г} / (120 \text{ г/моль}) = (29,52-x) \text{ г} / (18 \text{ г/моль})$$

$$y / x = 48,32 / 100$$

Получаем: $x = 20,41$. $y = 9,862$. Находим $m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 100 - x - y = 69,73$ г.