

6.8. Соединение **A** при прокаливании разлагается с образованием оксида металла **XO** и смеси газов **B** и **C** в объемном соотношении 4 : 1. Средняя молярная масса газовой смеси 43.2 г/моль, а плотность по воздуху газа **C** составляет 1.103. Полное восстановление 7.47 г оксида **XO** углем приводит к выделению 4.70 л угарного газа (300°C, 1 атм). Определите неизвестные вещества. **(12 баллов)**

Решение. Определим химический состав газовой смеси.

$$M(\text{C}) = 1.103 \cdot 29 = 31.99 \approx 32 \text{ г/моль.}$$

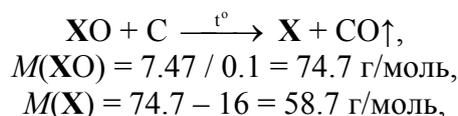
По условию, объемные доли газов **B** и **C** равны 0.8 и 0.2 соответственно. Средняя масса газовой смеси составляет

$$M_{\text{cp}} = \varphi_1 \cdot M(\text{C}) + \varphi_2 \cdot M(\text{B}) = 0.2 \cdot 32 + 0.8 \cdot M(\text{B}) = 43.2 \text{ г/моль,}$$

отсюда $M(\text{B}) = 46$ г/моль. Можно сделать предположение, что **B** – это NO_2 , а **C** – O_2 . Определим неизвестный металл. Количество угарного газа при восстановлении оксида **XO**:

$$v(\text{CO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 4.7}{8.31 \cdot 573} = 0.1 \text{ моль.}$$

Реакция восстановления оксида:

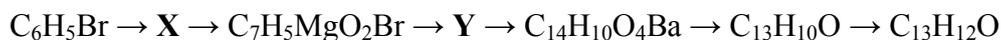


значит, неизвестный металл – никель, а **XO** – это оксид никеля. Тогда **A** – это $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:

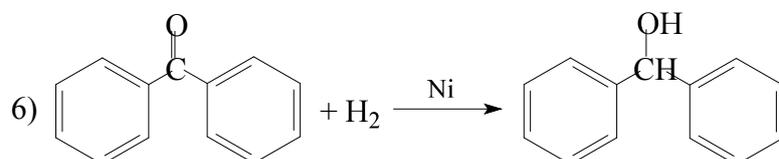
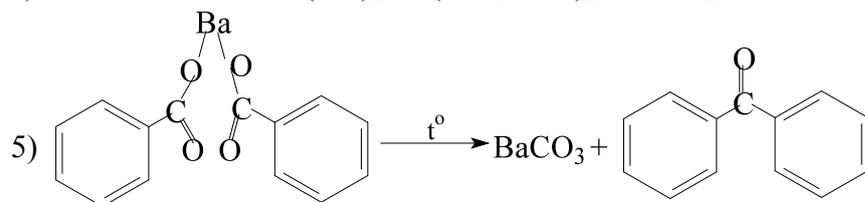
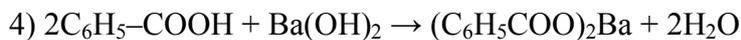
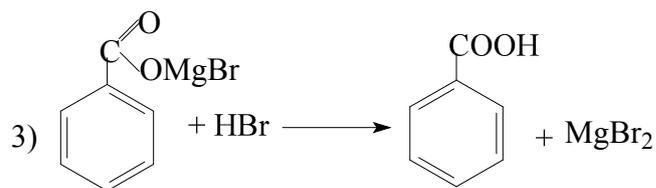
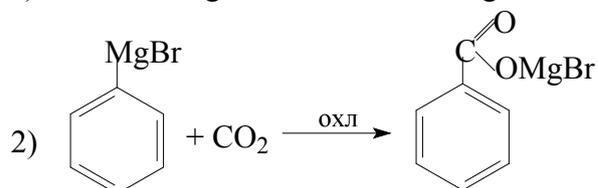
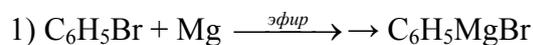


Ответ: **A** – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; **B** – NO_2 ; **C** – O_2 ; **XO** – NiO .

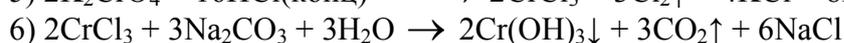
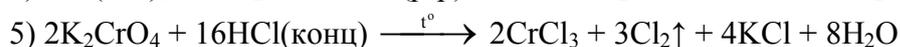
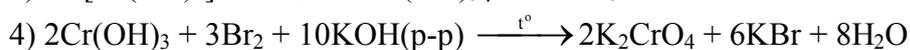
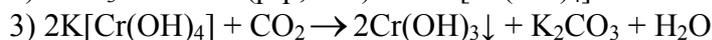
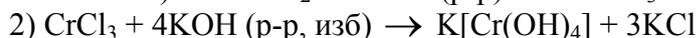
7.6. Напишите уравнения реакций, соответствующих приведенной ниже схеме превращений, и укажите условия их проведения. **(12 баллов)**



Решение:



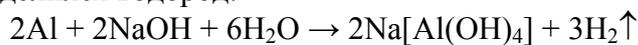
8.7. Напишите уравнения реакций, соответствующих приведенной ниже схеме превращений, и укажите условия их проведения (X – вещество, содержащее хром). (12 баллов)



Ответ: X – CrCl₃.

9.1. Смесь массой 42.9 г, содержащую алюминий, медь, серебро и неизвестный металл, обработали избытком раствора гидроксида натрия и получили 10.08 л газа (н. у.). Нерастворившийся остаток отделили и обработали соляной кислотой, при этом выделилось 3.36 л газа (н. у.). При последующем нагревании с концентрированной азотной кислотой твердый остаток полностью растворился, а для поглощения выделившегося бурого газа потребовалось 500 мл 1 М раствора KOH. При добавлении избытка раствора хлорида калия к полученному азотнокислому раствору выпало 28.7 г осадка. Определите металл, рассчитайте массовые доли компонентов исходной смеси. (16 баллов)

Решение. Так как медь и серебро не реагируют ни со щелочью, ни с соляной кислотой, можно предположить, что сначала в щелочи растворился алюминий, а затем неизвестный металл, не прореагировавший со щелочью, растворился в соляной кислоте. При растворении алюминия в щелочи выделился водород:

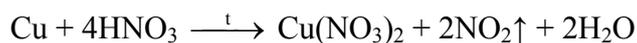


$$v(\text{H}_2) = 10.08 / 22.4 = 0.45 \text{ моль,}$$

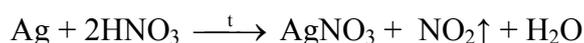
значит, в смеси содержалось алюминия $v(\text{Al}) = 0.45 / 1.5 = 0.3$ моль, его масса

$$m(\text{Al}) = 0.3 \cdot 27 = 8.1 \text{ г.}$$

Оставшиеся в твердом остатке медь и серебро были переведены в раствор концентрированной азотной кислотой:



$$x \qquad \qquad \qquad 2x$$



$$y \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad y$$

Для полного поглощения выделившегося оксида азота(IV)

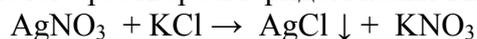


потребовалось щелочи:

$$v(\text{KOH}) = 0.5 \cdot 1 = 0.5 \text{ моль;}$$

$$2x + y = 0.5 \text{ моль.}$$

При обработке азотнокислого раствора хлоридом калия выпал осадок хлорида серебра:



$$y \qquad \qquad \qquad y$$

Тогда $v(\text{AgCl}) = 28.7 / 143.5 = y = 0.2$ моль, значит, в смеси содержалось 0.2 моль серебра, его масса равна

$$m(\text{Ag}) = 0.2 \cdot 108 = 21.6 \text{ г.}$$

$$x = (0.5 - 0.2) / 2 = 0.15 \text{ моль,}$$

значит, в смеси было 0.15 моль меди, ее масса равна

$$m(\text{Cu}) = 0.15 \cdot 64 = 9.6 \text{ г.}$$

Металла X в смеси было

$$m(\text{X}) = 42.9 - 8.1 - 21.6 - 9.6 = 3.6 \text{ г.}$$

Металл растворился в соляной кислоте с выделением водорода:



$$\nu(\text{H}_2) = 3.36 / 22.4 = 0.15 \text{ моль.}$$

Предположим, что металл – одновалентный ($n = 1$). Тогда $M(\text{X}) = 3.6 / 0.3 = 12$ г/моль. Такого металла нет.

Если $n = 2$, то $M(\text{X}) = 3.6 / 0.15 = 24$ г/моль. Это – магний, $m(\text{Mg}) = 3.6$ г.

$$\omega(\text{Al}) = 8.1 / 42.9 = 0.1888 \text{ или } 18.88\%,$$

$$\omega(\text{Cu}) = 9.6 / 42.9 = 0.2238 \text{ или } 22.38\%,$$

$$\omega(\text{Ag}) = 21.6 / 42.9 = 0.5035 \text{ или } 50.35\%,$$

$$\omega(\text{Mg}) = 3.6 / 42.9 = 0.0839 \text{ или } 8.39\%.$$

Ответ: Mg; 18.88% Al, 22.38% Cu, 50.35% Ag, 8.39% Mg.

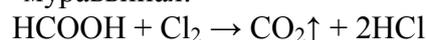
10.11. Смесь двух карбоновых кислот массой 2.63 г, растворенная в 500 мл воды, может поглотить без изменения цвета раствора 1.12 л хлора (н. у.), при этом выделяется 448 мл углекислого газа. Установите строение кислот, если известно, что одна из них – двухосновная. Определите pH образующегося раствора (плотность 1 г/мл). Рассчитайте массу углекислого газа, выделяющегося при обработке исходной смеси кислот избытком подкисленного раствора перманганата калия. Напишите уравнения протекающих реакций.

(16 баллов)

Решение. Найдем количество хлора:

$$\nu(\text{Cl}_2) = 1.12 / 22.4 = 0.05 \text{ моль.}$$

С хлором может реагировать либо муравьиная кислота, которая окисляется до углекислого газа (при этом образуется HCl), либо непредельная кислота, присоединяющая хлор по кратной связи. По условию задачи в реакции выделяется углекислый газ, следовательно, одна из кислот – муравьиная:



$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{HCOOH}) = 0.448 / 22.4 = 0.02 \text{ моль.}$$

Масса муравьиной кислоты $m(\text{HCOOH}) = 0.02 \cdot 46 = 0.92$ г, тогда масса второй кислоты равна $m = 2.63 - 0.92 = 1.71$ г.

Со второй кислотой прореагировал хлор в количестве $\nu(\text{Cl}_2) = 0.05 - 0.02 = 0.03$ моль.

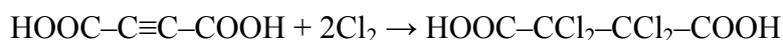
Если эта кислота содержит одну двойную связь, тогда $\nu(\text{кислоты}) = \nu(\text{Cl}_2) = 0.03$ моль. Найдем ее молярную массу:

$$M = m / \nu = 1.71 / 0.03 = 57 \text{ г/моль.}$$

Двухосновной кислоты с такой массой быть не может. Предположим, что в молекуле кислоты есть или две двойные, или тройная связь, и она присоединяет 2 моль хлора. Тогда

$$M = m / \nu = 1.71 / 0.015 = 114 \text{ г/моль.}$$

Этой массе соответствует двухосновная кислота с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ – бутиндиовая кислота:



В результате реакции муравьиной кислоты с хлором в растворе находятся сильная соляная кислота в количестве 0.04 моль и более слабая 2,2,3,3-тетрахлорбутандиовая кислота. В присутствии сильной кислоты диссоциация более слабой подавлена, поэтому pH раствора определяет диссоциация сильной кислоты. Найдем концентрацию ионов H^+ .

Масса конечного раствора

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{кислот}) + m(\text{Cl}_2) - m(\text{CO}_2) = 500 + 2.63 + 3.55 - 0.88 = 505.3 \text{ г.}$$

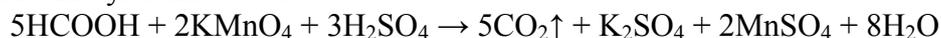
Поскольку плотность равна единице, объем раствора равен $V = 505.3$ мл.

$$c(\text{HCl}) = \nu / V = 0.04 / 0.5053 = 0.072 \text{ моль/л.}$$

Соляная кислота – сильная, поэтому $[\text{H}^+] = 0.072$ моль/л,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 1.14.$$

Найдем количество углекислого газа:



$$0.02$$

$$0.02$$



$$0.015$$

$$0.06$$

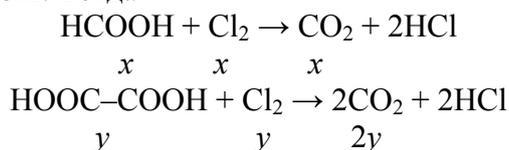
$$\nu(\text{CO}_2) = 0.02 + 0.06 = 0.08 \text{ моль.}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.08 \cdot 44 = 3.52 \text{ г.}$$

Ответ: НСООН и $\text{НООС}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{СООН}$; pH 1.14; 3.52 г.

В работах абитуриентов иногда рассматривалась двухосновная щавелевая кислота. Действительно, щавелевая кислота является сильным восстановителем, и можно предположить, что она будет реагировать с хлором.

Если мы будем считать одну из кислот щавелевой, то вторая кислота – либо муравьиная, либо неизвестная кислота, в молекуле которой есть кратная связь. Рассмотрим первый вариант. Пусть в исходной смеси присутствовали x моль муравьиной кислоты и y моль щавелевой $\text{НООС}-\text{СООН}$. Тогда



Количества поглощенного хлора и выделившегося CO_2 нам известны:

$$\begin{aligned} \nu(\text{Cl}_2) &= x + y = 0.05 \text{ моль,} \\ \nu(\text{CO}_2) &= x + 2y = 0.02 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Как видно, при решении этой системы уравнений получается отрицательное значение y . Значит, смесь не могла состоять из щавелевой и муравьиной кислот.

Теперь рассмотрим вариант, когда в смеси были щавелевая и неизвестная кислоты. Количество и массу щавелевой кислоты мы можем установить по количеству выделившегося углекислого газа:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0.02 / 2 = 0.01 \text{ моль,} \quad m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 90 \cdot 0.01 = 0.9 \text{ г.}$$

Масса второй кислоты:

$$m(\text{к-ты}) = 2.63 - 0.9 = 1.73 \text{ г.}$$

Предположим, что в молекуле кислоты есть двойная связь. Количество кислоты определим по хлору:

$$\nu(\text{к-ты}) = \nu(\text{Cl}_2) - \nu(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0.05 - 0.01 = 0.04 \text{ моль.}$$

Молярная масса кислоты:

$$M(\text{к-ты}) = 1.73 / 0.04 = 43.25.$$

Карбоновой кислоты с такой молярной массой быть не может.

Если кислота содержит тройную связь, то

$$M(\text{к-ты}) = 1.73 / 0.02 = 86.5 \text{ г/моль.}$$

Кислоту с такой молярной массой также невозможно подобрать.