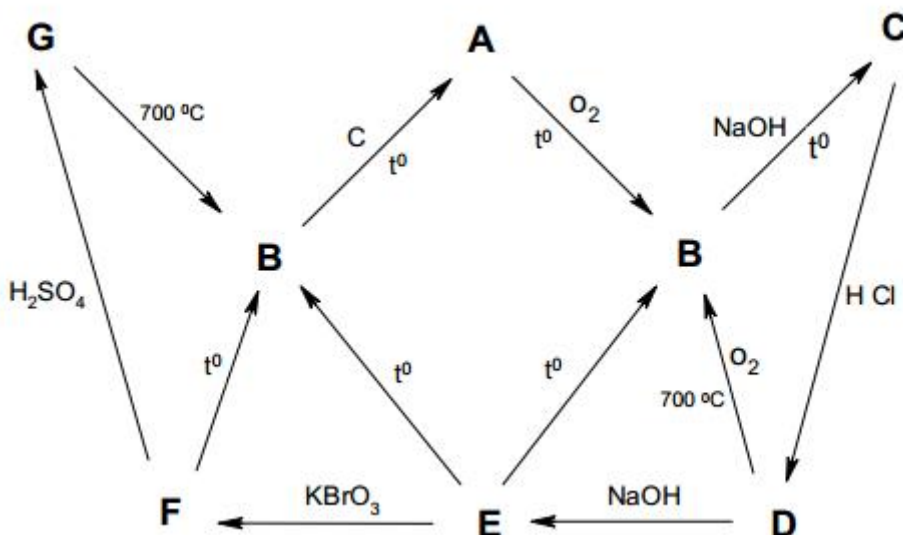




В XVIII веке горняки в поисках меди время от времени находили руду, содержащую некоторый минерал красного цвета. Однако попытки добыть из него медь каждый раз заканчивались неудачей. Вместо меди удавалось извлечь лишь неизвестный тогда металл А. За это минерал прозвали «медным дьяволом». Ниже приведена 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	2Ni + O ₂ = 2NiO
B→C	NiO + 2NaOH = Na ₂ NiO ₂ + H ₂ O
C→D	Na ₂ NiO ₂ + 4HCl = 2NaCl + NiCl ₂ + 2H ₂ O
D→B	2NiCl ₂ + O ₂ = 2NiO + 2Cl ₂
D→E	NiCl ₂ + 2NaOH = Ni(OH) ₂ + 2NaCl
E→B	Ni(OH) ₂ = NiO + H ₂ O
E→F	6Ni(OH) ₂ + KBrO ₃ = 6NiO(OH) + KBr + 3H ₂ 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)

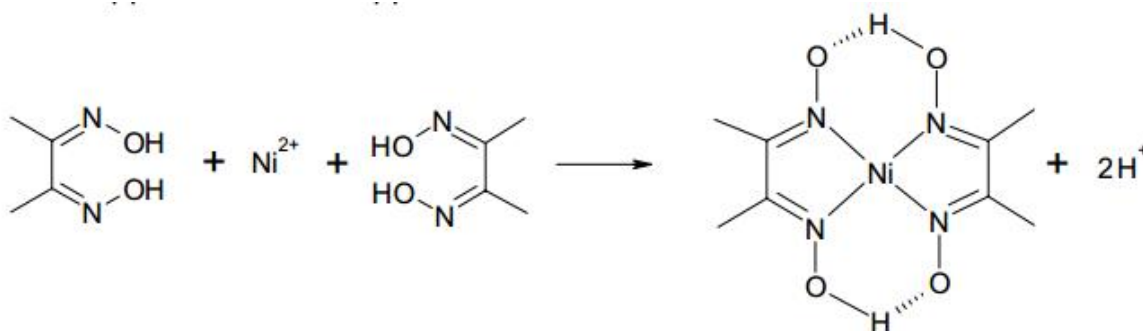
Пусть молярная масса неизвестного металла в «медном дьяволе» будет x , тогда

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

Формула минерала NiAs.

4)

Реагент – диметилглиоксим



Задача 2

Объясните, почему при нейтрализации любых сильных кислот (например, HBr , HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4) 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 HNO_3 с массовой долей 8.4%, если температура исходных растворов 20°C . Плотности всех растворов примите равными 1 г/см^3 , а теплоемкости равными теплоемкости воды: $4.18 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{C})$. Изменением объема растворов в результате химической реакции пренебрегите.
- 2) Оцените тепловые эффекты реакций 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с а) 2 моль HNO_3 , б) 1 моль H_2SO_4 и в) 1 моль H_2S . 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

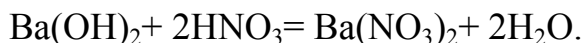
$$\Delta t = q / (c \cdot m) = 110000 \text{ Дж} / (4.18 \text{ Дж} / (\text{г} \cdot \text{C}) \cdot 2500 \text{ г}) = 10.5^\circ\text{C}.$$

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:

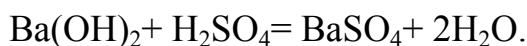


Сильное двухосновное основание + сильная кислота, образуется растворимая соль, следовательно $Q = 2 \cdot Q(\text{H}^+ + \text{OH}^-) = 110 \text{ кДж/моль}$

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

$$Q > 110 \text{ кДж/моль}$$

Обоснование:

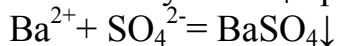


Сильное двухосновное основание + сильная кислота, образуется труднорастворимая соль, следовательно

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

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

Поскольку BaSO₄ практически нерастворимая соль, то для реакции

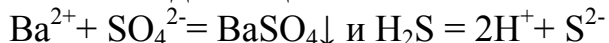


$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$$

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.

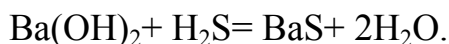
Такая сольватация, собственно, и является причиной растворения или диссоциации, и существенно влияет на значения ΔS° для этих процессов.

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:



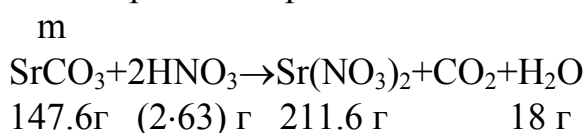
будет всегда экзотермическим за счет сольватации молекул газа А. В
соответствии с принципом Ле-Шателье нагревание препятствует протеканию
экзотермического процесса растворения газа, а, значит, растворимость
газообразных веществ при нагревании уменьшается.

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%.