

Задание 1.

Образец неизвестного минерала массой 9,94 г полностью растворили в воде при кипячении. К полученному раствору прилили раствор, содержащий 5,52 г карбоната калия (эквивалентное количество), при этом выпал осадок карбоната металла массой 3,36 г (содержание металла 28,57% по массе). После отделения осадка прилили раствор, содержащий 8,32 г хлорида бария и получили 9,32 г белого осадка, не растворимого в кислотах. После отделения осадка к раствору прибавили раствор нитрата серебра, в результате чего выпало 17,22 г белого творожистого осадка, не растворимого в кислотах, но растворимого в водном растворе аммиака. В растворе, полученном после отделения данного осадка, обнаружен только один вид катионов и один вид анионов. При упаривании раствора досуха получено 12,12 г индивидуальной соли.

1. Определите формулу минерала. Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

2. Определите массу нитрата серебра, добавленного на последней стадии.

Решение.

1) Карбонат металла, содержащий 28,57% металла, представляет собой карбонат магния:

Так как металл скорее всего двухвалентный, содержание в нем металла можно записать как:

$x : (x + 60) = 0,2875$. Отсюда $x = 24$, что соответствует магнию.

В случае степени окисления +4 подошел бы титан, но титан(IV) не существует в растворе в виде Ti^{4+} .

В образце минерала содержалось 0,04 моль магния (соответствует 3,36 г $MgCO_3$).

После осаждения магния в растворе находятся:

- анионы которые были в исходном минерале;
- другие катионы (если минерал содержал катионы помимо магния и они не осаждаются в виде карбонатов, например, катионы щелочных металлов);
- катион K^+ (из карбоната калия).

Далее при добавлении хлорида бария выпадает сульфат бария, его количество составляет 0,04 моль, что равно количеству магния, так что один из компонентов минерала — $MgSO_4$.

В растворе теперь находятся:

- другие катионы и анионы, если таковые содержались в минерале
- катион K^+ (из карбоната калия);
- анион Cl^- (из хлорида бария).

Катионов бария не осталось, так как хлорида бария было добавлено ровно

0,04 моль.

При дальнейшем добавлении нитрата серебра выпадает хлорид серебра, причем его количество — 0,12 моль. В составе хлорида бария было добавлено только 0,08 моль хлорида, значит 0,04 моль хлорида было в минерале.

Так как известно, что раствор теперь содержит один вид катионов, а там должен быть калий, то соответственно второй компонент минерала — хлорид калия.

Раствор также содержит один вид анионов, это нитрат, добавленный на последней стадии. Кроме того, нитрат мог содержаться и в минерале. Однако для осаждения 0,12 моль хлорида было добавлено ровно 0,12 моль AgNO_3 (так как ни хлорида ни серебра в растворе нет), а 12,12 г соли, оставшейся в растворе (это KNO_3), составляют именно 0,12 моль. Значит весь нитрат был добавлен в виде AgNO_3 , в минерале его не было.

Таким образом формулу минерала можно представить как $\text{MgSO}_4 \bullet \text{KCl}$.

Посчитаем массу 0,04 моль такого минерала, она составит 7,78 г.

Однако масса образца минерала — 9,94 г. Таким образом, это кристаллогидрат, содержащий еще и воду. Масса воды в 0,04 моль минерала равна $9,94 - 7,78 = 2,16$ г, что соответствует 54 г на моль каждой из солей, т.е. трем молекулам H_2O .

Формула минерала $\text{MgSO}_4 \bullet \text{KCl} \bullet 3\text{H}_2\text{O}$

2) Ответ на второй вопрос был получен в процессе расчетов: для осаждения было добавлено 0,12 моль нитрата серебра, что составляет 20,4 г.

Критерии оценки.

Определение магния	2 балла	если нет расчета — 1 балл
Количество магния	1 балл	
Определение сульфата	2 балла	если нет обоснования — 1 балл
Количество сульфата	1 балл	
Определение второго компонента — хлорида калия	4 балла (2 + 2)	если нет обоснования — 2 балла (1 + 1)
Количество хлорида калия	1 балл	
Проверка наличия в минерале нитрата	1 балл	
Вода и количество молекул воды	3 балла	наличие воды, но неправильное количество — 2 балла
Общая формула минерала	1 балл	
Масса AgNO_3	2 балла	
Всего:	18 баллов	

Задание 2.

Соединения **X**, **Y**, **Z** состоят из одних и тех же элементов, один из которых металл. Прокаливание до полного разложения без доступа воздуха любого из них приводит к образованию твердого остатка и газа. Данные экспериментов приведены в таблице.

Вещество	Масса исходного вещества, г	Масса твердого остатка, г	Объем газа, мл (н.у)
X	1,000	0,617	194,8
Y	1,000	0,497	313,3
Z	1,000	0,282	574,4

- 1) Определите формулы **X**, **Y**, **Z**. Приведите рассуждения и расчеты, необходимые для обоснования ответа.
- 2) Изобразите структурную формулу **Z**.
- 3) Напишите уравнения реакций разложения **X**, **Y**, **Z**.

Решение.

Посчитаем молекулярные массы газов. Массу газа, выделившегося в каждом случае, можно узнать по разности между исходной навеской и массой твердого остатка. А зная массу газа и его объем при н.у., можно рассчитать молярную массу (как массу 22,4 л).

Вещество **X**. Масса газа — 0,383 г. Объем 194,8 мл, отсюда $M = 44$

Вещество **Y**. Масса газа — 0,503 г. Объем 313,3 мл, отсюда $M = 36$

Вещество **Z**. Масса газа — 0,718 г. Объем 574,4 мл, отсюда $M = 28$

Если вспомнить, что вещества состоят из одних и тех же элементов, то разумно предположить, что газы представляют собой соответственно CO_2 , смесь CO_2 и CO (1 : 1) и CO .

Теперь можно определить металл.

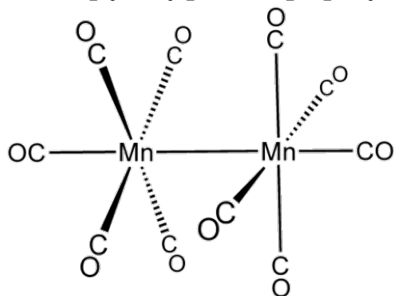
Вещество **X** — вероятнее всего карбонат металла, при его разложении получен оксид этого металла и CO_2 , причем CO_2 получено $0,1948 : 22,4 = 0,008696$ моль. Соответственно образовалось такое же количество оксида металла. Молярная масса оксида металла = 70,9, а молярная масса металла 54,9, что соответствует марганцу. Таким образом, $\text{X} = \text{MnCO}_3$.

Вещество **Y** может быть оксалатом марганца, так как именно оксалаты разлагаются с образованием смеси CO и CO_2 . Проверим это предположение. Количество вещества газа: $0,3133 : 22,4 = 0,01399$. Тогда количество исходного оксалата должно быть в два раза меньше — 0,007. Молярная масса вещества **Y** составляет 142,86. Это соответствует оксалату марганца. Таким образом, $\text{Y} = \text{MnC}_2\text{O}_4$.

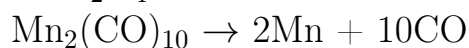
Вещество **Z** может быть карбонилем марганца. Чтобы определить его формулу, посчитаем количество вещества CO , оно составляет $0,5744 : 22,4 =$

0,0256 моль. Количество вещества металла равно 0,00513. Соотношение CO : Mn составляет 5 : 1, простейшая формула карбонила марганца $\text{Mn}(\text{CO})_5$, реальная формула — $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

2. Структурная формула



3. Реакции



Критерии оценки.

Молекулярные массы газов	6 баллов	2 балла за каждую мол. массу
Идентификация газов	3 балла	1 балл за каждый газ
Определение марганца	2 балла	при наличии расчета
Вещество X , MnCO_3	2 балла	
Y , оксалат марганца	3 балла	
Z , карбонил марганца	3 балла	$\text{Mn}(\text{CO})_5$ оценивается в полный балл, но структурная формула при этом не оценивается
Структурная формула карбонила	2 балла	
Реакции	3 балла	
Всего	24 балла	

Задание 3.

Вещества **A** и **B** (при 25°C оба являются газами с плотностью по водороду 10) взаимодействуют друг с другом в эквимольных количествах (в молярном отношении 1 : 1), образуя белое кристаллическое вещество **C**. При нагревании продукта **C** с избытком гидроксида натрия образуется газовая смесь **I** с плотностью по водороду 9,625, идентичная по химическим свойствам газу **A**. Реакция **I** с веществом **B** (в молярном отношении 1 : 1) дает смесь твердых продуктов **II**, по химическим свойствам не отличающуюся от **C**, нагревание которой с избытком гидроксида натрия приводит к смеси газов **III**.

1. Определите вещества **A**, **B**, **C**. Приведите ход решения.

2. Определите качественный и количественный состав газовых смесей **I** и

III и твердого продукта **II** (какие вещества они содержат и в каких соотношениях).

3. Определите плотность по водороду газовой смеси **III**. Приведите необходимые расчеты.

Решение.

Два газа, которые взаимодействуют с образованием белого кристаллического вещества, причем это вещество снова выделяет газ при взаимодействии со щелочью, указывают на соль аммония, образованную аммиаком и галогеноводородной кислотой.

Тот факт, что химические свойства остаются неизменными, а меняется молекулярная масса, указывает на вещества содержащие дейтерий.

Таким образом, получаем:

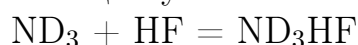


Газовая смесь **I** образуется по реакции $\text{ND}_3\text{HF} + \text{NaOH}$. Так как известно, что все четыре связи в ионе аммония равноценны, то при взаимодействии со щелочью, отщепление любого из атомов водорода равновероятно. Однако атомов дейтерия три, а атом водорода ^1H только один, поэтому отщепление атома дейтерия произойдет в три раза чаще.

Состав газовой смеси **I**: $\text{ND}_3 + \text{NHD}_2$, 1 : 3

Молярная масса такой смеси составит: $(20 + 19 \times 3) : 4 = 19,25$, а плотность по водороду — $19,25 : 2 = 9,625$, что соответствует условию.

Реакция указанной смеси с HF



Смесь **II** представляет собой, таким образом, ND_3HF и $\text{NH}_2\text{D}_2\text{F}$ в соотношении 1 : 3.

При следующей реакции со щелочью будет получена смесь ND_3 , NHD_2 и NH_2D (смесь **III**).

Определим ее количественный состав.

Для этого примем, что суммарное количество исходного газа **A** составляет 1 моль. Тогда в смеси **II** содержится 0,25 моль ND_3HF и 0,75 моль $\text{NH}_2\text{D}_2\text{F}$.

При последующей реакции со щелочью ND_3HF , как и в первом случае, образует ND_3 и NHD_2 в соотношении 1 к 3. Так как этой соли всего 0,25 моль, то количества продуктов $1/16$ (ND_3) и $3/16$ (NHD_2) моль.

При разложении $\text{NH}_2\text{D}_2\text{F}$ могут получиться два продукта — NHD_2 и NH_2D . Эти продукты образуются в равных количествах. Так как общее количество исходной соли 0,75 моль, то получится $3/8$ (NHD_2) и $3/8$ (NH_2D) моль.

Таким образом, состав смеси **III**: ND_3 — $1/16$, NHD_2 — $9/16$ ($3/16 + 3/8$) и NH_2D — $3/8$ ($6/16$)

Плотность по водороду смеси III: 9,34375

Критерии оценки.

A = ND ₃	3 балла	
B = HF	3 балла	
C = ND ₃ HF	2 балла	
Смесь I	6 баллов	компоненты — 3, соотношение — 3
Смесь II	2 балла	компоненты — 1, соотношение — 1
Смесь III	7 баллов	компоненты — 3, соотношение — 4
Плотность по водороду III	3 балла	
Всего	26 баллов	

Задание 4.

В 1936 году венгерский химик предложил методику отдельного титриметрического определения молекулярного иода и брома при их совместном присутствии. Согласно методике, отдельно анализируют две порции раствора, содержащего бром и иод. К одной порции прибавляют формиат натрия, сильно взбалтывают и дают постоять 10 минут, а затем эту порцию титруют раствором тиосульфата натрия, используя крахмал в качестве индикатора. Ко второй порции прибавляют раствор иодида калия, тоже взбалтывают и титруют раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом.

1) Напишите уравнения реакций, которые протекают в ходе анализа.

2) Объясните, каким образом крахмал выполняет роль индикатора.

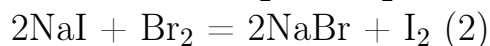
3) Для анализа взяли пробу массой 0,30 г, содержащую молекулярные бром и иод (а также другие компоненты, не мешающие определению), растворили ее в 250 мл воды (содержащей бромид калия). Затем отобрали две порции раствора по 25 мл, перенесли их в отдельные колбы и разбавили водой до 100 мл. К одной порции прибавили избыток раствора формиата натрия и, после выдерживания в течение 10 минут, провели титрование раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. На титрование израсходовано 1,2 мл указанного раствора. Ко второй порции добавили избыток раствора иодида калия и также провели титрование тем же раствором тиосульфата натрия, на этот раз было израсходовано 2,0 мл указанного раствора.

Определите массы Br₂ и I₂ в исходной пробе.

Решение.

1) Метод анализа основан на том, что молекулярный бром окисляет формиат натрия, таким образом он превращается в бромид и не взаимодействует с тиосульфатом натрия. В этой порции раствора определяется только иод. Во второй же порции раствора бром окисляет добавленный иодид, выделяя эквивалентное количество иода, и таким образом в этой порции раствора определяется суммарное количество обоих компонентов.

Таким образом, реакции:



2) Крахмал образует окрашенный комплекс с молекулярным иодом. Таким образом, пока в растворе присутствует иод, раствор окрашен в синефиолетовый цвет. Как только в точке эквивалентности иода больше нет (он полностью прореагировал с тиосульфатом), окраска пропадает.

3) Первая порция (после реакции с формиатом натрия).

На титрование израсходовано 1,2 мл раствора тиосульфата натрия содержащего 0,1 моль/л, то есть 0,12 ммоль тиосульфата натрия. Это соответствует 0,06 ммоль I_2 в пробе, отобранной для титрования (25 мл) или 0,6 ммоль в исходном растворе. Масса иода в пробе составляет 152,4 мг.

Аналогичный расчет для суммарного количества брома и иода:

2,0 мл раствора тиосульфата натрия (0,1 моль/л) соответствуют 0,2 ммоль, или 0,1 ммоль I_2 в пробе, отобранной для титрования (25 мл), то есть 1 ммоль в исходном растворе.

Мы уже знаем, что раствор содержит 0,6 ммоль иода, значит количество брома равно $1 - 0,6 = 0,4$ ммоль. Масса брома: 64 мг.

Критерии оценки.

Реакция (1)	4 балла	Если не уравнено — минус 1 балл за реакцию
Реакция (2)	3 балла	
Реакция (3)	2 балла	
Крахмал как индикатор	3 балла	При наличии полного пояснения: окраска, образование комплекса, исчезновение окраски в точке эквивалентности
Расчет по титрованию первой порции	3 балла	
Масса иода в пробе	2 балла	
Расчет по титрованию второй порции (суммарной)	3 балла	
Масса брома в пробе	2 балла	
Всего	22 балла	