



## Задача 2.

Двойными солями называются соли, которые в кристаллическом состоянии содержат два различных катиона. Примером двойной соли могут служить алюмокалиевые жженые квасцы  $KAl(SO_4)_2$ . Двойные соли существуют только в твердом виде, а при растворении в воде они ведут себя как смеси двух отдельных солей.

Двойная соль **A** содержит два катиона — **G** и **J** — и условно ее формулу можно представить как  $J_xG(SO_4)_y \cdot zH_2O$ . При проведении различных реакций с солью **A** установлено следующее.

1) Соль **A** массой 2,5 г взаимодействует с 12,7 мл подкисленного раствора перманганата калия (молярная концентрация 0,1 моль/л), в мольном соотношении 5 : 1.

2) При кипячении раствора, содержащего 1 г соли **A**, с 20 мл раствора гидроксида натрия (молярная концентрация 1 моль/л), взятого в избытке, образуется газ с резким запахом и осадок. Газ образуется при участии в реакции катиона **J**, а осадок – при участии катиона **G**. Осадок быстро отделили фильтрованием и прокалили без доступа воздуха. Масса твердого остатка после прокаливания составила 0,184 г. На полную нейтрализацию оставшегося фильтрата потребовалось 9,80 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л.

3) При обработке раствора, содержащего 1 моль соли **A**, избытком раствора хлорида бария образуется осадок, масса которого на 18,9 % превышает массу соли **A**, взятую для реакции.

1) Определите молекулярную массу соли **A**

2) Определите катионы **G** и **J**, входящие в состав соли **A**.

3) Определите значения  $x$ ,  $y$  и  $z$ , запишите формулу соли **A** и её тривиальное название.

Приведите расчеты, необходимые для ответов на вопросы 1)–3).

4) Напишите уравнения реакций в ионной форме: а) катиона **G** с перманганат ионом в кислой среде), б) соли **A** с гидроксидом натрия, в) соли **A** с хлоридом бария.

5) Почему осадок, образовавшийся при обработке соли **A** раствором щелочи, необходимо быстро выделить из раствора и прокалить без доступа воздуха? Что произойдет, если эти условия не выполнить?

*Решение:* 1) В 12,75 мл 0,1 М раствора перманганата калия содержится 1,275 ммоль  $KMnO_4$ . Так как реагенты взаимодействуют в соотношении 5 : 1 по молям, то это количество может окислить 6,375 ммоль катиона **G**, что соответствует 6,375 ммоль соли **A**. Так как взято было 2,50 г соли, то ее молекулярная масса составляет:  $2,50 : 0,006375 = 392$  а.е.м.

2) При осаждении катиона **G** щелочью с последующим прокаливанием осадка без доступа воздуха был получен оксид металла. Так как было взято 1 : 392 моль соли **A**, то следовательно получено такое же количество оксида. Так как его масса известна, определяем, что молекулярная масса оксида составляет  $0,184 : (1 : 392) = 71,7 \approx 72$ . С учетом данных по окислению катиона (с увеличением степени окисления на 1) можно не производить перебор разных степеней окисления, а сразу сделать вывод, что катион  $G = Fe^{2+}$ , а оксид  $FeO$ .

Катион  $J = NH_4^+$ , так как в реакции со щелочью образуется газ.

3) 20,00 мл 1 М раствора гидроксида натрия содержат 0,02 моль  $NaOH$

Для осаждения взятого количества  $Fe^{2+}$  нужно 0,0051 моль щелочи

На нейтрализацию избытка потребовалось 0,0049 моль серной кислоты, следовательно, избыток щелочи составил 0,0098 моль

Таким образом, на реакцию с ионами аммония ушло:

$0,02 - (0,0051 + 0,0098) = 0,051$  моль щелочи. Это в два раза больше, чем количество взятой соли, т.е.  $x = 2$

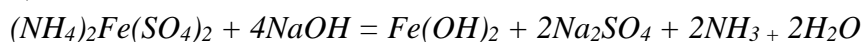
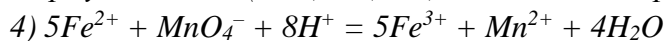
Количество сульфат-ионов в молекуле ( $y$ ) можно рассчитать исходя из того, что молекула соли должна быть электронейтральной: суммарный заряд катионов составляет  $+4$ , значит суммарный заряд анионов тоже  $+4$ ,  $y = 2$ .

Можно воспользоваться и массой осадка: если взято  $392$  г, то выпадет  $BaSO_4$  массой  $233$  г при  $y = 1$  (не подходит) и  $466$  г при  $y = 2$  (подходит)

Также можно посчитать  $y$  по массе осадка, а  $x$  по заряду соли, это быстрее, так как количество щелочи не потребуется совсем.

Таким образом молекулярная масса безводной соли составляет  $284$ . Так как молекулярная масса кристаллогидрата  $392$ , то  $z = 6$ .

Формула соли  $A$ :  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , соль Мора



5)  $Fe^{2+}$  окислится до  $Fe^{3+}$  и получится не тот оксид или смесь оксидов

Критерии:

Определение молекулярной массы соли  $A$  – 2 балла

Определение катиона  $G$  – 4 балла (без обоснования – 1 балл) и  $J$  – 2 балла (итого 6 баллов).

Определение никеля вместо железа – 2 балла

Определение соли  $A$  – 5 баллов (из которых: определение  $x$  – 1 балл; определение  $y$  – 2 балла;

определение  $z$  – 2 балла; без расчета:  $x$  – 0 баллов;  $y$  – 1 балл;  $z$  – 1 балл), ее название – 1 балл  
2 реакции по 2 балла – итого 4 балла

Объяснение необходимости быстрого выделения осадка – 2 балла

Суммарно 20 баллов

### Задача 3.

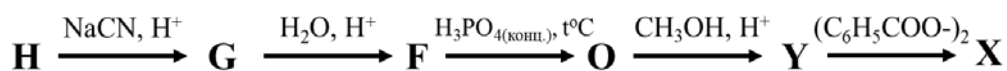
Иван нашел кусочек прозрачного материала  $X$  и решил его проанализировать.

1) Иван взял образец материала  $X$  массой  $2$  г и сжег его. При сжигании выделилось  $2,24$  л (н.у.) углекислого газа и  $1,44$  мл воды.

2) При нагревании без доступа кислорода  $X$  разлагается до  $Y$ . Изменения массы при этом не произошло.

3) Вещество  $Y$  гидролизуется в щелочных и кислотных растворах (реакции 1, 2), обесцвечивает бромную воду (реакция 3).

На основании проведенного анализа Иван предположил, что вещество  $X$  – органическое стекло и нашел схему его синтеза (реакции 4, 5, 6, 7, 8):

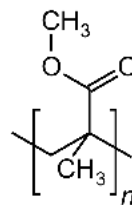


Про вещество  $H$  известно, что оно не вступает в реакцию серебряного зеркала, при этом вступает в галоформную реакцию, а смесь его паров с воздухом взрывоопасна. В молекулах вещества  $G$  присутствует тройная связь между атомами углерода и азота, а массовая доля азота составляет  $16,47\%$ . Вещество  $F$  при нагревании способно к образованию лактида – циклического сложного эфира. Вещество  $O$  содержит  $37,17\%$  кислорода в своем составе. В стадии превращения  $F$  в  $O$  фосфорная кислота выступает в роли средства, отщепляющего воду.

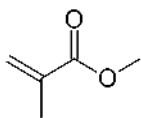
В ответе укажите химические формулы веществ  $X$ ,  $Y$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$ ,  $O$ , напишите уравнения реакций 1-8. Приведите два примера применения вещества  $X$ .

Ответы:

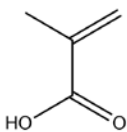
X – органическое стекло или полиметилметакрилат.



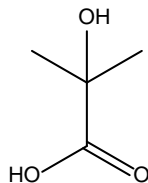
Y – Метилметакрилат



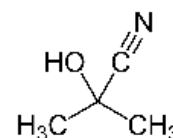
O – Метакриловая кислота



F – 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота



G – Ацетонциангидрин, нитрил альфа-гидроксимасляной кислоты

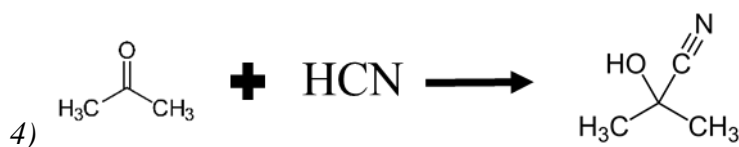
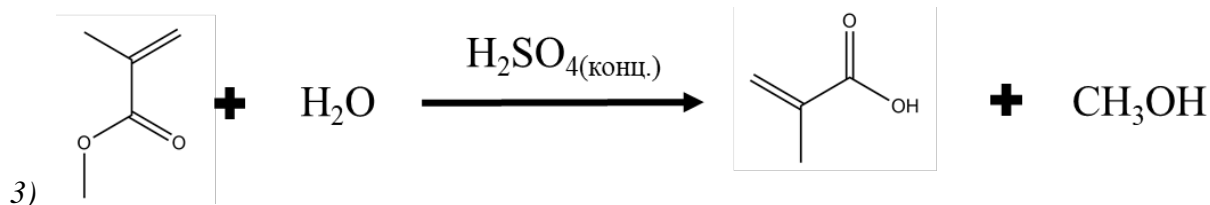
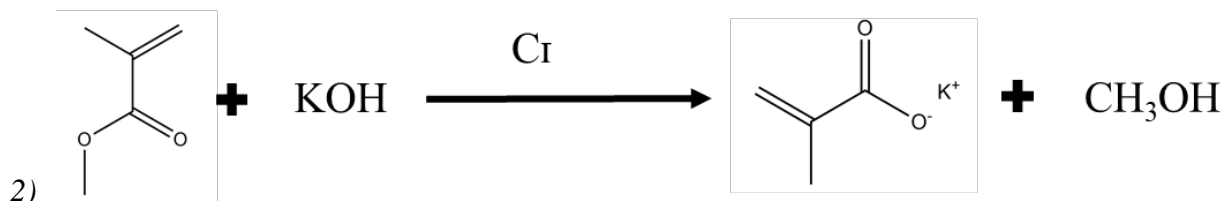
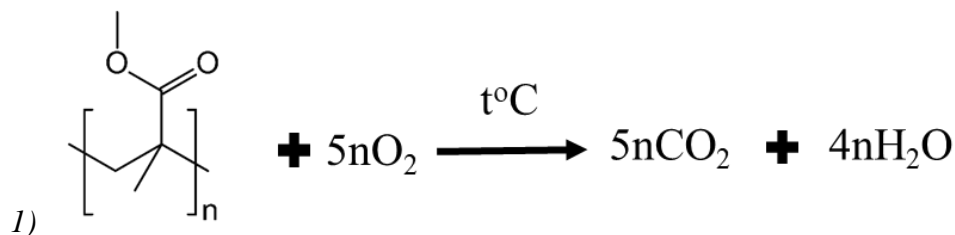


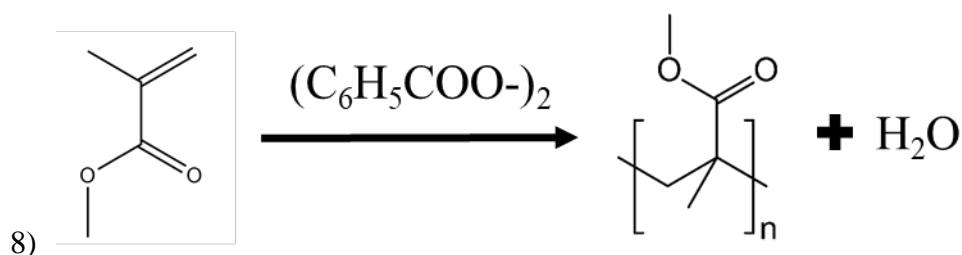
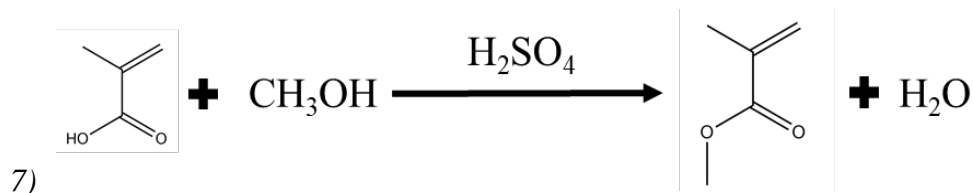
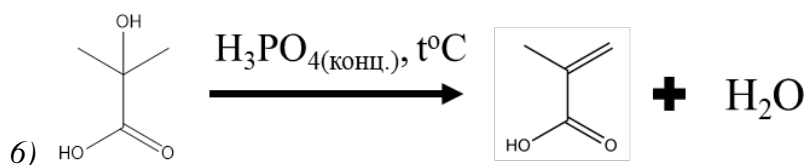
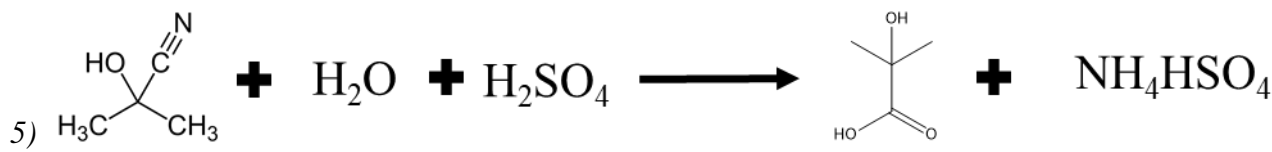
H – Ацетон

Решение:

При рассмотрении числового решения задачи следует обратиться к пункту 1. Исходя из данных:

$n(C) = 2,24/22,4 = 0,1$  моль  $n(H) = 2 * 1,44 * 1/18 = 0,16$ . Для проверки на кислород в соединении найдем массу общую этих атомов и сравним с исходной.  $m(\text{общая}) = 0,1 * 12 + 0,16 * 1 = 1,36$ . Разность это масса кислорода.  $n(O) = (2 - 1,36)/16 = 0,04$ . Получается брутто-формула  $C_5H_8O_2$  – что соответствует правильному ответу.





*Критерии:*

*Определение веществ X – 3 балла, вещества Y – 4 балла (без расчета – 1 балл), веществ H, G, F, O – по 1 баллу, итого за вещества 11 баллов*

*8 реакций по 1 баллу – итого 8 баллов*

*2 сферы применения вещества X – 1 балл*

*Суммарно 20 баллов*

#### Задача 4.

Смесь трех газов Г<sub>1</sub> в мольном отношении 1:1:1 и в массовом соотношении 14:14:1 сожгли в избытке кислорода (реакции 1-3). После охлаждения получившейся смеси до комнатной температуры образовалась смесь двух газов Г<sub>2</sub>, относительная плотность которой по исходной смеси составляет 2,069. При пропускании получившейся смеси через избыток раствора гидроксида калия её объем уменьшился в 3 раза. Если исходную смесь Г<sub>1</sub> нагреть до 110 °С в присутствии катализатора (реакция 4), то получится вещество А, относительная плотность паров которого по исходной смеси равна 3. При охлаждении полученный газ А конденсируется в жидкость. Вещество А вступает в реакцию серебряного зеркала. Соединение А можно также получить при кислотном гидролизе сложного эфира уксусной кислоты В (реакция 5). При сгорании 10 г соединения В образуется 11,2 л углекислого газа (н.у.) и 7,2 мл воды.

1) Определите состав смесей Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub>, вещества А и В.

2) Напишите уравнения реакций 1 – 5.

3) Приведите все необходимые расчеты.

*Ответы:* Так как после поглощения газов КОН объем смеси уменьшается в 3 раза следует, что соотношение смеси газов равно 2 : 1. Так как кислород был в избытке, именно его в этой смеси 1/3.

*В результате реакции получается газ, плотность которого по изначальной смеси равна 3, значит все газы вступили в реакцию, при этом из 3 молей смеси получился 1 моль газа А, который при н.у. представляет собой жидкость.*

*Рассчитаем сложный эфир:  $n(\text{CO}_2) = 0,5$  моль;  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,4$  моль, то есть  $n(\text{C}) = 0,5$  моль,  $n(\text{H}) = 0,8$  моль,  $n(\text{O}) = 0,2$  моль. То есть  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 5:8:2$ . Ацетат –  $\text{CH}_3\text{COO}$ , то есть на ненасыщенный спирт приходится  $\text{C}_3\text{H}_5$ . Вещество А – альдегид, пропаналь. Судя по массовому соотношению газов в изначальной смеси,  $\text{Г}_1$  – этилен, угарный газ, водород в мольном отношении 1:1:1;  $\text{Г}_2$  – углекислый газ и кислород из избытка в отношении 2:1; А – пропаналь, В – пропенилацетат.*

*Критерии:*

*Обоснованное определение состава газовых смесей – 8 баллов (без расчета – 2 балла)*

*Определение вещества А – 3 балла*

*Определение вещества В – 4 балла (брутто-формула – 2 балла; без расчета – 0 баллов)*

*5 реакций по 1 баллу – итого 5 баллов*

*Суммарно 20 баллов*

### **Задача 5.**

Образец металла X массой 28 г оставили на воздухе на продолжительное время, после чего повторно определили его массу, которая составила 32,38 г. Образец металла, выдержанного на воздухе, разделили на две равные части. Одну часть полностью растворили в избытке соляной кислоты, при этом выделилась смесь двух газов объемом 21,504 л (н. у.) и средней молярной массой смеси 2,875 г/моль. Вторую часть полностью растворили в воде, при этом выделилась смесь двух газов объемом 21,28 л (н. у.) и средней молярной массой смеси 2,158 г/моль.

1) Определите металл X.

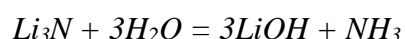
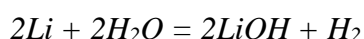
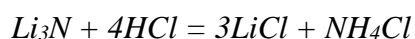
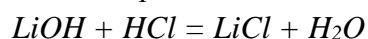
2) Определите состав обеих газовых смесей, образовавшихся при обработке образцов соляной кислотой и водой.

3) Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций, укажите те уравнения реакций, которые могли привести к увеличению массы исходного образца металла.

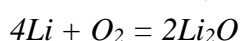
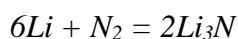
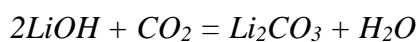
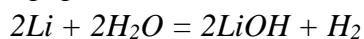
Приведите все необходимые рассуждения и расчеты.

*Решение:* Средние молярные массы смесей газов указывают на то, что в состав каждой из них входит  $\text{H}_2$  и еще какой-то газ. Вероятно, водород образовался в первом случае в результате реакции металла с кислотой, а во втором случае – с водой (причем его выделилось одинаковое количество). Количество первой смеси газов – 0,96 моль, а второй – 0,95 моль. Вероятно, второй газ в первой смеси – это  $\text{CO}_2$ , образовавшийся в результате реакции карбоната металла X. Примем количество водорода за  $x$  моль, тогда  $2,875 \cdot 0,96 = 2x + 44(0,96 - x) \Rightarrow x = 0,94$ . Таким образом, количество водорода – 0,94 моль, а углекислого газа – 0,02 моль. Теперь определим второй газ во второй смеси. Примем его молярную массу за  $M$ , тогда  $2,158 \cdot 0,95 = 2 \cdot 0,94 + M \cdot 0,01 \Rightarrow M = 17$  г/моль, что соответствует аммиаку. Таким образом, прибавка в массе обусловлена также нитридом металла X. В предположении, что металл одновалентен получим, что количество данного металла в изначальном кусочке превышает  $2 \cdot 1,88$  моль (поскольку выделилось 0,94 моль водорода), то есть молярная масса металла меньше 7,45 г/моль, что соответствует только литию. Если увеличение массы кусочка происходило бы только за счет нитрида и карбоната, то его бы

масса составила 30.68 г, что не соответствует условию. То есть увеличение массы обусловлено еще каким-то веществом. Для половины кусочка 1,88 моль лития осталось, 0,04 моль превратилось в карбонат, а 0,03 моль – в нитрид. Остальные 0,05 моль соответствуют 1,2 г, то есть еще одно вещество – это гидроксид лития.



Прирост массы возможен за счет следующих реакций:



Критерии:

Обоснованное определение металла X, подтвержденное расчетом – 5 баллов (без расчета – 1 балл). Определение составов газовых смесей, подтвержденное расчетом – 6 баллов (без расчета – за каждую смесь по 0,5 балла)

Определение гидроксида, карбоната и нитрида лития – по 1,5 балла – итого 4,5 балла

9 реакций по 0,5 балла – итого 4,5 балла

Суммарно 20 баллов.

### Задача 6.

Раствор тиосульфата натрия строго определенной концентрации широко используется в йодометрическом титровании. Для приготовления такого раствора следует использовать навеску химически чистого препарата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , масса которого должна быть определена точно. Однако, после длительного хранения раствора концентрация тиосульфата натрия меняется, поэтому необходимо периодически определять его точную концентрацию. В 1935 году для этой цели применили реагент X.

Вещество X образуется при взаимодействии избытка брома с ядовитой солью Y (реакция 1). Соль Y состоит из трех элементов и содержит 46,94 % натрия по массе. Вещество X также токсично и состоит из трех элементов. Массовая доля брома в X составляет 75,47 %.

Для определения концентрации раствора тиосульфата натрия водный раствор вещества X подкисляют и прибавляют к нему избыток раствора иодида натрия (реакция 2). Через некоторое время проводят титрование раствором тиосульфата натрия, концентрацию которого необходимо определить (реакция 3). В качестве индикатора при титровании используют крахмал.

1) Определите вещества X и Y, приведите необходимые рассуждения и расчеты.

2) Напишите уравнения реакций 1 – 3.

3) Для стандартизации раствора тиосульфата было взято 0,1166 г вещества X, растворы серной кислоты и иодида натрия. На титрование было затрачено 20 мл раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию этого раствора (моль/л).

Решение:

1) Обозначим соль Y как  $\text{Na}_n\text{A}$ , где A — кислотный остаток.

По условию:  $23n : (23n + A) = 0,4694$ . Следовательно, молярная масса A составляет  $26n$ .

При  $n = 1$  получаем, 26, что соответствует цианиду (соль  $\text{NaCN}$ ) и, с учетом ядовитости соли, представляется вероятным.

При  $n = 2$  получаем 52, это могло бы соответствовать  $\text{ClO}$ , но с зарядом минус 2, так не бывает. При  $n = 3$  масса составляет 78, очень приблизительно подошел бы фосфит натрия, но его никак нельзя назвать крайне ядовитым.

Таким образом  $Y = \text{NaCN}$ . Весьма вероятно, что вещество  $X$ , получаемое при реакции цианида натрия с бромом — бромциан. Проверим это по содержанию брома:  $(80 : 106) \times 100\% = 75,47\%$ , что соответствует условию.

2) Реакции  $\text{NaCN} + \text{Br}_2 = \text{BrCN} + \text{NaBr}$  (1)

$\text{BrCN} + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{HBr} + \text{HCN} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , либо  $\text{BrCN} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{Br}^- + \text{HCN}$ ,  
либо  $\text{BrCN} + 2\text{NaI} = \text{I}_2 + \text{NaBr} + \text{NaCN}$ , либо  $2\text{BrCN} + 4\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{I}_2 + 2\text{HCN}$  (2)

$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (3)

3) Расчет: Для реакции взято  $0,1166 : 106 = 0,0011$  моль или 1,1 ммоль бромциана. По реакции (2) выделится 1,1 ммоль молекулярного иода. По реакции (3) на титрование этого количества иода потребуется 2,2 ммоль раствора тиосульфата натрия. Так как на титрование израсходовано 20 мл раствора тиосульфата натрия, и там содержится 2,2 ммоль вещества, то соответственно 1 литр (1000 мл) такого раствора содержит 110 ммоль или 0,11 моль тиосульфата натрия. То есть концентрация раствора 0,11 моль/л.

Критерии:

Определение веществ  $X$  и  $Y$ , подтвержденное расчетом – 8 баллов

3 реакции по 2 балла – итого 6 баллов

Расчет концентрации раствора – 6 баллов

Суммарно – 20 баллов