

Задача 1.

Вещество А массой 3,8 г сожгли в кислороде, при этом получены только газообразные продукты, которые полностью поглотили раствором гидроксида натрия. При добавлении в полученный раствор избытка нитрата бария в виде водного раствора получено 31,55 г осадка, растворимого в соляной кислоте. В другом опыте по сжиганию такой же массы вещества А газы поглощали раствором, содержащим избыток гидроксида натрия и пероксида водорода. При последующем добавлении избытка нитрата бария получено 33,15 г осадка. При действии на полученный осадок соляной кислоты он частично растворяется, масса нерастворимой части составляет 23,3 г.

Определите вещество А и расшифруйте все описанные превращения (напишите уравнения реакций). Приведите необходимые расчеты.

Решение:

Условие указывает на образование смеси газов CO_2 и SO_2 (получены при обжиге, поглощаются щелочью).

При действии нитрата бария получены осадки карбоната и сульфита бария, растворимые в кислотах, а в присутствии H_2O_2 сульфит окисляется до сульфата, и этот осадок уже не растворяется в соляной кислоте.

Проверим предположение расчетом, начиная с конца.

Осадок, не растворимый в кислотах, это BaSO_4 , 23,3 г составляют 0,1 моль

Второй компонент осадка — это BaCO_3 , его масса $33,15 - 23,3 = 9,85$, что составляет 0,05 моль.

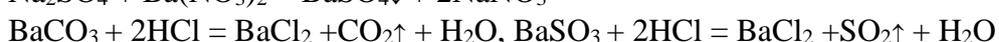
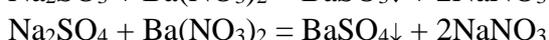
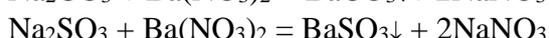
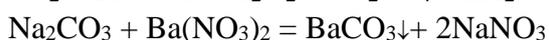
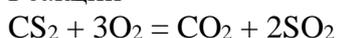
В первом случае в осадке те же 0,05 моль, т.е. 9,85 г BaCO_3 , второй компонент BaSO_3 , его масса $31,55 - 9,85 = 21,7$ г, что соответствует 0,1 моль.

Таким образом при сжигании исходного вещества получено 0,05 моль CO_2 и 0,1 моль SO_2 . Исходное вещество содержит углерод и серу и возможно кислород.

Проверим наличие кислорода: 0,05 моль углерода + 0,1 моль серы составляют массу $12 \times 0,05 + 32 \times 0,1 = 0,6 + 3,2 = 3,8$ г.

Следовательно, кислорода вещество А не содержит, его формула CS_2 .

Реакции

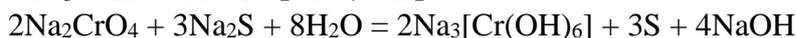
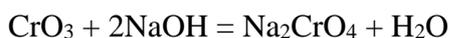
**Задача 2**

Оксид массой 1,00 г растворили в избытке гидроксида натрия, при этом был получен раствор желтого цвета. К полученному раствору добавили избыток сульфида натрия, при этом выпало 0,48 г осадка, нерастворимого в соляной кислоте. Определите, какой оксид был взят для опыта. Напишите уравнения реакций.

Решение:

Оксид, растворяющийся в щелочи – кислотный или амфотерный. При его растворении образовалась соль. Маловероятно (особенно для кислотного оксида), что в осадке, полученном при добавлении Na_2S , находится сульфид соответствующего элемента. Судя по массе осадка, произошла окислительно-восстановительная реакция, и в осадке могла оказаться сера. При этом желтый цвет раствора соли в щелочной среде намекает на хром. Проверим эти предположения.

Реакции:



Расчет. Оксиды хрома было взято 0,01 моль (1 г: 100 г/ моль).

Тогда по уравнениям реакций должно получиться 0,015 моль серы, $0,015 \times 32 = 0,48$ г, что соответствует условию.

Таким образом, исходный оксид — CrO_3

Задача 3

Один литр газообразной смеси двух непредельных углеводородов при полном гидрировании может присоединить 1,8 литра водорода. При сгорании одного литра исходной смеси образуется 2,2 литра углекислого газа. Определите качественный и количественный состав смеси. Рассчитайте плотность исходной смеси по водороду. Все объемы измерены при одинаковых условиях.

Решение

В смеси очевидно присутствует углеводород, присоединяющий 1 моль водорода на 1 моль (с одной двойной связью) и углеводород, присоединяющий 2 моля водорода на 1 моль (с тройной связью или двумя двойными связями).

Пусть 1 литр смеси содержит X и Y литров двух углеводородов.

тогда объем водорода, который они присоединяют составит $X + 2Y$.

$$X + Y = 1$$

$$X + 2Y = 1,8.$$

Отсюда $Y = 0,8$, $X = 0,2$.

Сжигание:

Пусть первый углеводород содержит n атомов С, при сжигании 1 литра образуется n литров CO_2 , а при сжигании 0,2 литра этого углеводорода образуется $0,2 n$ литров CO_2 .

Аналогично при сжигании 0,8 литров второго углеводорода (содержащего m атомов С) получается $0,8 m$ литров CO_2

$$0,2 n + 0,8 m = 2,2 .$$

Отсюда $n + 4 m = 11$, где m и n — целые числа.

$m = 1$ не подходит, так как углеводород должен иметь кратную связь. $m = 3$ и больше тоже не подходит, при этом n окажется отрицательным числом.

Таким образом, $m = 2$. Тогда $n = 3$.

Углеводороды — ацетилен и пропен.

Плотность смеси по водороду

$$(0,2 \times 42 + 0,8 \times 26) / 2 = 14,6$$

Задача 4

Две соли **X** и **Y** имеют одинаковый качественный состав (состоят из тех же элементов) и разлагаются при нагревании с образованием одного и того же твердого продукта **Z** и смеси двух газов (соответственно **I** и **II**). При разложении одинаковых навесок **X** и **Y** получены следующие результаты:

Вещество, масса (г)	масса твердого остатка Z	объем газообразных продуктов при $p = 1$ атм и $t = 140^\circ\text{C}$, мл
X , 1,000 г	330,7 мг	524,9 (I)
Y , 1,000 г	444,4 мг	423,6 (II)

При пропускании газовой смеси **I** в раствор, содержащий избыток гидроксида калия, образуется единственный продукт (помимо воды) — соль **A** с молекулярной массой 101.

При пропускании смеси **II** в такой же раствор щелочи получают две соли: **A** и **B**.

1) Определите вещества **X**, **Y**, **Z**, **A** и **B**

2) Напишите уравнения упомянутых реакций

3) Определите состав газовых смесей **I** и **II** в процентах по массе.

Приведите рассуждения и расчеты, необходимые для обоснования вашего решения.

Решение

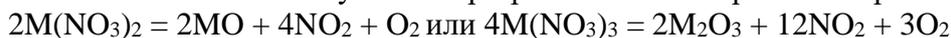
Пересчет объемов газов к н.у: смесь **I** = 347 мл, смесь **II** = 280 мл

A = KNO_3 (по реакции получения и молекулярной массе).

Тогда газовая смесь **I** = NO_2 и O_2 в отношении 4 : 1.

Проверка: $1,000 - 330,7 = 669,3$ г, $V = 347$ мл, средняя молекулярная масса составляет 43,2 г, что соответствует смеси NO_2 и O_2 в отношении 4 : 1.

Такое соотношение получается при разложении нитратов с образованием оксида металла.



Учитывая, что масса нитрата 1,000 г, а масса соответствующего оксида 0,3307 г для случая трехвалентного металла получаем атомную массу металла = 56, железо. Для случая двухвалентного металла ответа нет. Таким образом, **X** = $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, **Z** = Fe_2O_3

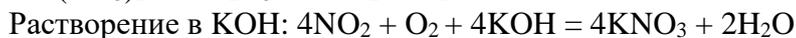
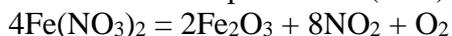
Во второй строке таблицы может находиться $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, который при разложении окисляется с образованием того же оксида железа(III): $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Проверка: при разложении 1,0 г соли действительно получается 0,4444 г оксида железа(III). В этом случае газовая смесь **II** будет представлять собой NO_2 и O_2 в соотношении 8 : 1. Проверка: 555,6 мг занимают объем 280 мл (н.у.), что соответствует средней молекулярной массе 44,45 и совпадает со средней молекулярной массой указанной смеси (8 : 1). Соль **B** = KNO_2

Таким образом:



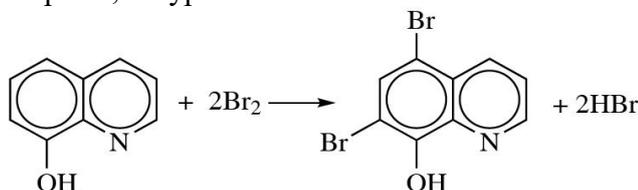
Реакции:



Массовый состав газовых смесей: **I**: 85,2% NO_2 и 14,8% O_2 ; **II**: 92% NO_2 и 8% O_2

Задача 5

Органическое вещество 8-оксихинолин (или 8-гидроксихинолин) широко используется в аналитической химии, благодаря своей способности образовывать комплексы с металлами (на один двухзарядный ион металла в комплексе приходится две молекулы 8-оксихинолина). Аналитическое определение самого 8-оксихинолина основано на его взаимодействии с молекулярным бромом с образованием продукта замещения, содержащего два атома брома, по уравнению:



Бром при этом генерируется в системе бромат/бромид, содержащей избыток бромида.

Для определения количества металла получают кристаллический комплекс исследуемого металла с 8-оксихинолином, переносят его в другой сосуд, где разрушают действием кислоты и титруют выделившийся 8-оксихинолин бромом.

Например, для определения концентрации цинка к раствору, содержащему цинк, приливают уксусную кислоту, ацетат натрия и избыток 8-оксихинолина. Выпавший осадок отделяют, промывают и переносят в колбу, где растворяют при кипячении в концентрированной соляной кислоте. К полученному раствору прибавляют избыток бромида калия и проводят титрование броматом калия. Для более точного определения конечной точки титрования в некоторых случаях вместо прямого титрования бромат-ионом, проводят обратное титрование: бромат калия прибавляют в избытке, по окончании

реакции с 8-оксихинолином добавляют иодид калия и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия (в присутствии крахмала в качестве индикатора).

1. За счет чего 8-оксихинолин может образовывать комплексы с металлами, какой вид связи в этом участвует?
2. Напишите уравнения реакций, упомянутых в условии (структурную формулу 8-оксихинолина в реакциях можно не рисовать, а использовать любое обозначение).
3. Для анализа взято 10 мл раствора, содержащего соль цинка. Для бромирования 8-оксихинолина было добавлено 13 мл раствора KBrO_3 (с концентрацией 0,1 моль/л). На конечное титрование израсходовано 36 мл раствора тиосульфата натрия с массовой долей 0,05 моль/л. Определите концентрацию цинка в исходном растворе (в моль/л).

Решение:

1. Донорно-акцепторная (координационная) связь с азотом и ионная (или ковалентная полярная) связь с кислородом ОН-группы

2. реакции:

— образование осадка комплекса $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{NO} = \text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2 + 2\text{H}^+$

— разрушение комплекса — обратная реакция

— при добавлении бромата и бромида калия (генерирование брома):

$\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr} + 6\text{HCl} = 3\text{Br}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (реакция 2)

— при добавлении иодида калия: $2\text{KI} + \text{Br}_2 = 2\text{KBr} + \text{I}_2$ (реакция 3)

— титрование йода $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ (реакция 4)

Бромат калия расходуется на генерирование брома, бром частично расходуется на бромирование 8-оксихинолина. Избыток брома генерирует йод, который титруется тиосульфатом.

3. Расчет:

36 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/л содержат 1,8 ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

По реакции 4 это соответствует 0,9 ммоль I_2 .

Согласно реакции 3 это означает, что избыток брома составил также 0,9 ммоль.

Было добавлено всего 13 мл раствора бромата с концентрацией 0,1 моль/л, что соответствует 1,3 ммоль бромата. По реакции 2 всего может образоваться 3,9 ммоль брома.

$3,9 - 0,9 = 3,0$ ммоль брома израсходовалось на титрование 8-оксихинолина, которого (по реакции приведенной в условии) было 1,5 ммоль.

По реакции 1 это соответствует 0,75 ммоль цинка.

Так как в 10 мл раствора содержится 0,75 ммоль цинка, то концентрация раствора составляет 0,075 моль/л

Задача 6

Вещество **А** образуется при взаимодействии газообразного алкена с раствором перманганата калия в нейтральной среде на холоду. При дегидрировании **А** над медным катализатором можно получить вещество **Б** симметричного строения, способное вступать в реакцию серебряного зеркала. Вещество **Б** легко окисляется азотной кислотой, образуя сначала вещество **В**, которое также способно вступать в реакцию серебряного зеркала, а затем продукт **Г**. Вещества **В** и **Г** проявляют кислотные свойства, причем на нейтрализацию 1,0 г **В** требуется 13,51 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л, а на нейтрализацию 1,0 г **Г** — 22,22 мл того же раствора.

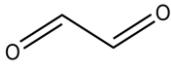
Известно, что **В** можно получить также озонлизом кислоты **Д**, на нейтрализацию 1,0 г которой расходуется 17,24 мл указанного выше раствора NaOH .

Определите вещества **А—Д**. Ответ подтвердите расчетом.

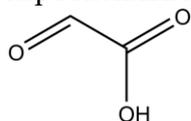
Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решение

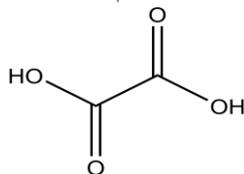
Взаимодействие газообразного алкена с раствором перманганата калия в нейтральной среде на холоду говорит об образовании гликоля. Дальнейшее превращение гликоля в диальдегид (а не дикетон) указывает на то, что гидроксильные группы в гликоле находятся у первичных атомов углерода, то есть исходный алкен — это этилен, а вещество **A** — этиленгликоль.

Если это верно, то вещество **B** — глиоксаль .

При окислении азотной кислотой сначала одна альдегидная группа окисляется до карбоксильной, то есть вещество **B** — глиоксалева кислота



а **Г** — щавелевая кислота



Данное предположение можно проверить расчетом:

На нейтрализацию 1,0 г **B** требуется 13,51 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л, то есть 0,01351 моль NaOH. Если кислота одноосновная, то ее молярная масса составляет $1 : 0,01351 = 74$ г, что соответствует массе глиоксалевой кислоты.

На нейтрализацию 1,0 г вещества **Г** нужно 22,22 мл того же раствора, что аналогичным образом дает молярную массу 45 г/моль для случая одноосновной кислоты (чего быть не может) или 90 г/моль для двухосновной кислоты, что соответствует предположению (щавелевая кислота).

Таким образом, вещества определены верно.

Определим кислоту **Д**.

На нейтрализацию 1,0 г этой кислоты требуется 17,24 мл указанного выше раствора NaOH, что дает молярную массу 58 г/моль, при условии, что кислота одноосновная. При такой молярной массе разумного ответа нет. Если кислота двухосновная, то молярная масса 116 г/моль. То есть кислота **Д** — это $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, она имеет двойную связь и действительно вступает в реакцию озонлиза.

Реакции:



