

### 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  $\text{AgNO}_3$  (так как ни хлорида ни серебра в растворе нет), а 12,12 г соли, оставшейся в растворе (это  $\text{KNO}_3$ ), составляют именно 0,12 моль. Значит весь нитрат был добавлен в виде  $\text{AgNO}_3$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$ .

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 $\text{AgNO}_3$	2 балла	
Всего:	<b>18 баллов</b>	

## 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)
<b>X</b>	1,000	0,617	194,8
<b>Y</b>	1,000	0,497	313,3
<b>Z</b>	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  $\text{CO}_2$ , смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (1 : 1) и  $\text{CO}$ .

Теперь можно определить металл.

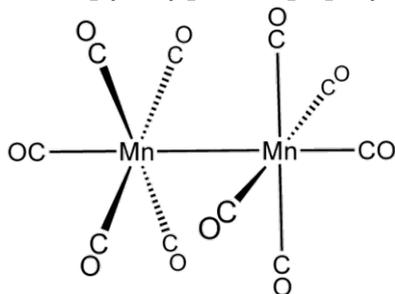
Вещество **X** — вероятнее всего карбонат металла, при его разложении получен оксид этого металла и  $\text{CO}_2$ , причем  $\text{CO}_2$  получено  $0,1948 : 22,4 = 0,008696$  моль. Соответственно образовалось такое же количество оксида металла. Молярная масса оксида металла = 70,9, а молярная масса 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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . 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,  $\text{Y} = \text{MnC}_2\text{O}_4$ .

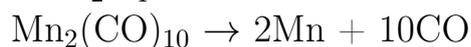
Вещество **Z** может быть карбонилем марганца. Чтобы определить его формулу, посчитаем количество вещества  $\text{CO}$ , оно составляет  $0,5744 : 22,4 =$

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 <b>X</b> , $\text{MnCO}_3$	2 балла	
<b>Y</b> , оксалат марганца	3 балла	
<b>Z</b> , 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	<b>24 балла</b>	

**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  $^1\text{H}$  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,  $\text{ND}_3\text{HF}$  и  $\text{NH}_2\text{D}_2\text{F}$  в соотношении 1 : 3.

При следующей реакции со щелочью будет получена смесь  $\text{ND}_3$ ,  $\text{NHD}_2$  и  $\text{NH}_2\text{D}$  (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  $\text{ND}_3\text{HF}$  и 0,75 моль  $\text{NH}_2\text{D}_2\text{F}$ .

При последующей реакции со щелочью  $\text{ND}_3\text{HF}$ , как и в первом случае, образует  $\text{ND}_3$  и  $\text{NHD}_2$  в соотношении 1 к 3. Так как этой соли всего 0,25 моль, то количества продуктов  $1/16$  ( $\text{ND}_3$ ) и  $3/16$  ( $\text{NHD}_2$ ) моль.

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

Таким образом, состав смеси **III**:  $\text{ND}_3$  —  $1/16$ ,  $\text{NHD}_2$  —  $9/16$  ( $3/16 + 3/8$ ) и  $\text{NH}_2\text{D}$  —  $3/8$  ( $6/16$ )

Плотность по водороду смеси III: 9,34375

**Критерии оценки.**

A = ND <sub>3</sub>	3 балла	
B = HF	3 балла	
C = ND <sub>3</sub> 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	<b>26 баллов</b>	

**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.

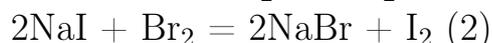
3) Для анализа взяли пробу массой 0,30 г, содержащую молекулярные бром и иод (а также другие компоненты, не мешающие определению), растворили ее в 250 мл воды (содержащей бромид калия). Затем отобрали две порции раствора по 25 мл, перенесли их в отдельные колбы и разбавили водой до 100 мл. К одной порции 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 Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> 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  $\text{I}_2$  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  $\text{I}_2$  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	<b>22 балла</b>	