

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

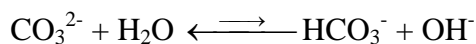
Задача 9-1. (автор А.И. Жиров)

1.

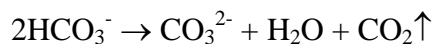


Мольная доля хлората 1/6 (0,167).

Карбонат-ион в водном растворе дает щелочную среду:



При пропускании хлора в холодный раствор карбоната калия накопление гидрокарбонат-иона привело бы практически нейтральному раствору гидрокарбоната. Для полноты использования поташа необходимо переводить гидрокарбонат-ион в карбонат. Это достигается нагреванием раствора до 50 – 60°C (при нагревании увеличивается степень гидролиза и уменьшается растворимость углекислого газа в воде):

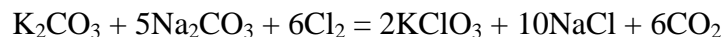


2. При взаимодействии хлора с раствором гидроксида калия образуется хлорат калия и хлорид калия:



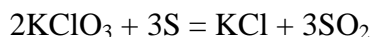
Пусть в смеси получилось 1 моль хлората (122,54 г) и 5 моль (372,75 г) хлорида калия. Для растворения этой смеси при 80°C потребуется воды (считаем по KCl): 58,49 г растворяются в 100 г воды, тогда для растворения 372,75 г KCl потребуется $372,75 : 58,49 \times 100 = 400,8 \approx 401$ г (воды). Для растворения хлората калия при 80 °C аналогичный расчет дает только 328 г воды, значит, смесь может раствориться в 401 г воды при нагревании. При охлаждении до 0 °C из этого раствора кристаллизуется 106,7 г хлората калия и 260,2 г хлорида калия. Таким образом, однократной кристаллизацией эту смесь очистить нельзя.

3. Так как растворимость хлорида натрия мало зависит от температуры, то для синтеза надо брать смесь карбонатов в мольном соотношении $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 5$, чтобы образующиеся хлорид-ионы оставались в растворе при 0 °C с ионами натрия (растворимость хлорида натрия).



При 0 °C в 100 г воды растворяется 35,62 г хлорида натрия ($\nu = 0,6094$ моль). Следовательно, для синтеза необходимо взять 0,3047 моль Na_2CO_3 (32,3 г) и 0,0609 моль (8,41 г) K_2CO_3 , или 40,71 г смеси солей на 100 г воды (0,407 : 1). Выход хлората составит: $123,45 \times 0,0609 \times 2 = 15,04$ (г) образуется в синтезе; 3,596 г останется в 100 г воды при 0 °C, выделится 11,4 г. Тогда выход составляет $11,4 : 15,04 = 0,76$ (76%).

4. Серная кислота инициирует горение серы в смеси с хлоратом калия:



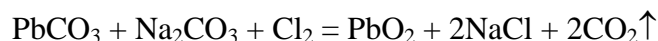
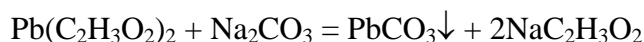
Стехиометрическое соотношение хлората к сере составляет 2,55 : 1. Технологический состав: 3 : 1 (хлорат берется в небольшом избытке).

5. В современных спичках в намазке на головке спички используют хлорат калия и сульфид сурьмы (Sb_2S_5 с добавкой красителя и клея), на боковой поверхности спичечного коробка наносится красный фосфор (с небольшой добавкой молотого стекла и клея). Трение головки спички инициирует переход (механохимический) красного фосфора в белый, который начинает экзотермическую реакцию окисления сульфида сурьмы кислородом хлората калия:

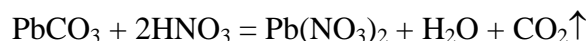


Задача 9-2. (автор А.И. Жиров)

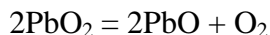
1. **Plumbum peroxidatum** – PbO_2 .



Нагревание с азотной кислотой используется для удаления остатка карбоната свинца:



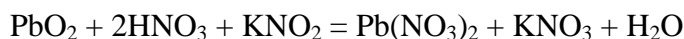
2.



3.



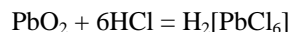
4.



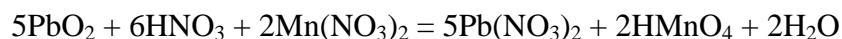
5.



Хотя первичная реакция взаимодействия оксида свинца (IV) с соляной кислотой – растворение, с образованием гексахлорплюбат (IV) аниона:



6.

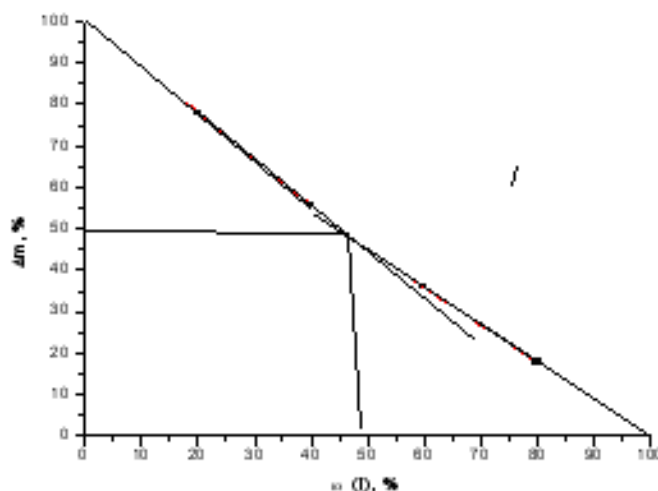


Задача 9-3. (автор А.И. Жиров)

1. Исходную таблицу можно расширить, введя туда содержание в смеси второго компонента, массу твердого остатка:

Содержание 1, %	20	40	60	80
Содержание 2, %	80	60	40	20
Δm , %	77,82	55,65	35,92	17,96
М тв. остатка, %	22,18	44,35	64,08	82,04

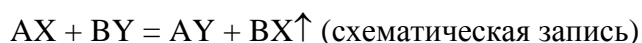
В графическом виде приведенные данные имеют вид двух пересекающихся прямых:



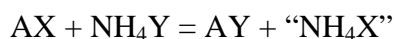
Уравнения прямых ($\omega(1)$ - 20 – 40): $y = 99,99 - 1,1085x$; при $x = 0$, $y = 100\%$;

(60 – 80): $y = 89,84 - 0,8985x$; при $x = 100$, $y = 0$.

Точка пересечения прямых - $\omega(1)$ 48,33%; $\omega(2)$ 51,67%; $\Delta m = 46,41\%$; масса твердого остатка 53,50% - соответствует стехиометрическому составу реактивов:



Уравнения прямых показывают, что AX – термически стабильно в этом интервале температур, а BY и BX – полностью “улетает”. Такими термически нестойкими (BY) неорганическими соединениями могут быть соли аммония, распадающиеся на аммиак и летучую кислоту (HY). Уравнение реакции можно записать в следующем виде:



Соотношение молярных масс составляют:

$$\frac{A + Y}{A + X} = 1,109$$

$$\frac{18 + Y}{18 + X} = 1,1132$$

$$\frac{18 + X}{A + X} = 0,960$$

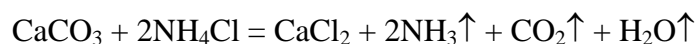
$$\frac{18 + Y}{A + Y} = 0,964$$

Откуда: $A > 18$ – эквивалентная масса второго катиона превышает массу аммония (незначительно); $Y > X$ – эквивалентная масса одного аниона превышает массу второго (также незначительно). Из второго равенства имеем: $18 + Y = 20,04 + 1,113X$ или $Y = 2,004 + 1,113X$. Из третьего равенства можно получить соотношение: $A = 18,75 + 0,0417X$. Из однозарядных катионов по массе наиболее близок Na^+ . В таком случае $M(X) = 138$, для K^+ – $M(X) = 486$.

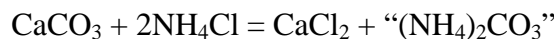
Для двухзарядных катионов A^{2+} наиболее близок по массе Ca^{2+} ($M = 40 : 2 = 20$), тогда $M(X) = 30$; если и анион двухзарядный это может соответствовать карбонат иону. А для второго аниона молярная масса составляет 35,5 (г/моль), что может соответствовать Cl^- .

Следовательно, в исходной смеси могли быть CaCO_3 и NH_4Cl .

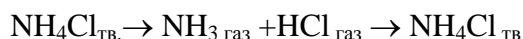
2. Уравнение реакции:



или (при конденсации продуктов):



При избытке хлорида аммония также происходит его возгонка:



3. Это был способ получения среднего карбоната аммония (выделяющиеся продукты взаимодействия при конденсации дают $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Для получения чистой соли необходим небольшой избыток карбоната кальция, поэтому из предложенных составов оптимален второй: максимальных выход и избыток карбоната кальция. Одна из возможных примесей – хлорид аммония (при его избытке в смеси), в меньшей степени загрязнение может быть обусловлено взаимодействием продуктов реакции: карбамат аммония и мочевины.

4. Средний карбонат аммония в химической практике может быть использован для получения карбонатов металлов (в том числе и комплексных карбонатов бериллия). В отличие от других растворимых средних карбонатов (карбонатов щелочных металлов) водные растворы карбоната аммония не обладают столь щелочной реакцией, поэтому могут быть использованы для осаждения средних карбонатов, не содержащих гидроксогрупп в своем составе. В пищевой промышленности карбонат аммония используется (наряду с кислым карбонатом) как разрыхлитель при выпечке, например, пряников.

Задача 9-4. (автор А.И. Жиров)

1. Вещество, которое определяется в растворе **1**, является одновременно окислителем (способно окислять иодид-ионы до иода), так и восстановителем (способно восстанавливать)

ливать перманганат-ион до бесцветного Mn^{2+}). Определим количество электронов в этих процессах.

Окисление: $\nu(e) = 14,8 \times 10^{-3} \times 0,2 \times 205 : 10 = 60,7 \times 10^{-3}$ (моль)

Восстановление: $\nu(e) = 8,9 \times 10^{-3} \times 0,02 \times 5 \times 205 : 3 = 60,8 \times 10^{-3}$ (моль).

Данное вещество в кислых растворах является одновременно окислителем и восстановителем, причем числа электронов в каждом процессе равны между собой.

1 : 1 – примеров таких соединений нет.

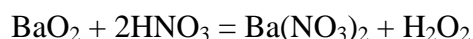
2 : 2 – пероксид водорода.

3 : 3 – нет

4 : 4 – нет и т.д.

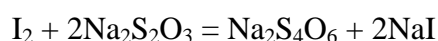
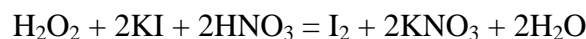
Если в растворе **1** находится пероксид водорода, то исходное твердое вещество – пероксид металла MO_2 ($\nu = 3,04 \cdot 10^{-2}$ моль). Тогда $A(MO_2) = 5 : 3,04 \cdot 10^{-2} = 164,4$; $A(M) = 132,4$, что достаточно близко к атомной массе бария. Тогда исходное вещество BaO_2 .

2. Реакция с азотнокислым раствором:

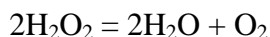


Количество BaO_2 равно $5 : 169,33 = 0,0295$ (моль). Количество теплоты, выделившейся в процессе реакции, составило $1,26 \times 205 \times 4,18 = 1080$ (Дж). Тогда тепловой эффект реакции будет равен $1080 : 0,0295 = 36\,600$ (Дж) или 36,6 (кДж).

3. Уравнения анализа:



4. Уравнение реакции **2**:



Количество теплоты, выделившейся в этом процессе, составляет $5,15 \times 50 \times 4,18 = 1076$ (Дж).

Тепловой эффект реакции $1076 \times 205 : 50 \times 2 : 0,0295 = 299\,000$ (Дж) или 299 кДж.

5. Пусть x г H_2O_2 находится в 100 г раствора, $(100 - x)$ г в растворе было воды. После разложения остается $100 - x + 18x/34 = (100 - 0,4106x)$ г воды. Для ее нагрева $(20 - 100^\circ C)$ и испарения потребуется $(100 - 0,4106x)(4,18 \times 80 + 2445) = (100 - 0,410x) \times 2779,4$ (Дж).

$$(100 - 0,4106x) \times 2779,4 = 4397x$$

$$x = 50,19$$

При содержании H_2O_2 больше 50%.

Задача 9-5. (автор А.И. Жиров)

1. $\text{Cr}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация Cr – $[\text{Ar}]3d^54s^1$, число валентных электронов равно $5 + 1 = 6$. Тогда, $6 + 2n = 18$; $n = 6$. $\text{Cr}(\text{CO})_6$, октаэдр.

$\text{Fe}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация Fe – $[\text{Ar}]3d^64s^2$, число валентных электронов равно $6 + 2 = 8$. Тогда, $8 + 2n = 18$; $n = 5$. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, тригональная бипирамида.

$\text{Ni}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация Ni – $[\text{Ar}]3d^84s^2$, число валентных электронов равно $8 + 2 = 10$. Тогда, $10 + 2n = 18$; $n = 4$. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, тетраэдр.

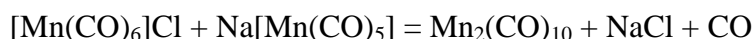
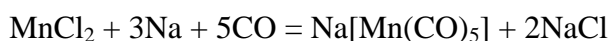
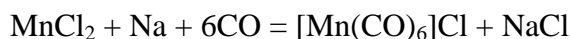
2. $\text{Mn}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация марганца – $[\text{Ar}]3d^54s^2$, число валентных электронов $5 + 2 = 7$ (нечетное), состав карбонила $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (и ординарная связь Mn-Mn). Строение: две квадратные пирамиды $\text{Mn}(\text{CO})_5$, соединенные связью Mn-Mn.

3. $\text{Ti}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация Ti – $[\text{Ar}]3d^24s^2$, число валентных электронов равно $2 + 2 = 4$. Тогда, $4 + 2n = 18$. $n = 7$. $\text{Ti}(\text{CO})_7$, пентагональная бипирамида.

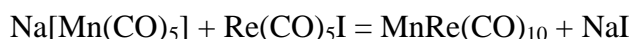
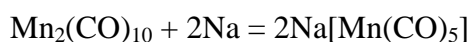
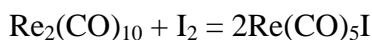
$\text{Cu}(\text{CO})_n$. Электронная конфигурация Cu – $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, число валентных электронов равно $10 + 1 = 11$. Тогда, состав высшего карбонила меди $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$, строение – тригональная пирамида (или антипирамида).

4. Электронное строение ванадия – $[\text{Ar}]3d^34s^2$. $5 + 2 \times 6 = 17$. В этом случае правило Сиджвика не выполняется.

5. Катионная форма (Mn^{+1} - изоэлектронная хрому) – $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+1}$, анионная форма (Mn^{-1} – изоэлектронная железу) – $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-1}$ или $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{L}]^{-1}$, где L – нейтральный донорный лиганд (растворитель).



6. Использование на стадии сопропорционирования производных карбониллов разных металлов:



Задача 9-6. (автор С.А. Серяков)

1. В большинстве случаев проявление p-элементом HCO означает, что он несет на себе неспаренный электрон (кроме соединений со связью между атомами одного элемента).

Частицы с неспаренными электронами проявляют высокую активность, поскольку энергия одного электрона, спин которого не скомпенсирован, всегда выше половины энергии электронной пары, находящейся на той же орбитали (на $E \geq -1/2A_{\text{рекомбинации радикалов}}$).

Кинетическая неустойчивость обусловлена также низкими активационными барьерами для «похожего» на переходное состояние реакции с его участием радикала.

2. Поскольку количества галогенов, входящих в состав **I-III**, одинаково, то можно использовать для сравнения с экспериментальным значением величину f

$f = [m_I - m_{II}] / [m_{II} - m_{III}] = [A_r(\text{Hal}_I) - A_r(\text{Hal}_{II})] / [A_r(\text{Hal}_{II}) - A_r(\text{Hal}_{III})]$, рассчитанную для 4 возможных сочетаний галогенов:

Hal _I , Hal _{II} , Hal _{III} :	F, Cl, Br	F, Cl, I	F, Br, I	Cl, Br, I	По условию
f(Hal _I , Hal _{II} , Hal _{III}):	2.70	5.55	0.77	1.06	1.06

Значит, галогениды – хлорид, бромид и иодид.

3. Рассчитаем $M(\mathbf{X}) = n \cdot m(\mathbf{X}) \cdot [M(\text{Br}) - M(\text{Cl})] / [m_{II} - m_{III}] \approx 58 \cdot n$ г / моль.

M(n)	58	116	174	232	290
X(подгруппа)	Fe-Ni (d)	In(p)	Yb,Lu(f)	Th(f)	?(p)

Химические свойства изотопов элемента с $M_r = 290$ не описаны, значит **X** = In, **I** = InI₂, **II** = InBr₂, **III** = InCl₂, черный осадок – вероятно In, тогда **IV** = InI₃, **V** = InBr₃, **VI** = InCl₃.

Принцип запрета Паули: *В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех 4 квантовых чисел: n (главного), l (орбитального), m_l (магнитного) и m_s (спинового)*. (Большой энциклопедический словарь по химии (1983), с. 424)

В одном состоянии не может находиться более одной частицы с полуцелым спином (фермиона). (Большой энциклопедический словарь по физике (1983), с. 523)

4. Галогениды InHal₂ построены так: In⁺[In³⁺Hal₄] (как и TlHal₂). Отсутствие неспаренных электронов благодаря устойчивой конфигурации 5s²5p⁰ иона In⁺ способствует стабилизации формально HCO. При внесении InHal₂ в H₂O вначале выпадает осадок InHal, который постепенно переходит в In и InHal₃; этот процесс движет увеличение энтропии системы.

5. а) Примеры – азот(+2) в NO, Ga(+2) в GaS.

б) Кислород(-1) в соли Фреми - •ON(SO₃K)₂, и многие органические ион-радикалы.