

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ «ГРАНИТ НАУКИ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ
К ОТБОРОЧНОМУ ТУРУ ОЛИМПИАДЫ
2023/2024**

ХИМИЯ
8-9 класс

Х И М И Я

Отборочный тур олимпиады школьников «Гранит науки» по профилю Химия (предмет олимпиады – химия) проходит с использованием интернет-технологий (дистанционно).

В олимпиадные задания отборочного тура включены элементы содержания из следующих разделов (тем) курса химии:

Общая химия;

Неорганическая химия.

Для конструирования вариантов олимпиадной работы отборочного тура использованы различные способы представления информации в текстах заданий (таблицы; схемы; схематические рисунки; ионные уравнения; графические формулы).

Содержательные элементы представлены в каждом варианте заданиями, различающимися по уровню сложности и форме выполнения.

Первые два блока содержат тестовые задания с выбором одного правильного ответа, третий блок содержит задания, в которых необходимо вписать правильный ответ.

Первый блок содержит задания базового уровня сложности. Второй блок содержит задания, для выполнения которых участникам олимпиады необходим повышенный уровень подготовки, подразумевающий умение применять термины различных тем и комбинированный алгоритм действий.

Третий блок содержит расчётные задания высокого уровня сложности, позволяющие оценить способность участников олимпиады применять свои знания и умения в сложных ситуациях, требующих проявления достаточно высокой степени самостоятельности мышления, творческих способностей, более глубоких знаний и смекалки.

Участник олимпиады получает индивидуальный вариант олимпиадной работы отборочного этапа, состоящий из 50 заданий: двадцать задач из первого блока заданий; двадцать задач из второго блока заданий; десять задач из третьего блока заданий.

Каждое задание оценивается в зависимости от уровня его сложности. Баллы, полученные участником олимпиады за выполненные задания, суммируются.

ПЕРЕЧЕНЬ ЭЛЕМЕНТОВ СОДЕРЖАНИЯ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ЗАДАНИЯ ОЛИМПИАДЫ ОТБОРОЧНОГО ТУРА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

1. Атомно-молекулярное учение. Атомы. Молекулы. Моль – единица количества вещества.
2. Современное представление о строении атома. Строение электронных оболочек атомов на примере элементов первого, второго и третьего периодов периодической системы. Изотопы.
3. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Их значение для развития химии, физики и технологии.
4. Валентность элементов. Объяснение валентности с точки зрения учения о строении атома. Понятие о степени окисления.
5. Ковалентная связь. Типы ковалентной связи, примеры.
6. Химические формулы, их графическое изображение.
7. Классификация химических реакций: соединения, разложения, замещения, обмена.
8. Тепловой эффект химических реакций. Эндо- и экзотермические превращения. Примеры.
9. Окислительно-восстановительные реакции. Окислитель и восстановитель. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций.
10. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия его смещения.
11. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции: природа реагирующих веществ, концентрация, температура. Катализ и катализаторы.
12. Закон Авогадро. Следствия из закона Авогадро (число Авогадро, относительная плотность газов, молярный объем).

13. Растворы. Растворимость веществ. Зависимость растворимости веществ от их природы, температуры и давления. Насыщенные и ненасыщенные растворы. Численное выражение концентрации растворов.

14. Классификация оксидов. Основные способы получения и химические свойства оксидов.

15. Основания. Их типы. Основные химические свойства и получение. Особенности щелочей. Неорганические и органические основания, их строение и свойства.

16. Свойства кислот, оснований, солей в свете теории электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации.

17. Кислоты. Их общие свойства и способы получения. Реакция нейтрализации.

18. Соли, их классификация. Основные химические свойства и способы получения.

19. Электролиз водных растворов и расплавов солей. Процессы, протекающие у катода и анода.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Классификация неорганических соединений.

2. Металлы, их положение в периодической системе, физические и химические свойства. Основные способы получения металлов. Коррозия металлов и борьба с ней.

3. Щелочные металлы, их характеристика на основе положения в периодической системе и строения атома. Основные химические свойства. Соединения натрия и калия в природе.

4. Общая характеристика элементов II группы главной подгруппы периодической системы. Кальций, его соединения в природе.

5. Алюминий. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия. Способы получения металлического алюминия.

6. Железо. Его оксиды и гидроксиды, зависимость их свойств от степени окисления железа. Химические реакции, лежащие в основе получения чугуна и стали.

7. Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы периодической системы. Углерод, его аллотропные формы. Химические свойства углерода.

8. Оксиды углерода (II) и (IV), их химические свойства. Угольная кислота, ее химические свойства. Свойства солей угольной кислоты.

9. Кремний. Его физические и химические свойства. Оксид кремния и кремниевая кислота.

10. Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы периодической системы. Азот. Его основные физические и химические свойства и важнейшие соединения.

11. Оксиды азота и азотная кислота. Химические особенности азотной кислоты. Соли азотной кислоты.

12. Аммиак. Реакции, лежащие в основе его промышленного синтеза, физические и химические свойства. Соли аммония. Качественная реакция на ион аммония.

13. Фосфор. Его аллотропные формы, физические и химические свойства. Оксид фосфора (V), фосфорная кислота и ее соли.

14. Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы периодической системы.

15. Кислород, его физические и химические свойства, аллотропия. Способы получения.

16. Сера, ее физические и химические свойства. Основные физические и химические свойства сероводорода и оксидов серы.

17. Серная кислота, ее свойства. Химические основы получения серной кислоты контактным способом. Качественная реакция на сульфат-ион.

18. Общая характеристика элементов VII группы главной подгруппы периодической системы. Сравнение их химических свойств. Соединения галогенов в природе.

19. Галогеноводороды. Их свойства и получение.

20. Вода, ее физические и химические свойства (взаимодействие с оксидами, металлами, солями). Гидролиз солей.

21. Жесткость воды. Способы ее устранения.

ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ И ИХ РЕШЕНИЙ

Пример 1.

Для предложенной окислительно-восстановительной реакции определить продукты, закончить реакцию и уравнять её, пользуясь методом электронного баланса или методом полуреакций. Реакцию представить в молекулярной и, для реакции, протекающей в растворе, сокращенной ионной форме



Решение

Кислая среда

1. Записать схему реакции. Определить молекулы или ионы, которые участвуют в процессе окисления и восстановления.

2. Записать в ионном виде полуреакции окисления и восстановления. Слабые электролиты, твердые и газообразные вещества записываются в молекулярном виде.

3. На основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений полуреакций следует соблюдать баланс веществ и баланс зарядов.

Для уравнивания числа атомов кислорода в ту часть полуреакции, где он в избытке, добавляют столько катионов водорода H^+ , чтобы, связавшись с атомами кислорода, образовались молекулы H_2O . В противоположную часть добавляют молекулы H_2O .

Уравнивать кислород, затем водород, затем уравнивают электроны.

4. Балансируют (уравнивают) число отданных и принятых электронов ($\bar{e}$) в полуреакциях.

5. Суммируют сначала левые, а затем правые части полуреакций, не забывая предварительно умножить множитель на коэффициент, если он стоит перед формулой. Результат – суммарное ионное уравнение.

6. Подчеркивают и сокращают одинаковые ионы и молекулы.

7. Добавляют недостающие катионы или анионы. Количество добавляемых ионов в левую и правую части ионного уравнения должно быть одинаковым. Результат – молекулярное уравнение.

Пример:

	Схема уравнения	$\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}$
	1-я полуреакция	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
	2-я полуреакция	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
	Суммарное ионное уравнение	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow$ $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{S} + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NO}$
	Добавляемые ионы	$2\text{H}^+ = 2\text{H}^+$
	Итоговое молекулярное уравнение	$\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$

Пример 2.

Учитывая величины относительных электроотрицательностей определить тип химической связи в молекуле CF_4 . В случае полярной или ионной связи указать направление смещения электронов: для ковалентных связей изобразить схемы перекрывания электронных орбиталей и определить геометрическую форму молекулы.

Решение:

1. Относительная электроотрицательность атомов

$$\chi(\text{C})=2,5;$$

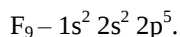
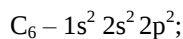
$$\chi(\text{F})=4,0$$

Разность относительных электроотрицательностей

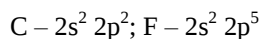
$$\Delta\chi=4,0-2,5=1,5<1,9 \Rightarrow \text{связь ковалентная полярная}$$

$$\chi(\text{C})<\chi(\text{F}) \Rightarrow \text{электроны смещены в сторону атома фтора}$$

2. Электронные формулы взаимодействующих атомов:



Валентные электроны атомов



Распределение электронов по ячейкам (основное состояние):

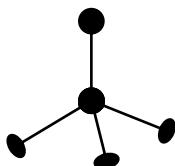
	2S	2P					2S			
C	↓↑	↑	↑				F	↓↑	↓↑	↓↑

Поскольку валентность углерода в CF_4 равна 4, атом углерода вступает во взаимодействие не в основном, а в возбужденном состоянии, то распределение электронов по ячейкам:

	2S	2P		
C	↑	↑	↑	↑

3. Из одной s- и трех p- орбиталей углерода образуются четыре гибридных sp^3 - орбитали, оси симметрии которых, расположены в пространстве под углом $109^\circ 28'$. Эти гибридные орбитали перекрываются с четырьмя p- орбиталями четырех атомов фтора образуя четыре σ - связи.

Тетраэдрическая форма молекулы CF_4 :

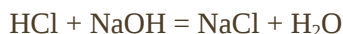


Пример 3.

При взаимодействии водных растворов, содержащих 36,5 г хлороводорода и 40 г гидроксида натрия, выделилось 57 кДж тепла.

1. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

2. Сколько тепла выделится при взаимодействии 150 г 10%-ного раствора серной кислоты и 50 г 11,2%-ного раствора гидроксида калия?



Тепловой эффект относится к реакции нейтрализации: $H^+ + OH^- = H_2O + Q$

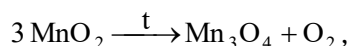
2. 36,5 г хлороводорода и 40 г гидроксида натрия составляют по 1 моль, т.е. тепловой эффект реакции нейтрализации $Q = 57$ кДж/моль.

В 150 г 10%-ного раствора 15 г серной кислоты, или более 0,15 молью. В 50 г 11,2%-ного раствора 5,6 г гидроксида калия или 0,1 моль. Серная кислота в избытке, расчет по КОН. На 0,1 моль образующейся при нейтрализации воды выделится $57 \times 0,1 = 5,7$ кДж.

Пример 4.

Оксид марганца (IV) при прокаливании теряет кислород, образуя Mn_3O_4 . Какой объем кислорода при температуре $27^\circ C$ и давлении 1,1 атм. выделится из 0,58 кг MnO_2 ?

Решение. Запишем уравнение реакции разложения:



из которого следует, что 3 моль MnO_2 дают 1 моль кислорода.

Найдем количество вещества MnO_2 :

$$n_{(MnO_2)} = \frac{m_{(MnO_2)}}{M_{(MnO_2)}} = \frac{580}{87} = 6,67 \text{ моль},$$

следовательно, образуется

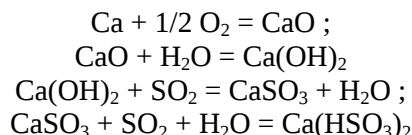
$$n_{(\text{O}_2)} = \frac{n_{(\text{MnO}_2)}}{3} = \frac{6,67}{3} = 2,223 \text{ моль}.$$

Учитывая, что 1 атм. = 101325 Па, по уравнению Менделеева-Клапейрона получим:

$$V_{(\text{O}_2)} = \frac{nRT}{P} = \frac{2,223 \cdot 8,31 \cdot 300}{1,1 \cdot 101325} = 0,05 \text{ м}^3.$$

Пример 5.

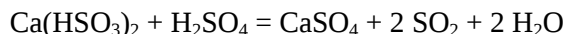
2,0 г кальция сожгли в избытке кислорода, продукт сгорания поместили в воду и пропускали в полученную взвесь оксид серы (IV) до прекращения поглощения газа. Определите состав и массу образовавшейся соли. Какой объем оксида серы (IV) (при н.у.) может быть получен из данной соли при обработке ее серной кислотой?



реакция прекращается после превращения всего гидроксида в кислую соль.

2,0 г кальция соответствуют $2/40 = 0,05$ (моль).

По цепочке: $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow \text{Ca(HSO}_3)_2$ получается 0,05 моль кислой соли или $202 \times 0,05 = 10,1$ (г)



Объем сернистого газа (н.у.): $22,4 \times 0,05 \times 2 = 2,24$ л

Пример 6.

В сосуде объемом 0,05 м³ при температуре 25 °С содержится смесь из 0,02 м³ этилена под давлением 83,95 кПа и 0,015 м³ метана под давлением 95,94 кПа. Найдите общее давление газов в сосуде.

Решение: Если в газовой смеси нет взаимодействия, то общее давление газовой смеси $P_{\text{общ}}$ равно сумме парциальных давлений газов входящих в эту смесь $P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$ Определяем парциальное давление каждого из газов:

$$P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot V(\text{C}_2\text{H}_4)/V = 83,95 \cdot 0,02/0,05 = 33,58 \text{ кПа}$$

$$P(\text{CH}_4) = P(\text{CH}_4) \cdot V(\text{CH}_4)/V = 95,94 \cdot 0,015/0,05 = 28,78 \text{ кПа}$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов:

$$P_{\text{общ}} = 33,58 + 28,78 = 62,36 \text{ кПа}.$$

Пример 7.

Относительное понижение парциального давления пара над раствором тростникового сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в воде составляет 2 %. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре 47 °С. Плотность раствора – 1,15 г/см³. Определить изменение температуры плавления и кристаллизации, если $K_{\text{зб}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$, $K_{\text{кр}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$, $\Delta_{\text{кип}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{пл}} H_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ кДж/моль}$, $V_1^0 = 18,16 \text{ мл}$.

Решение. Из закона Рауля $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2)$ и $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2$ при $n_2 \ll n_1$ (где p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором; p_1^0 – давление насыщенного пара над индивидуальным растворителем, x_1, x_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества в растворе) следует, что мольная доля сахара в растворе составляет 0,02. По формуле ($\Delta_{\text{кип}} T = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = K_{\text{зб}} C_m$) определим повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta_{\text{кип}} T = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп}} H^0} x_2 = \frac{8,31 \cdot 373^2}{40,02 \cdot 10^3} \cdot 0,02 = 0,58 \text{ К}.$$

По формуле ($\Delta_{\text{кр}} T = T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} C_m$) определим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta_{кр} T = \frac{R(T_{пл}^0)^2}{\Delta_{пл} H_1^0} x_2 = \frac{8,31 \cdot 273^2}{6 \cdot 10^3} \cdot 0,02 = 2,06 \text{ К}.$$

Вычислим осмотическое давление по формуле ($\pi = C_M RT 10^3$):

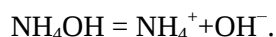
$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2 = \frac{8,31 \cdot 320}{18,16 \cdot 10^{-6}} \cdot 0,02 = 2929 \text{ кПа} = 2,93 \text{ МПа}.$$

Ответ: осмотическое давление раствора при температуре 47 °С = 2,93 МПа.

Пример 8.

Найти рН раствора гидроксида аммония, концентрацией 0,5 моль/л; $K_{d(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение: Диссоциация гидроксида аммония протекает по реакции:



В растворе присутствуют ОН-группы, следовательно вычисляем $[\text{OH}^-]$ по уравнению:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{d(\text{NH}_4\text{OH})} C_{M(\text{NH}_4\text{OH})}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 2,09 \cdot 10^{-3}.$$

Далее вычисляем рН:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(2,09 \cdot 10^{-3}) = 11,32.$$

Пример 9.

Соединение состоит из калия, серы и кислорода, причём содержание калия (по массе) – 35,2%, а серы – 28,8%. Найти формулу вещества.

Решение: В соответствии с определением понятия «моль», соотношение числа атомов различных элементов в соединении равно соотношению количества молей этих элементов. Найдём данное соотношение. Обозначим процентное содержание элемента в веществе буквой ω . Пусть всего имеется 100 г вещества; тогда

$$m(\text{K}) = \omega(\text{K}) \cdot m(\text{в-ва}) / 100\% = 0,352 \cdot 100 = 35,2 \text{ г};$$

$$m(\text{S}) = \omega(\text{S}) \cdot m(\text{в-ва}) / 100\% = 0,288 \cdot 100 = 28,8 \text{ г}.$$

По разности найдём массу кислорода:

$$m(\text{O}) = m(\text{в-ва}) - m(\text{K}) - m(\text{S}) = 100 - 35,2 - 28,8 = 36,0 \text{ г}.$$

Далее рассчитаем количество молей данных элементов:

$$n(\text{K}) = m(\text{K}) / M(\text{K}) = 35,2 / 39,1 = 0,90 \text{ моль};$$

$$n(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 28,8 / 32,1 = 0,90 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 36,0 / 16,0 = 2,25 \text{ моль}.$$

Таким образом,

$$n(\text{K}):n(\text{S}):n(\text{O}) = 0,90:0,90:2,25.$$

Чтобы перевести данное соотношение в целые числа, разделим каждое из этих чисел на минимальное из них, то есть на 0,90. Тогда

$$n(\text{K}):n(\text{S}):n(\text{O}) = 1:1:2,5.$$

Чтобы избавиться от дробного числа (2,5), умножим все рассчитанные коэффициенты на 2. Окончательно получим:

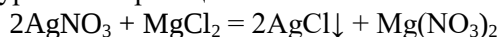
$$n(\text{K}):n(\text{S}):n(\text{O}) = 2:2:5.$$

Следовательно, формула соединения – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Пример 10.

Смешали растворы, содержащие 10,00 г нитрата серебра и 3,00 г хлорида магния. Сколько граммов хлорида серебра выпадет в осадок? Какое из реагирующих веществ останется после реакции в избытке и в каком количестве? Реакцию считать проходящей до конца.

Решение: Сначала запишем уравнение реакции:



Найдём количества молей реагирующих веществ перед реакцией:

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = m(\text{AgNO}_3) / M(\text{AgNO}_3) = 10,00 / 169,9 = 0,05886 \text{ моль};$$

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{исх}} = m(\text{MgCl}_2)/M(\text{MgCl}_2) = 3,00/95,2 = 0,03151 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что нитрат серебра и хлорид магния вступают в реакцию в молярном соотношении 2:1. Таким образом, для того, чтобы оба вещества израсходовались полностью, на 0,03151 моль MgCl_2 следует взять $0,03151 \cdot 2 = 0,06302$ моль AgNO_3 . Поскольку реально взятое количество AgNO_3 меньше (0,05886 моль), можно сделать вывод, что хлорид магния взят в избытке, а нитрат серебра – в недостатке, т. е. по окончании реакции какое-то количество хлорида магния останется в системе, тогда как нитрат серебра прореагирует полностью.

Так как именно нитрат серебра вступает в реакцию полностью, количество выпадающего в осадок хлорида серебра следует рассчитывать на основании исходного количества нитрата серебра (так называемый *расчёт по веществу, взятому в недостатке*):

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = 0,05886 \text{ моль (по уравнению реакции);}$$

$$m(\text{AgCl}) = n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl}) = 0,05886 \cdot 143,3 = 8,44 \text{ г.}$$

Количество избыточного (оставшегося после реакции) хлорида магния можно найти по разнице исходного и вступившего в реакцию количества хлорида магния:

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = n(\text{MgCl}_2)_{\text{исх}} - n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}}$$

Величину $n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}}$ можно вычислить по уравнению реакции, поскольку AgNO_3 вступает в реакцию полностью:

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}} = n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}}/2 = 0,05886/2 = 0,02943 \text{ моль.}$$

Таким образом,

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = 0,03151 - 0,02943 = 0,00208 \text{ моль,}$$

$$m(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} \cdot M(\text{MgCl}_2) = 0,00208 \cdot 95,2 \approx 0,20 \text{ г.}$$

Пример 11.

Из 2 г нитрата неизвестного металла при действии избытка карбоната натрия выпало в осадок 1,51 г карбоната металла. Определить эквивалентную массу металла и сам металл.

Решение: Запишем формулу закона эквивалентов применительно к нитрату и карбонату металла:

$$\frac{m(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{m(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z)} = \frac{\mathcal{E}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{\mathcal{E}(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z)}$$

При этом эквивалентная масса нитрата равна

$$\mathcal{E}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) = \mathcal{E}(\text{Me}) + \mathcal{E}(\text{NO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + M(\text{NO}_3)/z(\text{NO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + 62/1 = \mathcal{E}(\text{Me}) + 62.$$

Эквивалентная масса карбоната равна

$$\mathcal{E}(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z) = \mathcal{E}(\text{Me}) + \mathcal{E}(\text{CO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + M(\text{CO}_3)/z(\text{CO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + 60/2 = \mathcal{E}(\text{Me}) + 30.$$

Подставим эти выражения, а также численные значения масс нитрата и карбоната в соотношение закона эквивалентов:

$$\frac{2}{1,51} = \frac{\mathcal{E}(\text{Me}) + 62}{\mathcal{E}(\text{Me}) + 30}$$

Решая это уравнение, получим

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = 68,6 \text{ г/экв.}$$

Молярную массу металла можно вычислить по формуле:

$$M(\text{Me}) = \mathcal{E}(\text{Me}) \cdot z(\text{Me}),$$

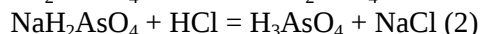
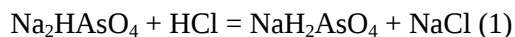
где $z(\text{Me})$ – степень окисления металла. Поскольку, однако, она изначально неизвестна, следует использовать метод подбора: сначала предположить, что $z = 1$ и рассчитать молярную массу по вышеуказанной формуле. Если найденная молярная масса не совпадает с молярной массой ни одного металла, можно сделать вывод, что $z \neq 1$ и принять $z = 2$, и т. д.

В случае $z = 1$ $M(\text{Me}) = 68,6 \text{ г/моль}$, что не совпадает с молярной массой ни одного металла Периодической системы. В случае $z = 2$ $M(\text{Me}) = 137,2 \text{ г/моль}$, что практически совпадает с молярной массой бария (137,3 г/моль). Наконец, при $z = 3$ $M(\text{Me}) = 205,8 \text{ г/моль}$, что также не совпадает с молярной массой каких-либо элементов. Таким образом, можно заключить, что исследуемый металл – барий.

Пример 12.

Вычислить pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора Na_2HAsO_4 и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl .

Решение: После сливания растворов могут протекать следующие реакции:



Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$n(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как Na_2HAsO_4 взят в недостатке, то всё количество его прореагирует с HCl согласно уравнению (1), и после протекания реакции (1) в растворе останется $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль NaH_2AsO_4 и $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль HCl . Аналогично после реакции (2) в растворе будут находиться H_3AsO_4 и NaH_2AsO_4 в следующих количествах:

$$n(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Объем раствора после смешения составит $10 + 16 = 26$ мл, или $26 \cdot 10^{-3}$ л. Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 0,4 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ моль/л;}$$

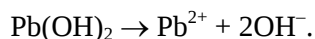
$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,023 \text{ моль/л.}$$

Пример 13.

Вычислить pH гидратообразования для раствора нитрата свинца (II) с концентрацией 0,01 моль/л ($L_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-16}$).

Решение:

Осадок гидроксида образуется из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в результате установления следующего равновесия:



Гидратообразование начинается при условии: $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = L$, откуда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-16}}{0,01}} = 2,23 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,23 \cdot 10^{-7} = 6,65;$$

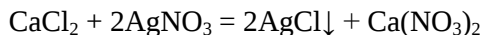
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7,35.$$

Пример 14.

Какой объем 10%-ного раствора CaCl_2 ($\rho = 1,084 \text{ г/см}^3$) требуется для полного осаждения хлорида серебра из 60 мл 0,1 М раствора AgNO_3 ? (Растворимостью хлорида серебра пренебречь).

Решение:

Запишем уравнение реакции:



Таким образом, количество вещества хлорида кальция, необходимое для осаждения, в 2 раза меньше, чем нитрата серебра. Найдём количество нитрата серебра:

$$n(\text{AgNO}_3) = C_{\text{M}}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ мл} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,06 \text{ л} = 0,006 \text{ моль.}$$

Следовательно,

$$n(\text{CaCl}_2) = n(\text{AgNO}_3)/2 = 0,006/2 = 0,003 \text{ моль.}$$

Поскольку концентрация хлорида кальция выражена в виде массовой доли, перейдём к массе хлорида кальция:

$$m(\text{CaCl}_2) = n(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2) = 0,003 \text{ моль} \cdot 111 \text{ г/моль} = 0,333 \text{ г.}$$

Следовательно, масса раствора хлорида кальция составит:

$$m(\text{р-ра CaCl}_2) = m(\text{CaCl}_2) / \omega(\text{CaCl}_2) = 0,333 \text{ г} / 0,1 = 3,33 \text{ г.}$$

Таким образом, объем раствора хлорида кальция, необходимый для осаждения, равен

$$V(\text{CaCl}_2) = m(\text{р-ра CaCl}_2) / \rho(\text{CaCl}_2) = 3,33 \text{ г} / 1,084 \text{ г/см}^3 \approx 3,07 \text{ мл.}$$

Пример 15.

При взаимодействии 40 мл 2 М раствора HCl с таким же количеством 2 М раствора NaOH температура реакционной смеси увеличилась на 13,7 К. Вычислите тепловой эффект реакции, если удельная теплоемкость воды равна 4,18 Дж/(г·К).

Решение:

$\Delta T = 13,7 \text{ К}$; $V(\text{HCl}) = V(\text{NaOH}) = 40 \text{ мл} = 0,04 \text{ л}$; $C_M(\text{HCl}) = C_M(\text{NaOH}) = 2 \text{ М}$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ Дж/(г·К)}$; $\Delta H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,83 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ \text{OH}^- = -229,94 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ T = ?$

Уравнение реакции имеет вид: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (молярная форма);

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (ионно-молекулярная форма);

$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ (сокращенная ионно-молекулярная форма).

Из молекулярного уравнения реакции следует, что исходные вещества и продукты реакции взаимодействуют в одинаковых эквивалентных отношениях, $C_M(\text{HCl}) = C_M(\text{NaOH})$.

1. Рассчитаем количество моль HCl и NaOH, получим: $C_{\text{Мисх.}}(\text{HCl}) = C_{\text{Мисх.}}(\text{NaOH}) = [V(\text{HCl}) \cdot C_M(\text{HCl})]/1000 = (40 \cdot 2)/1000 = 0,08 \text{ моль}$.

2. Находим стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации в виде изменения энтальпии по известным теплотам образования по формуле: $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^\circ_{(\text{прод.})} - \sum \Delta H^\circ_{(\text{исходн.})}$. $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H^\circ \text{OH}^- = (-285,83) - (-229,94) = 55,89 \text{ кДж} \approx -55,9 \text{ кДж}$. ΔH° любой реакции нейтрализации равен 55,9 кДж/моль.

3. Рассчитаем $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ при концентрации 0,08 моль, получим: $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = \Delta H^\circ C_{\text{Мисх.}} = 55,9 \text{ кДж/моль} \cdot 0,08 = -4,472 \text{ кДж} = -4472 \text{ Дж}$.

4. Вычислим тепловой эффект реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой при изменении температуры на 13,7 К по формуле: $\Delta H^\circ T = \Delta H^\circ_{\text{х.р.}} + \Delta C_p \cdot \Delta T$, где $\Delta H^\circ T$ - тепловой эффект реакции при изменении температуры; $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ - тепловой эффект реакции при стандартных условиях; ΔC_p - изменение удельной теплоемкости веществ в реакции; ΔT - изменение температуры реакции. Тогда $\Delta H^\circ T = \Delta H^\circ_{\text{х.р.}} + \Delta C_p \cdot \Delta T = -4472 \text{ Дж} + (4,18 \cdot 13,7 \text{ К}) = -4414,734 \text{ Дж} = -4,414734 \text{ кДж} \approx -4,415 \text{ кДж}$.

Пример 16.

Определить концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} в 0,01 М растворе угольной кислоты, если рН этого раствора равен 4,18. $K_{\text{д.1}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$

Решение. 1. Найдем концентрацию ионов водорода в растворе:

$$\lg[\text{H}^+] = -4,18; [\text{H}^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2. Запишем выражение для константы диссоциации угольной кислоты по I ступени:

$$K_{\text{д.1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

3. Подставим значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, находим:

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

4. Аналогично записываем выражение для $K_{\text{д}}$ кислоты по II ступени и находим значение $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$K_{\text{д.2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-5} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Ответ: $[\text{HCO}_3^-] = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$.

Пример 17.

Найти моляльность, нормальность и молярность 15% раствора H_2SO_4 , ρ - плотность раствора равна 1,10 г/мл.

Решение:

Найдем массу серной кислоты, приходящуюся на 1000 г воды:

- 1) $m_{\text{серной кислоты}} = \omega \cdot 1000 / 85 = 176,5 \text{ г}$
- 2) Молярная масса серной кислоты равна 98 г/моль;
следовательно, моляльная концентрация кислоты (C_m) = $176,5 / 98 = 1,80 \text{ моль/кг}$.
- 3) Масса раствора серной кислоты:
 $m_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}$
- 4) Масса серной кислоты, содержащаяся в 1000 мл:
 $m_{\text{кислоты}} = 1100 \cdot 15 / 100 = 165 \text{ г}$
- 5) Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 г/моль. Следовательно, нормальная (C_N) и (C_M)- молярная концентрации равны:

$$C_N = 165 / 49 = 3,37 \text{ Н} \quad C_M = 165 / 98 = 1,68 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_M = 1,68 \text{ моль/л}$, $C_N = 3,37 \text{ Н}$, $C_m = 1,80 \text{ моль/кг}$.

Пример 18.

В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (II) в растворе.

Решение:

1. Масса полученного раствора составляет 300 г.
2. Массовую долю кристаллогидрата можно вычислить следующим образом:

300 г раствора - 100%
50 г кристаллогидрата - x %, следовательно:

$$x = 50 \cdot 100 / 300 = 16,7 \text{ \%}$$

3. Вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата.

Молярная масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна
278 г/моль, а молярная масса FeSO_4 составляет 152 г/моль.

278 г/моль – 50 г
152 г/моль – x г

Следовательно, содержание FeSO_4 в 50 г кристаллогидрата составляет 27,4 г.

Отсюда, массовая доля FeSO_4 в 300 г раствора равна:

$$\omega = 27,4 \cdot 100 / 300 = 9,1 \text{ \%}$$

Ответ: Массовая доля кристаллогидрата - 16,7 %, $\omega \text{ FeSO}_4 = 9,1 \text{ \%}$.

Пример 19.

При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найти эквивалентную массу железа E_{Fe} и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса серы равна 16,0 г/моль.

Решение:

Найдем массу серы сульфиде железа:

1. $8,8 - 5,6 = 3,2$ г серы.

Запишем формулу закона эквивалентов применительно к железу и сере:

2. $m(\text{Fe}) / m(\text{S}) = \text{Э}(\text{Fe}) / \text{Э}(\text{S})$, следовательно,

$$5,6 / 3,2 = \text{Э}(\text{Fe}) / 16,0; \quad \text{эквивалентная масса железа } \text{Э}(\text{Fe}) = 28 \text{ г/моль.}$$

3. Поскольку молярную массу металла можно вычислить по формуле:

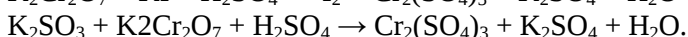
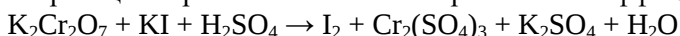
$$M(\text{Me}) = \text{Э}(\text{Me}) \cdot z(\text{Me}), \text{ где } z(\text{Me}) - \text{степень окисления металла, то, очевидно, что молярная}$$

масса железа равна 56 г/моль, и $\text{Э}(\text{Fe}) = 28$ г/моль, следовательно, в 1 моле железа содержится 2 эквивалента. Таким образом, эквивалент железа равен $\frac{1}{2}$ моля.

Ответ: $\text{Э}(\text{Fe}) = 28$ г/моль, эквивалент железа равен $\frac{1}{2}$ моля.

Задачи для самостоятельной работы

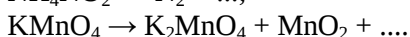
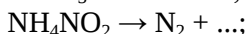
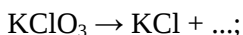
1. Зная степени окисления хрома, иода и серы в соединениях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI и H_2SO_3 , определите, какое из них, за счет атомов этих элементов, является окислителем, какое восстановителем и какое проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



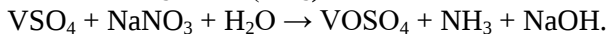
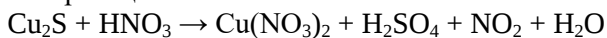
2. Почему сернистая кислота способна проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



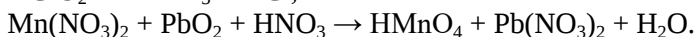
3. Какие реакции называют реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления? Напишите электронные уравнения реакций и расставьте стехиометрические коэффициенты, обозначив окислитель и восстановитель в каждой из них:



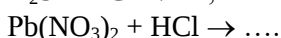
4. Какие из ионов металлов могут проявлять восстановительные свойства: Sn^{4+} , V^{2+} , Mn^{4+} , In^{3+} ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



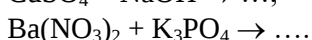
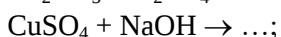
5. Какие из ионов: SO_3^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , ClO_2^- , NO_3^- , за счет атомов S, N и Cl, могут проявлять окислительные свойства? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



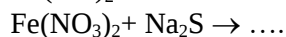
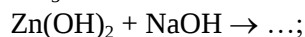
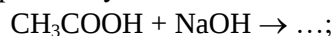
6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные (полное и краткое) уравнения реакций, протекающих в растворах при взаимодействии следующих веществ:



7. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные (полное и краткое) уравнения реакций, протекающих в растворах при взаимодействии следующих веществ:



8. В молекулярной и ионно-молекулярной форме запишите уравнения реакций, протекающих в растворах следующих веществ:



9. Почему растворы NaF и Na₂S имеют щелочную, а растворы ZnSO₄ и NH₄NO₃ кислотную реакцию? Ответ подтвердите ионно-молекулярными и молекулярными уравнениями.

10. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: FeCl₂ или FeCl₃, MgCl₂ или ZnCl₂, NaCN или CH₃COONa? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей?

11. Вычислите константу диссоциации $\text{BeOH}^+ = \text{Be}^{2+} + \text{OH}^-$ исходя из того, что pH 2·10⁻² М раствора BeCl₂ составляет 4,2.

12. Вычислить константу гидролиза ортофосфата калия. Каков pH в 2,4 М растворе Na₃PO₄? Определить степень гидролиза.

13. Вычислить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

14. Вычислить pH следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М NH₄OH; б) 0,1 М HCN; в) 0,05 н. HCOOH; г) 0,01 М CH₃COOH.

15. Какую массу раствора сульфата металла MnSO₄ с массовой долей сульфата, равной 15 % [MnSO₄], можно приготовить из 300 грамм кристаллогидрата данного металла MnSO₄·5H₂O?

16. Имеется раствор уксусной кислоты с массовой долей, равной 18 %, и плотностью 1,024 г/см³. Определите какова молярность, нормальность и моляльность данного раствора?

17. Сколько грамм раствора HNO₃ с массовой долей 32% следует добавить к раствору этого же вещества массой 600 грамм с массовой долей 80% для того, чтобы получить раствор с массовой долей, равной 64%?

Составители:

доц. О.В. Лобачева, доц. А.А. Кужаева