

**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  
2022/2023**

**ХИМИЯ**

**9 класс**

# ХИМИЯ

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.

Расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции можно с помощью метода электронного баланса. Он основан на том, что число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. При этом рекомендуется следующая последовательность действий.

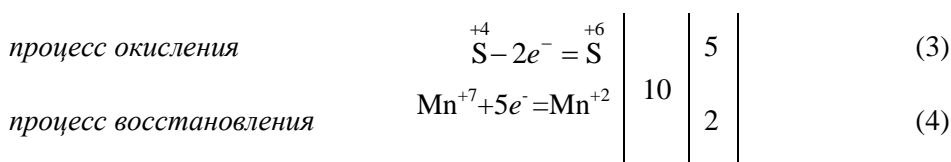
#### Решение:

1) Для заданной схемы реакции определить, какое вещество является окислителем, а какое - восстановителем. С этой целью необходимо подсчитать степени окисления атомов в реагентах и продуктах реакции. Например, в реакции, протекающей по схеме:



$\text{Na}_2\text{SO}_3$  является восстановителем за счет атома серы, степень окисления которого повышается с +4 до +6, а  $\text{KMnO}_4$  – окислителем за счет атома марганца, понижающего степень окисления с +7 до +2.

2) Составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



При составлении электронных уравнений следует вести расчет на количество атомов элемента окислителя или восстановителя, содержащихся в одной молекуле (формальной единице) вещества.

3) Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа отданных (3) и принятых (4) электронов и с его помощью рассчитать множители для обоих уравнений: НОК равно 10; множитель для уравнения (3) равен 5 ( $10 : 2 = 5$ ); множитель для уравнения (4) – 1 ( $10 : 5 = 2$ ).

4) Поставить коэффициенты в уравнении реакции к формулам окислителя, восстановителя, продуктов окисления и восстановления, перенося туда найденные множители, деленные на стехиометрические индексы при атомах-восстановителях.

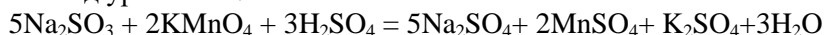
5) Подобрать остальные коэффициенты в следующем порядке:

– перед соединениями, содержащими атомы металлов;

– перед формулой вещества, создающего кислую или щелочную среду в растворе (в нашем случае перед формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходим коэффициент 3, так как на связывание образующихся в реакции ионов марганца и калия расходуется 3 молекулы кислоты).

6) Проверить правильность расстановки коэффициентов, подсчитав суммарное число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Чаще всего ограничиваются подсчетом числа атомов кислорода в исходных веществах и продуктах реакции.

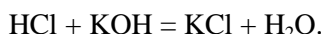
Окончательный вид уравнения:



### Пример 2.

#### Реакции, идущие с образованием малодиссоциированного соединения

1) Реакция нейтрализации, протекающая с образованием слабого электролита – воды:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



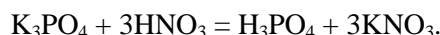
(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – соляной кислоты, гидроксида калия и хлорида калия представлены в ионной форме, формула слабого электролита – воды записана в молекулярной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:

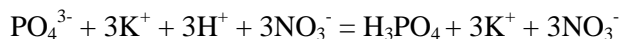


(сокращены одинаковые ионы: катионы калия и хлорид-ионы).

2) Реакции, идущие с образованием слабых кислот или оснований:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – фосфат калия, азотной кислоты и нитрата калия записаны в ионном виде, формула слабой фосфорной кислоты представлена в молекулярной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:



(сокращены одинаковые ионы: катионы калия и нитрат-анионы).

3) Реакции, сопровождающиеся образованием комплексного соединения:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – гидроксида калия и комплексной соли, гексагидроксоалюмината калия записаны в ионной форме, формула труднорастворимого гидроксида алюминия – в молекулярной).

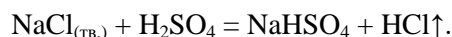
Краткое ионно-молекулярное уравнение:



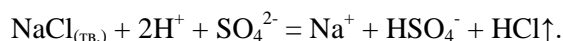
(сокращены катионы калия).

#### **Реакции, идущие с образованием новой фазы**

4) Реакции, идущие с образованием газообразного продукта

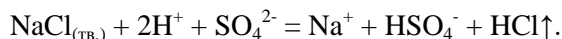


Полное ионно-молекулярное уравнение:

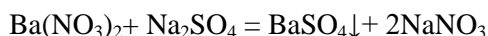


(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – серной кислоты и гидросульфата натрия представлены в ионном виде, формулы поваренной соли (тв.) и хлороводорода – в молекулярной форме).

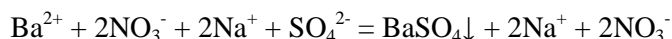
Краткое ионно-молекулярное уравнение – такое же, как и полное:



5) Реакции, идущие с образованием трудно- и малорастворимых соединений

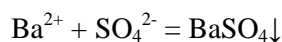


Полное ионно-молекулярное уравнение:



(здесь все участники реакции относятся к классу солей – сильных электролитов, однако, одна из них – сульфат бария – является труднорастворимым веществом, поэтому формула этой соли записана в молекулярной форме, тогда как формулы всех остальных солей – в ионной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:



(сокращены катионы натрия и нитрат-анионы).

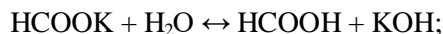
**Пример 3.**

Вычислить рН и степень гидролиза  $\beta$  0,1 моль/л раствора HCOOK.

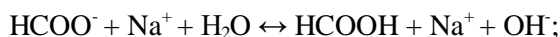
**Решение:**

Запишем уравнение гидролиза HCOOK в 3-х формах:

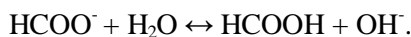
а) молекулярной



б) ионно-молекулярной



в) краткой ионно-молекулярной



$$K_{d\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}, K_{d\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

$$K_h = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_d} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

Степень гидролиза определяем по формуле:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{HCOO}^-}}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-11}}{0,1}} \cdot 100\% = 0,0024\%$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot C_{\text{HCOO}^-}} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 - 5,6 = 8,4$$

**Пример 4.**

Найти рН раствора борной кислоты с мольной долей 0,0025 ( $d_{p-p} = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).

**Решение.** 1. Пусть  $n_1 + n_2 = 1$  моль, где индекс 1 относится к растворителю (т.е. к воде), а индекс 2 – к растворенному веществу, т.е. к  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Тогда  $x_2 = n_2 = 0,0025$  моль.

Получим количество вещества воды:

$$n_1 = 1 - n_2 = 1 - 0,0025 = 0,9975 \text{ моль.}$$

Учитывая что  $M_1 = 18 \text{ г/моль}$ ,  $M_2 = 62 \text{ г/моль}$ , найдем массу  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$m_1 = n_1 M_1 = 0,9975 \cdot 18 = 17,955 \text{ г.}$$

Найдем также массу  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :

$$m_2 = n_2 M_2 = 0,0025 \cdot 62 = 0,155 \text{ г.}$$

Масса раствора будет равна:

$$m_{p-p} = m_1 + m_2 = 0,155 + 17,955 = 18,11 \text{ г.}$$

2. Так как плотность раствора равна  $1 \text{ г/см}^3$ , то его объем соответствует 18,11 мл, и молярная концентрация раствора равна:

$$C_M(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{n_2}{V_{p-p}} = \frac{0,0025}{0,01811} = 0,138 \text{ моль/л.}$$

3. Диссоциация борной кислоты по первой ступени протекает по реакции:  $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ , для которой константа диссоциации  $K_{d1} = 7,1 \cdot 10^{-10}$ . Вторая и третья ступени диссоциации борной кислоты не учитываются.

4. рН раствора борной кислоты вычисляем в соответствии с уравнением (5.3):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d1(\text{H}_3\text{BO}_3)} C_{M(\text{H}_3\text{BO}_3)}} = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-10} \cdot 0,138} = 9,9 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(9,9 \cdot 10^{-6}) = 5.$$

Ответ: pH раствора борной кислоты = 5.

**Пример 5.**

Найти молярную концентрацию раствора карбоната натрия, полученную при смешивании 600 мл 2,15% раствора ( $\rho$ (плотность раствора)=1,02 г/см<sup>3</sup>) и 200 мл 8,82% раствора ( $\rho$ (плотность раствора)=1,09 г/см<sup>3</sup>).

Кратко запишем условия задачи, обозначив параметры исходного раствора с индексом 1, добавляемого раствора с индексом 2.

**Дано:**

$$\omega_1 = 2,15 \%$$

$$\rho_1 = 1,02 \text{ г/мл}$$

$$V_{2\text{-ра}} = 200 \text{ мл}$$

$$\rho_2 = 1,09 \text{ г/мл}$$

$$\omega_2 = 8,82\%$$

**Найти:**  $C$  молярную = ?

**Решение:**

Количество вещества карбоната натрия в каждом из смешиваемых растворов соответственно:

$$1) \quad n_{1(\text{карбонат натрия})} = m_1/M_{\text{карбонат натрия}} = \omega_1 \rho_1 V_1 / 100 M_{\text{карбонат натрия}} = 2,15 \cdot 1,02 \cdot 600 / 100 \cdot 160 = 0,082 \text{ моль}$$

$$\text{т. к. } m_{1\text{-ра}} = V_1 \cdot \rho_1,$$

$$2) \quad n_{2(\text{карбонат натрия})} = m_2/M_{\text{карбонат натрия}} = \omega_2 \rho_2 V_2 / 100 M_{\text{карбонат натрия}} = 8,82 \cdot 1,09 \cdot 200 / 100 \cdot 160 = 0,12 \text{ моль}$$

Следовательно, молярная концентрация полученного раствора:

$$3) \quad C_M = (n_{1(\text{карбонат натрия})} + n_{2(\text{карбонат натрия})}) / (V_1 + V_2) = (0,082 + 0,12) / (0,6 + 0,2) = 0,25 \text{ моль/л}$$

Ответ:  $C_M$  полученного раствора = 0,25 моль/л

**Пример 6.**

При окислении 2,81 г кадмия получено 3,21 г оксида кадмия. Вычислить эквивалентную массу кадмия и определить его степень окисления.

**Решение.** 1. По массе кадмия и его оксида найдем массу кислорода:

$$m_{(\text{O})} = m_{(\text{CdO})} - m_{(\text{Cd})} = 3,21 - 2,81 = 0,4 \text{ г.}$$

2. Образование оксида кадмия можно записать в виде схемы реакции  $\text{Cd} + \text{O} \rightarrow \text{CdO}$ , для которой составим пропорцию согласно закону эквивалентов (2.15):

$$\frac{m_{(\text{Cd})}}{m_{(\text{O})}} = \frac{\mathcal{E}_{m(\text{Cd})}}{\mathcal{E}_{m(\text{O})}}; \quad \mathcal{E}_{m(\text{Cd})} = \mathcal{E}_{m(\text{O})} \frac{m_{(\text{Cd})}}{m_{(\text{O})}} = 8 \cdot \frac{2,81}{0,4} = 56,2 \text{ г/моль.}$$

3. Сравнивая численные значения эквивалентной и молярной масс кадмия, находим:

$$\frac{M_{(\text{Cd})}}{\mathcal{E}_{m(\text{Cd})}} = \frac{112,4}{56,2} = 2.$$

Следовательно, степень окисления кадмия равна двум.

Ответ: Эквивалентная масса Cd = 56,2 г/моль, его степень окисления = 2

**Пример 7.**

Относительное понижение парциального давления пара над раствором тростникового сахара ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) в воде составляет 2%. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре 47 °С. Плотность раствора – 1,15 г/см<sup>3</sup>. Определить изменение температуры плавления и кристаллизации, если  $K_{зб} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ ,  $K_{кр} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ ,  $\Delta_{\text{кип}} H_{H_2O} = 40 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{пл}} H_{H_2O} = 6 \text{ кДж/моль}$ ,  $V_1^0 = 18,16 \text{ мл}$ .

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

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

Вычислим осмотическое давление по формуле ( $\pi = C_m R T 10^3$ ):

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

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

### Пример 8.

Найти рН раствора гидроксида аммония, концентрацией 0,5 моль/л;  $K_{d(NH_4OH)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение:** Диссоциация гидроксида аммония протекает по реакции:



В растворе присутствуют ОН-группы, следовательно вычисляем [ОН<sup>-</sup>] по уравнению:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{d(NH_4OH)} C_{M(NH_4OH)}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 2,99 \cdot 10^{-3}.$$

Далее вычисляем рН:

$$pH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg(2,99 \cdot 10^{-3}) = 11,32.$$

### 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  $\omega$ . Пусть всего имеется 100 г вещества; тогда

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

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

По разности найдём массу кислорода:

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

Далее рассчитаем количество молей данных элементов:

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

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

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



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:

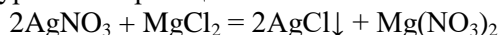
$n(\text{K}):n(\text{S}):n(\text{O}) = 2:2:5$ .

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  $\text{MgCl}_2$  следует взять  $0,03151 \cdot 2 = 0,06302$  моль  $\text{AgNO}_3$ . Поскольку реально взятое количество  $\text{AgNO}_3$  меньше (0,05886 моль), можно сделать вывод, что хлорид магния взят в избытке, а нитрат серебра – в недостатке, т. е. по окончанию 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  $\text{AgNO}_3$  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

$$\text{Э(Ме)} = 68,6 \text{ г/экв.}$$

Молярную массу металла можно вычислить по формуле:

$$M(\text{Ме}) = \text{Э(Ме)} \cdot z(\text{Ме}),$$

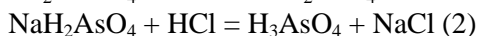
где  $z(\text{Ме})$  – степень окисления металла. Поскольку, однако, она изначально неизвестна, следует использовать метод подбора: сначала предположить, что  $z = 1$  и рассчитать молярную массу по вышеуказанной формуле. Если найденная молярная масса не совпадает с молярной массой ни одного металла,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

В случае  $z = 1$   $M(\text{Ме}) = 68,6$  г/моль, что не совпадает с молярной массой ни одного металла Периодической системы. В случае  $z = 2$   $M(\text{Ме}) = 137,2$  г/моль, что практически совпадает с молярной массой бария (137,3 г/моль). Наконец, при  $z = 3$   $M(\text{Ме}) = 205,8$  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  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{HCl}$ .

**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  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  взят в недостатке, то всё количество его прореагирует с  $\text{HCl}$  согласно уравнению (1), и после протекания реакции (1) в растворе останется  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  и  $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{HCl}$ . Аналогично после реакции (2) в растворе будут находиться  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  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:

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

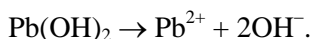
$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,023 \text{ моль/л.}$$

### 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

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

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

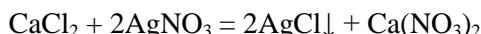
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7,35.$$

### Пример 14.

Какой объем 10%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho = 1,084$  г/см<sup>3</sup>) требуется для полного осаждения хлорида серебра из 60 мл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$ ? (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:

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

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, объём 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:  $C_M \text{ исх.}(\text{HCl}) = C_M \text{ исх.}(\text{NaOH}) = [V(\text{HCl}) \cdot C_M(\text{HCl})]/1000 = (40 \cdot 2)/1000 = 0,08 \text{ моль.}$

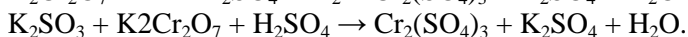
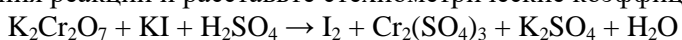
2. Находим стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации в виде изменения энтальпии по известным теплотам образования по формуле:  $\Delta H^\circ_{\text{р.}} = \sum \Delta H^\circ(\text{прод.}) - \sum \Delta H^\circ(\text{исходн.})$ .  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}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

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

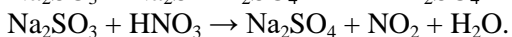
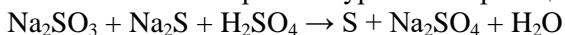
4. Вычислим тепловой эффект реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой при изменении температуры на 13,7 К по формуле:  $\Delta H^\circ T = \Delta H^\circ_{\text{р.}} + \Delta c_p \Delta t$ , где  $\Delta H^\circ T$  - тепловой эффект реакции при изменении температуры;  $\Delta H^\circ_{\text{р.}}$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

**Задачи для самостоятельной работы**

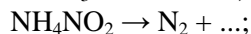
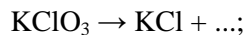
1. Зная степени окисления хрома, иода и серы в соединениях  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , KI и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , определите, какое из них, за счет атомов этих элементов, является окислителем, какое восстановителем и какое проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



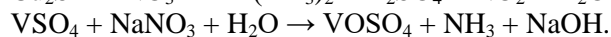
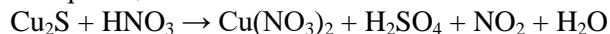
2. Почему сернистая кислота способна проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



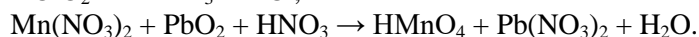
3. Какие реакции называют реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления? Напишите электронные уравнения реакций и расставьте стехиометрические коэффициенты, обозначив окислитель и восстановитель в каждой из них:



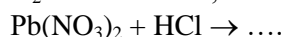
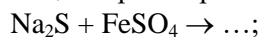
4. Какие из ионов металлов могут проявлять восстановительные свойства:  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



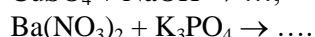
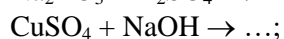
5. Какие из ионов:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , за счет атомов S, N и Cl, могут проявлять окислительные свойства? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



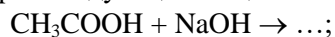
6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные (полное и краткое) уравнения реакций, протекающих в растворах при взаимодействии следующих веществ:



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  $\text{Na}_2\text{S}$  имеют щелочную, а растворы  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  кислую реакцию? Ответ подтвердите ионно-молекулярными и молекулярными уравнениями.

10. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу:  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{ZnCl}_2$ , NaCN или  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ? 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  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{BeCl}_2$  составляет 4,2.

12. Вычислить константу гидролиза ортофосфата калия. Каков pH в 2,4 М растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ? 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  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; б) 0,1 М HCN; в) 0,05 н. HCOOH; г) 0,01 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

15. Какую массу раствора сульфата металла  $\text{MnSO}_4$  с массовой долей сульфата, равной 15 % [ $\text{MnSO}_4$ ], можно приготовить из 300 грамм кристаллогидрата данного металла  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?

16. Имеется раствор уксусной кислоты с массовой долей, равной 18 %, и плотностью 1,024 г/см<sup>3</sup>. Определите какова молярность, нормальность и моляльность данного раствора?

17. Сколько грамм раствора  $\text{HNO}_3$  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. Л.В. Григорьева