

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1.

Как и простые соли, соли комплексные построены из катионов и анионов, однако один из ионов, называемый комплексным, имеет несколько необычное строение. Комплексный ион представляют собой состоящим из одноатомного катиона (его называют центральным атомом) и связанных с ним частиц (лигандов), которые его окружают. Число таких частиц, называемое координационным числом, больше 2. При записи формулы такого соединения комплексный ион заключают в квадратные скобки, а все, что находится за скобками, называют внешней сферой. Например, в тетрагидроксоцинкате калия, $K_2[Zn(OH)_4]$, центральный атом – Zn^{2+} , лиганды – OH^- , а K^+ – внешнесферный противоион.

Комплексная соль, о которой пойдет речь в этой задаче, построена из трех сортов одноатомных частиц (центральный атом, лиганды, внешнесферные противоионы), причем все эти частицы имеют одинаковую электронную конфигурацию. Центральный атом в комплексном ионе – это катион наиболее распространенного на нашей планете металла, который по важности для народного хозяйства уступает лишь железу. Содержание этого металла в комплексной соли составляет 12.86% (масс.). Сам металл в больших масштабах получают из его минерала боксита, который растворяют в расплаве криолита, а затем проводят электролиз расплава при $t \sim 950^\circ C$.

1. О каком металле идет речь? Благодаря каким свойствам, кроме распространенности, он получил такое широкое применение?
2. Приведите полную электронную конфигурацию частиц, из которых построена вышеописанная комплексная соль и рассчитайте ее полный состав. Ответ обоснуйте.
3. Найдите массовые доли остальных элементов в этой соли.
4. Эта соль встречается в природе в виде минерала. Вспомните его название, а также дайте название этой соли по систематической номенклатуре.
5. Напишите суммарное уравнение реакции электролиза, проводимой в промышленности. Почему, несмотря на распространенность и доступность сырья, металл остается относительно дорогим?
6. Приведите еще два примера комплексных солей, состоящих из одноатомных частиц с одинаковой электронной конфигурацией (эти конфигурации должны отличаться друг от друга и от конфигурации частиц в соли, приведенной в условии задачи). Назовите эти соли.

Решение (авторы – Задесенец А.В., Емельянов В.А.).

1. Самым распространенным металлом на Земле (да еще и входящим в состав боксита) является алюминий. Его важнейшее народнохозяйственное значение связано с такими свойствами, как легкость, пластичность, высокая электро- и теплопроводность, коррозионная устойчивость (оксидная пленка).
2. Ионы Al^{3+} имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$. Такая же конфигурация у частиц Mg^{2+} , Na^+ , Ne , F^- , O^{2-} , N^{3-} и т.д. Исходя из содержания алюминия в комплексе, легко посчитать его молярную массу: $27,0/0,1286 = 210$ г/моль, из которых $210-27=183$ приходится на лиганды и внешнесферные ионы. В случае, если лигандом является кислород, то соль получается не комплексная, поэтому выбор ограничивается фтором и азотом. Катионами могут быть Mg^{2+} и Na^+ , поскольку других катионов с такой электронной конфигурацией в природе нет. Если комплекс содержит n лигандов N^{3-} , то для компенсации заряда в состав соли должны входить $(3n-3)/2$ катионов магния или $3n-3$ катионов натрия, если n ионов F^- , то $(n-3)/2$ катионов магния или $n-3$ катионов натрия. Осталось решить 4 уравнения:

$$24(3n-3)/2 + 14n = 183, n = 4,38;$$

$$23(3n-3) + 14n = 183, n = 3,04;$$

$$24(n-3)/2 + 19n = 183, n = 7,06;$$

$$23(n-3) + 19n = 183, n = 6,000.$$

Поскольку для содержания алюминия даны 4 значащих цифры, число n мы тоже считаем с высокой точностью. Единственное целое число в пределах этой точности (к тому же одно из самых распространенных координационных чисел) получилось в последнем случае, следовательно, состав комплексной соли $Na_3[AlF_6]$.

3. Это тот самый криолит, который упоминался в условии задачи. Номенклатурное название – гексафтороалюминат натрия.
4. $\omega_F = 6 \cdot 19/210 = 54.28\%$, $\omega_{Na} = 3 \cdot 23/210 = 32.86\%$.
5. $Al_2O_3 \xrightarrow{t, \text{электролиз}} 2Al + \frac{3}{2}O_2$. Производство алюминия – очень энергоемкий процесс, во многом это связано с высокой активностью чистого (не покрытого оксидной пленкой) алюминия и химической стойкостью Al_2O_3 .
6. Электронные конфигурации анионных лигандов, очевидно, будут соответствовать конфигурации ближайшего инертного газа, поэтому центральными атомами могут служить только элементы начала периода (кроме I и II групп) в высшей степени окисления. Во втором периоде это только бор (на 2 уровне нет d-подуровня), а в

четвертом, например, титан: $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – тетрагидридоборат лития; $\text{K}_2[\text{TiCl}_6]$ – гексахлоротитанат калия.

Система оценивания.

1. Алюминий – 1 б, свойства: за каждое по 0,25, но не более 1 б, всего 2 б.
2. Конфигурация 1 б, расчет формулы 2 б (формула без рассмотрения вариантов, подтвержденная процентами 1 б), всего 3 б.
3. Названия $2 \cdot 0,5 = 1$ б.
4. Содержание фтора и натрия $2 \cdot 0,5 = 1$ б.
5. Уравнение 0,5 б, энергоёмкость и ее обоснование 0,5 б, всего 1 б.
6. Формулы с названиями $2 \cdot 0,5 + 2 \cdot 0,5 = 2$ б.

Итого 10 баллов.

Задача 11-2

Некоторый хлорид подвергли химическому анализу. Исходя из навески его массой 0,1514 г приготовили раствор объёмом 250 мл. На титрование 50 мл этого раствора по Фольгарду пошло 20,15 мл 0,012М раствора нитрата серебра.

Затем 1 г исходной соли нагревали в чашке при $180^\circ\text{--}220^\circ\text{C}$ до прекращения выделения газообразных продуктов. Твёрдый остаток массой 0,5184 г растворили в воде, объём раствора довели до 1 л, на титрование 20 мл полученного раствора пошло 13,33 мл раствора нитрата серебра. Часть бесцветных кристаллов, образовавшихся при прокаливании на краях чашки, массой 0,1068 г растворили в воде в колбе объёмом 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора пошло 8,33 мл раствора нитрата серебра.

1. Установите состав и название исходной соли. Ответ подтвердите расчетами.
2. Приведите уравнение электролитической диссоциации этой соли.
3. Приведите уравнение термического разложения исходного соединения, с учетом того, что газообразные продукты термоллиза не обладают окислительным действием.
4. Какова среда раствора, полученного при поглощении газообразных продуктов термоллиза водой?
5. Какова окраска исходной соли и твердого остатка после её прокаливании?
6. Каков цвет водного раствора твердого остатка? Какие ионы придают раствору эту окраску?

Решение (автор Медведев Ю.Н.)

1. Расчет массы хлора в исходной соли по результатам титрования:

$$m(\text{Cl}) = 0,012 \cdot 0,02015 \cdot \frac{250}{50} \cdot 35,45 = 0,04286 \text{ г}$$

Если всё остальное ($0,1514 - 0,04286 = 0,10854$ г) приходится на металл, то по закону эквивалентов можно попытаться найти молярную массу эквивалента этого металла:

$$\frac{0,10854}{\text{Э}} = \frac{0,04286}{35,45}, \quad \text{Э} = 89,8 - \text{металла с таким эквивалентом нет (Ta}^{2+} - \text{странно)}.$$

Из результатов двух других титрований найдем, что два получившихся хлорида – хлориды кобальта и аммония.

Расчет массы хлора в возгоне:

$$m(\text{Cl}) = 0,012 \cdot 0,00833 \cdot \frac{500}{25} \cdot 35,45 = 0,07083 \text{ г}$$

По закону эквивалентов найдем молярную массу эквивалента катиона:

$$\frac{0,03597}{\text{Э}} = \frac{0,07083}{35,45}, \quad \text{Э} = 18,0 - \text{катион аммония.}$$

Следовательно, возгон – это хлорид аммония NH_4Cl .

Расчет массы хлора в твердом остатке:

$$m(\text{Cl}) = 0,012 \cdot 0,01333 \cdot \frac{1000}{20} \cdot 35,45 = 0,2835 \text{ г}$$

По закону эквивалентов найдем молярную массу эквивалента катиона:

$$\frac{0,2349}{\text{Э}} = \frac{0,2835}{35,45}, \quad \text{Э} = 29,37 \text{ г/моль} - \text{что отвечает или Co}^{2+} \text{ или Ni}^{2+}.$$

Одновременное образование хлорида аммония и других газообразных продуктов наводят на мысль, что исходное соединение – комплексный хлорид. Комплексные хлориды более характерны для кобальта. Сделаем предположение, что твердый остаток после прокаливании – это хлорид кобальта CoCl_2 .

Молярная масса исходного комплексного хлорида составит:

$$M = A(\text{Co})/w(\text{Co}) = 58,93/0,2348 = 250,9 \text{ г/моль},$$

что отвечает составу $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Координационная формула $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ подтверждается результатами первого титрования. Действительно, если эквивалентная масса катиона была найдена нами равной 89,8 г/моль, то для двухзарядного катиона молярная масса должна быть $2 \cdot 89,8 = 179,6$ г/моль, а для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ молярная масса равна 179,54 г/моль.

2. Диссоциация: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ (титруются только внешнесферные хлорид-ионы). Название соединения – хлорид пентаамминхлоридкобальта (II)?



4. Щелочная.

5. Красная окраска $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, синяя окраска CoCl_2 .

6. Розовый цвет раствора за счет акваионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Система оценивания.

- 1) Расчет содержания хлора по 1 титрованию –1 (балл)
- 2) Расчет содержания хлора по 2 титрованию и определение формулы CoCl_2 –0.5+0.5=1 (балл)
- 3) Расчет содержания хлора по 3 титрованию и определение формулы NH_4Cl –0.5+0.5=1 (балл)
- 4) Определение формулы соли $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, и, в соответствии, с результатами 1 титрования

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 0.5+0.5=1 (балл)

- 5) Название -1 (балл)
2. Электролитическая диссоциация - 1 (балл)
3. Уравнение термического разложения -1 (балл)
4. Среда в растворе -1 (балл)
5. Окраска исходной соли и твердого остатка - 0.5+0.5=1 (балл)
6. Цвет и ответственные за него ионы -0.5+0.5=1 (балл)

Итого 10 баллов.

Задача 11-3

При количественном определении персульфатов щелочных и щелочноземельных металлов исследуемый раствор кипятят в течение 20-30 минут в присутствии нитрата серебра. По остывании раствор титруют едкой щелочью до изменения окраски добавленного индикатора. Описанный метод неприменим, однако, для анализа персульфата аммония – в этом случае предложено предварительно производить реакцию с перекисью водорода.

В одной из лабораторий анализировали состав некоторого персульфата. Для этого поступали как указано выше. Массы исходных навесок и объёмы 0,0925М раствора щелочи, пошедшей на титрование, приведены ниже:

m(навески), г	0,1505	0,2037	0,1872	0,1901
V(OH ⁻), мл	9,90	12,05	11,03	11,27

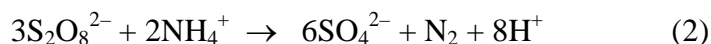
1. Приведите уравнение реакции, происходящей при кипячении раствора, содержащего персульфат-ионы.
2. Какова роль добавляемого нитрата серебра?
3. Почему описанный метод неприменим для анализа персульфата аммония (уравнение реакции)?
4. Какова роль добавляемой перекиси водорода (уравнение реакции).
5. Напишите уравнения реакций, используемых в анализе персульфата
6. Установите формулу исследованного в лаборатории персульфата и приведите уравнение реакции, происходящей при кипячении его водного раствора.

Решение (автор Медведев Ю.Н.).

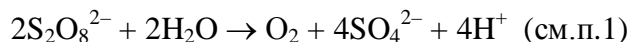


2. Катализатор.

3. Из-за частичного протекания побочной реакции:



5. Реакции, лежащие в основе анализа персульфата:



6. В соответствии с этими уравнениями

$$n(OH^-) = n(H^+)$$

$$n(\text{соли}) = 0,5n(H^+) = 0,5n(OH^-) = 0,5 \cdot C \cdot V / 1000$$

$$M(\text{соли}) = \frac{m(\text{соли})}{n(\text{соли})} = \frac{m(\text{соли}) \cdot 2000}{V \cdot C}$$

Тогда молярная масса соли будет равна:

m(навески), г	0,1505	0,2037	0,1872	0,1901
V(OH ⁻), мл	9,90	12,05	11,03	11,27
M(соли)	328,7	365,5	367,0	364,7

Очевидно, первый результат следует признать ошибочным и отбросить, а остальные три усреднить: $M(\text{соли}) = 365,7$ г/моль.

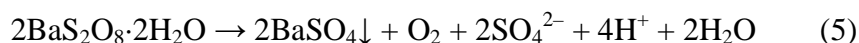
Исходя из общей формулы персульфатов щелочных и щелочноземельных металлов $M_nS_2O_8 \cdot mH_2O$ (где $n = 1$ или 2 , $m \geq 0$), составим выражение для расчета атомной массы металла M :

$$nA + 192,13 + 18m = 365,7$$

$$A = \frac{173,57 - 18m}{n}$$

Разумный вариант ответа: $n = 1$, $m = 2$, $A = 137,6$ – барий. Соль $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$.

Уравнение реакции при кипячении:



Система оценивания

Уравнения	1	2 балла
	2	0,5 балла
	3	1 балл
	4	1 балл
	5	1 балла
Роль серебра		0,5 балла
Установление молярной массы персульфата		2 балла
Установление формулы		2 балла

Итого 10 баллов

Задача 11-4.

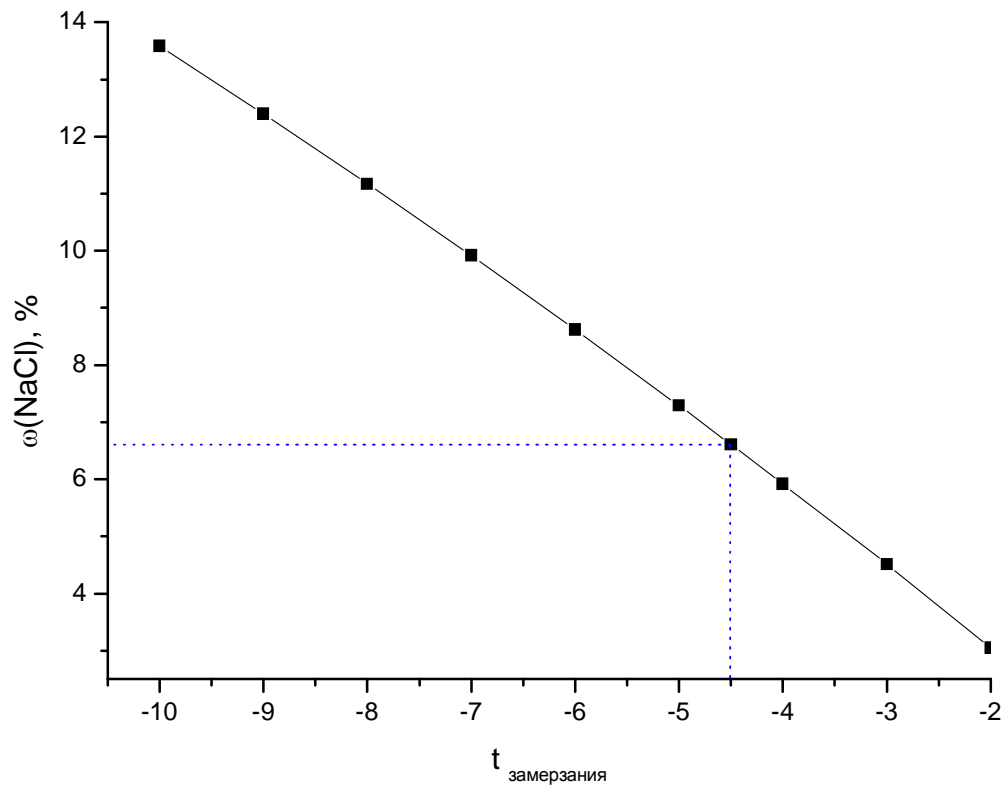
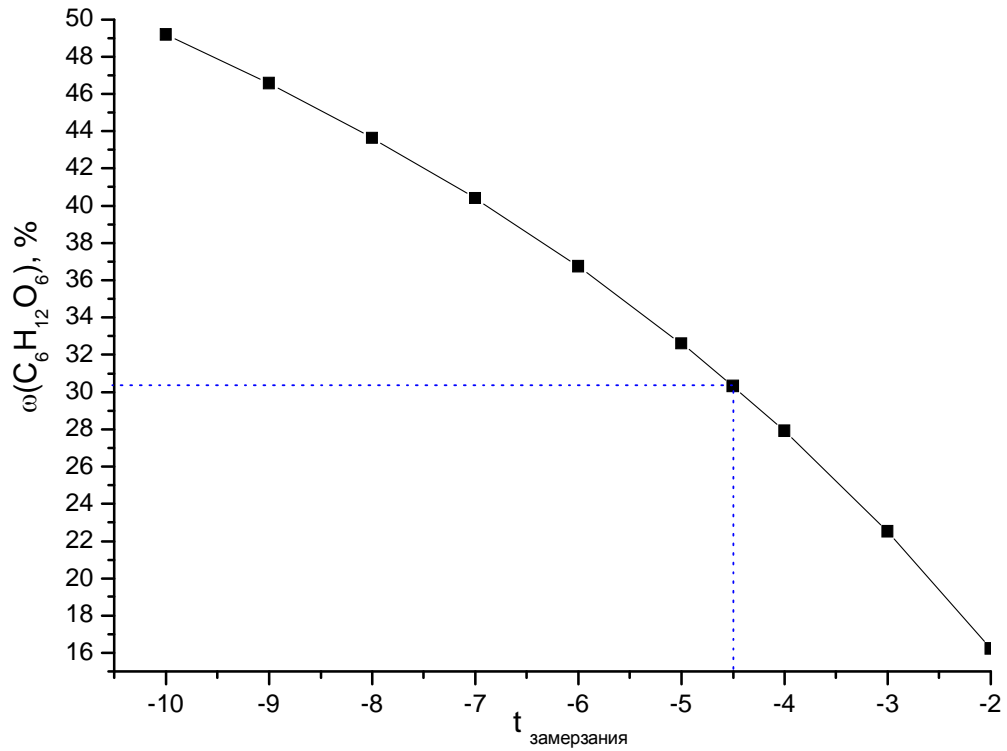
Ниже приведены температуры замерзания растворов глюкозы и хлорида натрия в допущении, что эти растворы идеальные.

$t_{\text{замерзания}}, ^\circ\text{C}$	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
$\omega(\text{NaCl}), \%$	3,0	4,5	5,9	7,3	8,6	9,9	11,2	12,4	13,6
$\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6), \%$	16,2	22,5	27,9	32,6	36,7	40,4	43,6	46,6	49,2

1. Постройте графики зависимости температур замерзания растворов от массовой доли растворенного вещества. Являются ли эти зависимости линейными?
2. Как видно из приведенных данных, при увеличении массы растворенного вещества, температура замерзания уменьшается. На этом основано действие многих антигололёдных реагентов. Оцените массы хлорида натрия и глюкозы, необходимые для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^\circ\text{C}$.
3. При температуре $-4,5^\circ\text{C}$ замерзает 8,3%-ый раствор KCl. Сколько моль хлорида калия требуется, чтобы температура плавления 1 кг льда составила $-4,5^\circ\text{C}$?
4. Почему глюкозы требуется больше, чем хлорида натрия для плавления одинаковой массы льда при одной и той же температуре?

Решение (автор Тюльков И.А.)

1-2.



При хорошо подобранном масштабе видно, что эти зависимости не являются линейными.

Согласно графикам при $t^{\circ} = -4,5^{\circ}C$ замерзают растворы с $\omega(NaCl) \approx 6,6\%$ и $\omega(C_6H_{12}O_6) \approx 30,1\%$. Если пренебречь плотностью льда, то для приготовления растворов с соответствующими массовыми процентами требуется:

$$\frac{m(NaCl)}{1000 + m(NaCl)} = 0,066,$$
$$m(NaCl) = \frac{0,066 \cdot 1000}{0,934} \approx 71(z)$$

$$\frac{m(C_6H_{12}O_6)}{1000 + m(C_6H_{12}O_6)} = 0,3,$$
$$m(C_6H_{12}O_6) = \frac{0,301 \cdot 1000}{0,699} \approx 431(z)$$

Таким образом, для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^{\circ}C$ требуется 71 г NaCl и 431 г $C_6H_{12}O_6$.

3. Рассчитаем массу KCl, получающегося при плавлении 1 кг льда при заданной температуре:

$$\frac{m(KCl)}{1000 + m(KCl)} = 0,083,$$
$$m(KCl) = \frac{0,083 \cdot 1000}{0,917} \approx 90,5(z)$$
$$n(KCl) = \frac{90,5}{74,5} = 1,2(\text{моль})$$

4. По сути, вопрос 3 дает подсказку для ответа на этот вопрос. Если рассчитать количество вещества NaCl и $C_6H_{12}O_6$, получается 1,2 моль и 2,4 моль соответственно. Заслуживает внимания, что для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^{\circ}C$ требуется по 1,2 моль NaCl и KCl и в 2 раза больше моль $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза не является электролитом, а при диссоциации 1 моль хлоридов получается по 2 моль соответствующих ионов. Можно сделать вывод, что для плавления 1 кг льда при одной и той же температуре требуется одинаковое число моль частиц вещества (молекул или ионов).

Система оценивания		
Построение графиков	2x1	2 балла
Обсуждение вида графиков	2x0,5	1 балл
Определение массы хлорида натрия и глюкозы	2x1,5	3 балла
Определение количества хлорида калия		2 балла
Обоснование различного количества хлоридов и глюкозы		2 балла
итого		10 баллов

Задача 11-5

Органическое соединение **A** массой 1,42 г при 250⁰С и 1 атм занимает объем 644,8 мл. Водный раствор того же количества **A** реагирует с цинком с образованием 168,3 мл водорода (при н.у.). По данным элементного анализа соединение **A** содержит 25,41% С, 3,198% Н, 33,85% О по массе.

1. Определите молярную массу **A**
2. Установите состав соединения **A**
3. Изобразите простейшую формулу. **A**
4. Изобразите истинную формулу. **A**
5. К какому классу органических соединений относится **A**? Изобразите его структурную формулу.
6. Подтвердите расчетами принадлежность **A** к определенному классу.
7. Установлено, что при 200⁰С молярная масса **A** равна 170 г/моль. Объясните этот факт и подтвердите Ваше объяснение расчетами.

Решение (автор Решетова М.Д.)

1. Определим молярную массу вещества **A**, исходя из уравнения Менделеева-

Клайперона: $PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$, если использовать $R = 8,31$,

$$M = \frac{1,42 \cdot 8,314 \cdot 523}{101,325 \cdot 0,6448} = 94,5 \text{ г/моль}$$

или, если $R = 1 \cdot 22,4 / 273 = 0,082$ атм·л/К, $M = \frac{1,42 \cdot 0,082 \cdot 523}{1 \cdot 0,66448} = 94,5 \text{ г/моль}$

2. Вещество **A** содержит углерод, водород, кислород и еще какой-то элемент или какие-то элементы (суммарный % углерода, водорода и кислорода < 100).

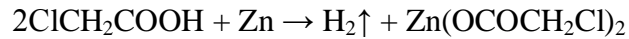
3. Определим соотношение углерода, водорода и кислорода в веществе **A**. $C : H : O = 25,41/12 : 3,198/1 : 33,847/16 = 2:3:2$, т.е. простейшая формула вещества **A** $C_2H_3O_2X_n$. На долю С, Н и О приходится 62,455%, тогда на долю X_n приходится 37,545% или $37,545 \cdot 94,5 / 100 = 35,5$ г. Эта величина соответствует молярной массе атома хлора, т.е. в первом приближении простейшая формула вещества может быть $C_2H_3O_2Cl$.

4. Молярная масса $C_2H_3O_2Cl$ равна 94,5 г/моль, что совпадает с молярной массой вещества **A**. Таким образом, истинная формула **A** совпадает с простейшей формулой.

5. При реакции с цинком вещество **A** выделяет водород, что характерно для реакции кислот. Для соединения $C_2H_3O_2Cl$ такой кислотой может быть хлоруксусная

кислота: $Cl-CH_2-COOH$

6. Подтвердим наш вывод расчетами.



Согласно этому уравнению 1,42 г (0,015 моль) хлоруксусной кислоты образуют при нормальных условиях $0,015 \cdot 22,4/2 = 0,1683$ л = 168,3 мл водорода, что соответствует условию задачи. Следовательно, формула вещества А установлена правильно.

7. Увеличение массы А при понижении температуры объясняется частичной димеризацией хлоруксусной кислоты. Причем чем ближе температура к температуре кипения ClCH_2COOH , тем больше доля димера. Рассчитаем долю димера при 170°C . Пусть она равна x . Тогда:

$$M_{\text{cp}} = \frac{x \cdot 2 \cdot 94,5 + (1 - x)94,4}{1} = 170, \text{ отсюда } x = 0,8. \text{ Значит при } 170^\circ\text{C} \text{ вещество А}$$

состоит из смеси мономера и димера хлоруксусной кислоты в соотношении 1:4.

Система оценок

Определение молярной массы А	1 балл
Состав А	1 балл
Расчет простейшей формулы А	2 балла
Истинная формула А	1 балл
Установление структурной формулы А,	1 балл
Расчеты, подтверждающие структурную формулу А	1 балл
За указание на смесь мономера и димера	1 балл
Математическое доказательство того, что при определенном соотношении мономера и димера M_{cp} может быть равна 170 г/моль	3 балла

Итого 10 баллов