

Готовим учащихся к экзаменам в вузы

Трудная задача? Начнем по порядку...

А. А. Зайцев, И. А. Тюльков

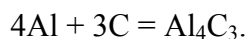
МГУ им. М. В. Ломоносова

Рассмотрим несколько задач, при решении которых необходимо знание различных свойств металлов.

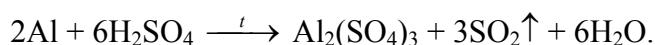
Задача 1. *Напишите уравнения реакций, которые будут протекать при взаимодействии алюминия с: а) углеродом; б) концентрированной серной кислотой при нагревании; в) водным раствором щелочи; г) разбавленной азотной кислотой.* (МГУ, химический факультет, 1999.)

Решение

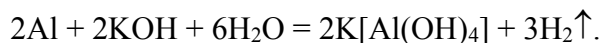
а) Алюминий — активный металл, при сплавлении с углеродом дает карбид (метанид):



б) Вследствие достаточно высокой реакционной способности алюминий на воздухе покрывается тончайшей оксидной пленкой, которая предохраняет металл от воздействия агрессивной среды. Это явление называется *пассивацией*. Концентрированные растворы серной (и азотной) кислоты также пассивируют алюминий. Оксидную пленку можно снять нагреванием, после чего алюминий будет взаимодействовать с кислотой:

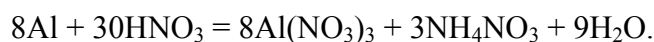


в) Алюминий реагирует с растворами не только кислот, но и щелочей:



В комплексных соединениях для алюминия характерны координационные числа 4 и 6. Не будет ошибкой, если формула продукта растворения алюминия в щелочи будет записана как $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

г) Так как алюминий активный металл, то восстановление нитрат-иона из разбавленной азотной кислоты проходит до аммиака, при достаточном количестве азотной кислоты — до солей аммония (с очень разбавленной — менее 5 % — азотной кислотой алюминий не реагирует):



Задача 2. *Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно разделить следующие смеси с выделением их компонентов в индивидуальном виде:*

а) *серебро и золото* (МГУ, Факультет Фундаментальной Медицины, 1999);

б) *железо и медь* (МГУ, факультет почвоведения, 1999).

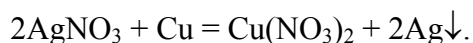
Решение

а) Для разделения смеси серебра и золота нужно воспользоваться таким реагентом, который переведет в раствор только один металл. Для растворения золота необходим очень сильный окислитель (например, «царская водка») или реагент, связывающий ионы золота в прочный ком-

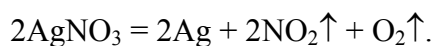
плексный ион (например, кислород в растворах цианидов щелочных металлов). Проще перевести в раствор серебро, которое в отличие от золота окисляется концентрированной азотной кислотой:



Из полученного раствора серебро можно осадить на пластинку из более активного металла, например меди:

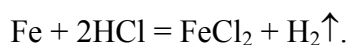


Возможен другой путь: раствор выпарить, а остаток прокалить:



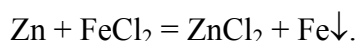
б) В электрохимическом ряду напряжений металлов медь находится после водорода, поэтому она не реагирует с разбавленной соляной кислотой¹.

Подействуем на смесь металлов разбавленной соляной кислотой, медь останется без изменения, а железо растворится:



Обратите внимание, в соляной кислоте (а также в других галогеноводородных кислотах) железо не окисляется до степени окисления +3, так как протон не достаточно сильный окислитель.

Из полученного раствора железо можно выделить осаждением на более активном металле:



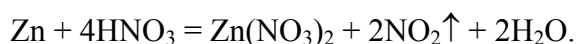
Другой вариант разделения исходной смеси базируется на пассивации железа концентрированными растворами серной или азотной кислот.

Задача 3. Как из смеси цинка и алюминия приготовить чистые оксиды Al_2O_3 и ZnO ? Запишите уравнения соответствующих реакций. (МГУ, факультет почвоведения, 1997.)

Решение

Цинк и алюминий — активные металлы, но алюминий в отличие от цинка пассивируется холодными сильно концентрированными (практически безводными) растворами серной и азотной кислот. Рассмотрим вариант решения задачи, основанный на этом факте.

Цинк реагирует с концентрированной азотной кислотой:



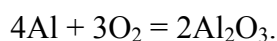
Выпарим воду из раствора и прокалим нитрат цинка:



Таким образом можно получить чистый оксид цинка.

Алюминий, не прореагировавший с азотной кислотой, прокалим на воздухе. В результате также образуется чистое вещество:

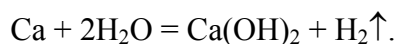
¹ В концентрированной соляной кислоте в присутствии кислорода воздуха возможен следующий процесс: $2\text{Cu} + 8\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$.



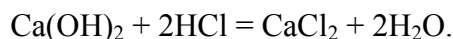
Задача 4. *Имеется смесь алюминия, кальция и серебра. Как химическим путем выделить каждый из металлов в индивидуальном виде?* (МГУ, факультет почвоведения, 1994.)

Решение

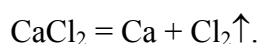
Кальций — щелочноземельный металл, он реагирует с водой:



Отделяем алюминий и серебро, которые не растворяются в воде. К фильтрату добавляем соляную кислоту:



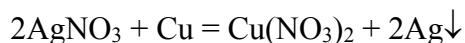
Раствор выпариваем, расплав хлорида кальция подвергаем электролизу:



На смесь серебра и алюминия действуем концентрированной азотной кислотой. Алюминий пассивируется, а серебро растворяется:



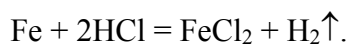
Из полученного раствора серебро можно выделить осаждением на пластинке из более активного металла, например, меди:



Задача 5. *При действии на сплав железа с медью избытка соляной кислоты выделилось 224 мл (н. у.) газа. Вычислите массу сплава, если известно, что железа в нем содержалось 20 % по массе.* (Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. Т.1, 2. М.: 1 Федеративная Книготорговая Компания, 1998.)

Решение

С соляной кислотой взаимодействует только железо:



По уравнению реакции

$$n(\text{Fe}) = n(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m};$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{0,224}{22,4} = 0,01 \text{ (моль)}.$$

Масса железа:

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe});$$

$$m(\text{Fe}) = 0,01 \cdot 56 = 0,56 \text{ (г)}.$$

Масса сплава составляет 100 %, а 0,56 г железа — 20 % (0,2). Составив пропорцию, определим:

$$m(\text{сплава}) = \frac{m(\text{Fe})}{w(\text{Fe})};$$

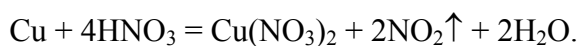
$$m(\text{сплава}) = \frac{0,56}{0,2} = 2,8 \text{ (г)}.$$

Ответ: масса сплава 2,8 г.

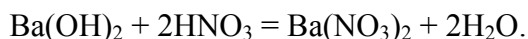
Задача 6. Образец сплава серебра с медью массой 2,36 г обработан 14,2 мл азотной кислоты (массовая доля кислоты 90 %, плотность 1,48). После разбавления водой на нейтрализацию избытка кислоты израсходовано 40 мл раствора гидроксида бария с концентрацией 2,5 моль/л. Вычислите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (н. у.), выделившегося при реакции. (МГУ, подготовительное отделение, 1990.)

Решение

При взаимодействии сплава с концентрированной азотной кислотой оба металла растворяются. Медь и серебро — неактивные металлы, азотная кислота концентрированная, следовательно, нитрат-ион восстановится до диоксида азота, а металлы окислятся до высших степеней окисления:



Избыток азотной кислоты нейтрализуют гидроксидом бария:



Определим количество вещества гидроксида бария:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = V_p(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot c(\text{Ba}(\text{OH})_2);$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,040 \cdot 2,5 = 0,10 \text{ (моль)}.$$

Количество вещества непрореагировавшей с металлами азотной кислоты в два раза больше:

$$n(\text{HNO}_3) = 2n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,20 \text{ моль}.$$

Исходное количество вещества азотной кислоты составляет:

$$n_0(\text{HNO}_3) = \frac{V(p - pa)\rho(p - pa)w(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)};$$

$$n_0(\text{HNO}_3) = \frac{14,2 \cdot 1,48 \cdot 0,9}{63} = 0,30 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, со сплавом прореагировала кислота в количестве 0,1 моль.

Пусть в сплаве содержалось x моль меди и y моль серебра, тогда массу сплава можно выразить так:

$$64x + 108y = 2,36.$$

Количество вещества азотной кислоты, затраченной на растворение меди, составляет $4x$ моль, а на растворение серебра — $2y$ моль (см. уравнения реакций растворения металлов). Тогда

$$4x + 2y = 0,1.$$

Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 64x + 108y = 2,36, \\ 4x + 2y = 0,1; \end{cases}$$

Решая ее, получим: $x = 0,020$ моль, $y = 0,010$ моль.

Массовые доли металлов в сплаве:

$$w(\text{Cu}) = \frac{0,02 \cdot 64}{2,36} \cdot 100\% = \underline{54,2\%};$$

$$w(\text{Ag}) = 100 - 54,2 = \underline{45,8\%}.$$

(Именно так)

Количество вещества оксида азота(IV), выделившегося в ходе реакции, составляет $2 \cdot 0,02 + 0,01 = 0,05$ моль, а объем газа равен $0,05 \cdot 22,4 = 1,12$ л.

Ответ: $w(\text{Cu}) = 54,2\%$, $w(\text{Ag}) = 45,8\%$; $V(\text{NO}_2) = 1,12$ л.

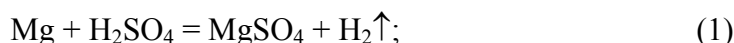
Задача 7. Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл раствора серной кислоты (массовая доля 19,6 %, плотность 1,14). Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия концентрацией 1,4 моль/л. Вычислите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении сплава. (МГУ, подготовительное отделение, 1990.)

Решение

Подсчитаем количество вещества серной кислоты в исходном растворе:

$$n_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V(p - p_a \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho(p - p_a \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot w\%(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100\% \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{35 \text{ мл} \cdot 1,14 \text{ г/мл} \cdot 19,6\%}{100\% \cdot 98 \text{ г/моль}} = 0,08 \text{ моль}$$

Разбавленный раствор серной кислоты реагирует с металлами следующим образом:



Гидрокарбонат калия взаимодействует с избытком серной кислоты:



$$n(\text{KHCO}_3) = V_p(\text{KHCO}_3) \cdot c(\text{KHCO}_3);$$

$$n(\text{KHCO}_3) = 1,4 \cdot 0,0286 = 0,040 \text{ (моль)};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{KHCO}_3)/2 = 0,020 \text{ моль}.$$

Следовательно, в реакцию с металлами вступило 0,060 моль (0,080 – 0,020) серной кислоты. Пусть в сплаве x моль магния и y моль алюминия, тогда согласно условию задачи

$$m(\text{сплава}) = 24x + 27y = 1,26.$$

В соответствии с уравнениями реакций (1) и (2)

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = x + 1,5y = 0,06.$$

Составим систему алгебраических уравнений, решим ее и получим: $x = 0,030$ моль, $y = 0,020$ моль. Определим массовые доли металлов в сплаве:

$$w(\text{Mg}) = \frac{n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg})}{m(\text{смеси})} 100\% = \frac{0,03 \cdot 24}{1,26} 100\% = 57,1\%,$$

$$w(\text{Al}) = \frac{n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al})}{m(\text{смеси})} 100\% = \frac{0,02 \cdot 27}{1,26} 100\% = 42,9\%$$

В ходе реакции (1) выделилось 0,030 моль водорода и столько же в реакции (2), т.е. всего выделилось 0,060 моль водорода.

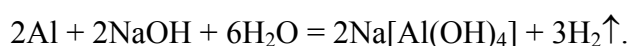
$$V(\text{H}_2) = 0,060 \cdot 22,4 = 1,3 \text{ (л)}.$$

Ответ: $w(\text{Mg}) = 57,1\%$, $w(\text{Al}) = 42,9\%$; $V(\text{H}_2) = 1,3$ л.

Задача 8. Сплав меди с алюминием массой 2 г обработали 40 %-ным раствором гидроксида натрия (плотность 1,43) до прекращения выделения газа. Остаток растворили в разбавленной азотной кислоте, образовавшуюся при этом соль выделили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,8 г. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем израсходованного раствора щелочи. (МГУ, подготовительное отделение, 1993.)

Решение

Со щелочью реагирует только алюминий:



Оставшаяся после реакции медь взаимодействует с разбавленной азотной кислотой с выделением оксида азота(II) (медь — неактивный металл, азотная кислота разбавленная):



После прокаливания нитрата меди(II) остается оксид меди(II):



$$n(\text{CuO}) = \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} = \frac{0,8 \text{ г}}{80 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}$$

Согласно уравнениям реакций $n(\text{CuO}) = n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Cu})$, следовательно,

$$n(\text{Cu}) = 0,01 \text{ моль};$$

$$m(\text{Cu}) = 0,01 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 0,64 \text{ г};$$

$$w\%(Cu) = \frac{0,64 \text{ г}}{2 \text{ г}} \cdot 100\% = 32\%.$$

Масса алюминия в сплаве составляет:

$$m(\text{Al}) = 2 - 0,64 = 1,36 \text{ (г)};$$

$$w(\text{Al}) = \frac{1,36 \text{ г}}{2 \text{ г}} \cdot 100\% = 68\%;$$

$$n(\text{Al}) = \frac{1,36 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}.$$

При взаимодействии алюминия со щелочью на 1 моль алюминия приходится 1 моль гидроксида натрия, следовательно,

$$n(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль};$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 2 \text{ г}.$$

Определим массу и объем 40 %-ного раствора щелочи:

$$m_{\text{р}}(\text{NaOH}) = 2 \text{ г} / 0,4 = 5 \text{ г};$$

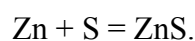
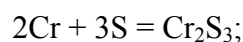
$$V_{\text{р}}(\text{NaOH}) = \frac{5 \text{ г}}{1,43 \text{ г/мл}} = 3,50 \text{ мл}.$$

Ответ: $w(\text{Al}) = 68 \%$, $w(\text{Cu}) = 32 \%$; $V_{\text{р}}(\text{NaOH}) = 3,5 \text{ мл}$.

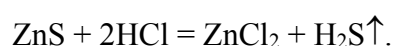
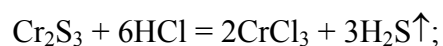
Задача 9. *Навеску тонко измельченных хрома, цинка и серы нагрели до окончания реакции. Полученный твердый продукт полностью растворился в соляной кислоте с выделением 448 мл (н. у.) газа, пропускание которого через избыток раствора нитрата серебра дало 2,48 г осадка. Напишите уравнения проведенных реакций и вычислите максимально возможное содержание каждого компонента в исходной смеси в процентах по массе. (МГУ, химический факультет, 1997.)*

Решение

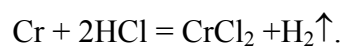
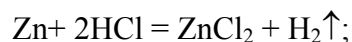
При сплавлении с металлами сера дает сульфиды:



Эти вещества растворяются в соляной кислоте:



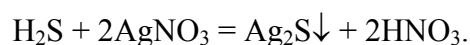
Если серы недостаточно для взаимодействия с металлами, то с соляной кислотой реагируют оставшиеся цинк и хром:



Найдем суммарное количество вещества газов, выделившихся при взаимодействии остатка с соляной кислотой:

$$n = 0,448 / 22,4 = 0,02 \text{ (моль)}.$$

С раствором нитрата серебра реагирует сероводород:



$$n(\text{Ag}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) = 2,48 / 248 = 0,01 \text{ (моль)}.$$

Следовательно, выделяется 0,01 моль сероводорода и 0,01 моль водорода.

Для ответа на поставленный в задаче вопрос рассмотрим два предельных случая.

Сначала предположим, что в исходной смеси практически нет хрома. Так как в ходе реакции выделяется 0,01 моль сероводорода, то в смеси содержится 0,01 моль цинка и 0,01 моль, или 0,32 г, серы. Для получения 0,01 моль водорода требуется еще 0,01 моль цинка, следовательно, в начальной смеси содержится 0,02 моль, или 1,3 г, цинка. Масса исходной смеси в этом случае равна 1,62 г. Рассчитаем ее процентный состав:

$$w(\text{S}) = (0,32 / 1,62) \cdot 100 \% = 20 \%;$$

$$w(\text{Zn}) = 100 \% - 20 \% = 80 \%.$$

Теперь рассмотрим вариант, когда в исходной смеси практически нет цинка. В этом случае в исходной смеси также содержится 0,01 моль, или 0,32 г, серы. На взаимодействие с серой идет 0,007 моль ($2/3 \cdot 0,01$) хрома. С соляной кислотой реагирует еще 0,01 моль хрома, следовательно, в исходной смеси содержится 0,017 моль, или 0,88 г хрома. Масса исходной смеси равна 1,2 г. Ее процентный состав:

$$w(\text{S}) = (0,32 / 1,2) \cdot 100 \% = 27 \%;$$

$$w(\text{Cr}) = 100 \% - 27 \% = 73 \%.$$

Ответ: $w_{\max}(\text{S}) = 27 \%$; $w_{\max}(\text{Zn}) = 80 \%$; $w_{\max}(\text{Cr}) = 73 \%$.