

### Задача 9-1

#### Лишь одна ОВР

Бесцветный газ **A** при нормальных условиях занимает объем 2,24 л. Данное количество вещества **A** полностью нейтрализуется стехиометрическим количеством водного раствора KOH (*р-ция 1*) с образованием **раствора 1**. При добавлении к полученному **раствору 1** избытка раствора нитрата бария выпадает 19,73 г белого осадка **B** (*р-ция 2*), который в природе встречается в виде минерала витерита, массовая доля бария в нём составляет 69,59 %. При добавлении к такому же объёму **раствора 1** избытка раствора нитрата серебра выпадает осадок массой 52,35 г, представляющий собой смесь двух веществ **C** и **D** (*р-ции 3, 4*).

Окисление того же количества **A** (2,24 л при н.у.) простым газообразным веществом **E** приводит к образованию двух газообразных соединений **F** и **G** (*р-ция 5*), причем **F** – ядовитое, а **G** – безвредное. Если полученную смесь нейтрализовать водным раствором KOH (*р-ция 6*) (**F** полностью поглощается, а **G** с раствором щёлочи не взаимодействует), то образуется **раствор 2**, при добавлении к которому избытка раствора нитрата бария, выпадает 37,26 г белого осадка, состоящего из двух веществ **B** и **H** (*р-ции 2, 7*). Если к **раствору 2** вместо нитрата бария добавить избыток раствора нитрата серебра, то выпадает только 27,57 г белого осадка **C** (*р-ция 3*).

#### Вопросы:

- 1) Определите соединения **A** – **H**.
- 2) Приведите названия соединений **A** и **F**.
- 3) Напишите уравнения реакций **1** – **7**.
- 4) Объясните, с чем связана инертность вещества **G** и почему **F** – ядовитое?

### Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Вычислим молярную массу осадка **В**, используя массовую долю бария:

$$M(\mathbf{B}) = 137,3 / 0,6959 = 197,3 \text{ г/моль.}$$

Тогда  $\nu(\mathbf{B}) = 0,1$  моль. Найдём молярную массу аниона соли **В**:

$$197,3 - 137,3 = 60,0 \text{ г/моль} - \text{CO}_3^{2-}, \text{ тогда } \mathbf{B} - \text{BaCO}_3$$

Количество **А** было  $\nu(\mathbf{A}) = V/V_m = (2,24 \text{ л})/(22,4 \text{ л/моль}) = 0,1 \text{ моль} = \nu(\mathbf{B})$ .

Бесцветный газ **А** нейтрализуется в щелочном растворе и образует анион, осаждающий как  $\text{Ba}^{2+}$ , так и  $\text{Ag}^+$ , в виде белых осадков. Однако, если бы газом **А** являлся  $\text{CO}_2$ , и в **растворе 1** находился только  $\text{CO}_3^{2-}$ , то с серебром выпало бы  $m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = (0,1 \text{ моль}) \cdot (275,7 \text{ г/моль}) = 27,57 \text{ г}$ . Вторым веществом в осадке («вторым осадком»), его масса равна  $52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г} = 24,78 \text{ г}$ , может быть соль с анионом (обозначим его **Y**), который осаждает катионы серебра, но не осаждает катионы бария. Таких анионов в таблице растворимости немного:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Проведем расчет для нахождения молярной массы аниона **Y**. Рассмотрим два случая:

- 1) когда это одновалентный анион **Y** и  $\nu(\text{второго осадка}) = \nu(\mathbf{A}) = 0,1 \text{ моль}$ ,
- 2) когда это двухвалентный анион **Y** и  $\nu(\text{второго осадка}) = 2\nu(\mathbf{A}) = 0,2 \text{ моль}$ .

#### ***Первый случай:***

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,1 \text{ моль}) = 247,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 139,9 \text{ г/моль} - \text{нет решений};$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 215,7 \text{ г/моль} = 32,1 \text{ г/моль} - \text{Ag}_2\text{S}.$$

#### ***Второй случай:***

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,2 \text{ моль}) = 123,9 \text{ г/моль}$$

$M(\mathbf{Y}) = 123,9 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}$  (соединение « $\text{AgO}$ », оно же  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , существует, однако не соответствует степени окисления серебра +1).

Таким образом **А** нейтрализуется щелочью с образованием **раствора 1**, содержащего  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При этом  $\nu(\text{CO}_3^{2-}) = \nu(\text{S}^{2-})$ , следовательно, **А** –  $\text{COS}$ , сульфоксид углерода. Тогда **В** –  $\text{BaCO}_3$ , **С** и **Д** –  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Почему **С** – это именно  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , становится ясно из второй части задачи, в которой

фигурирует только **C**, и при том снова выпадает  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Окисляет **A** простое газообразное вещество **E**. Выраженные окислительные свойства из простых газообразных веществ проявляют только  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . При этом в продуктах должны образоваться только два газообразных вещества. Под это условие не подходит хлор, так как при нормальных условиях  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$  – жидкости, а  $\text{SCl}_4$  – разлагается. Можно прийти к правильному ответу и не зная этого. Если обратить внимание на тот факт, что из **раствора 2**, содержащего  $\text{CO}_3^{2-}$  и еще один анион, выпадают два осадка с барием и один с серебром. Значит, нужен анион, осаждающий барий, но не осаждающий серебро. Единственный вариант –  $\text{F}^-$ . Подтвердим расчетом. Если общая масса осадка с барием 37,26 г, а количество углерода при окислении измениться не может, т.е. масса карбоната бария должна остаться неизменной, то  $m(\text{BaF}_2) = 37,26 \text{ г} - 19,73 = 17,53 \text{ г}$ . Тогда  $\nu(\text{BaF}_2) = (17,53 \text{ г}) / (175,3 \text{ г/моль}) = 0,1 \text{ моль}$ , а  $\nu(\text{F}^-) = 2 \cdot \nu(\text{BaF}_2) = 0,2 \text{ моль}$ . Значит, в продукте окисления **A** фтором образуется соединение с соотношением  $\text{C}:\text{F} = 1:2$ .  $\text{CF}_2$  в присутствии фтора образоваться не может, и степень окисления углерода не соответствует степени окисления в карбонате. Таким образом, **F** – это  $\text{COF}_2$ , карбонилфторид. Тогда **G** –  $\text{SF}_6$ , гексафторид серы, безвредное и очень инертное соединение.

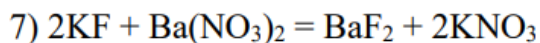
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
$\text{COS}$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{F}_2$	$\text{COF}_2$	$\text{SF}_6$	$\text{BaF}_2$

**2.**  $\text{COS}$  – сульфоксид углерода, оксисульфид углерода, сульфид оксид углерода, сульфид карбонила, карбонилсульфид, химический косинус.

$\text{COF}_2$  – карбонилфторид, фторид карбонила, фторфосген, оксофторид углерода.

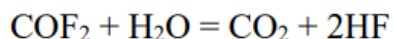
### **3. Уравнения реакций:**

- 1)  $\text{COS} + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaCO}_3 + 2\text{KNO}_3$
- 3)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$
- 4)  $\text{K}_2\text{S} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{KNO}_3$
- 5)  $\text{COS} + 4\text{F}_2 = \text{COF}_2 + \text{SF}_6$
- 6)  $\text{COF}_2 + 4\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KF} + 2\text{H}_2\text{O}$



4. Инертность  $\text{SF}_6$  объясняется стерическим фактором. Атом серы имеет октаэдрическое окружение атомами фтора из-за чего осложняется подход других частиц к сере. Кроме того, молекула  $\text{SF}_6$  неполярная и плохо поляризуемая.

$\text{COF}_2$  является высокотоксичным соединением вследствие гидролиза даже при небольших примесях паров воды и образования  $\text{HF}$ .



**Система оценивания:**

1.	Определение <b>A</b> 2 балла, <b>B – H</b> по 1 баллу	<b>9 баллов</b>
2.	Названия <b>A</b> и <b>F</b> по 1 баллу (оценивается 1 правильное название для каждого)	<b>2 балла</b>
3.	Уравнения реакций <b>1 – 7</b> по 1 баллу каждое	<b>7 баллов</b>
4.	Объяснение инертности <b>G</b> с упоминанием стерических факторов <i>или</i> неполярности молекулы – 1 балл Объяснение вредности <b>F</b> с упоминанием гидролиза и образования $\text{HF}$ ( <i>даже без уравнения реакции</i> ) – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>