TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

Задачи на определение формул I

Õppevahend TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2019

На Международной Олимпиаде 2004 года в городе Киле (Германия) была предложена задача на определение формулы минерала аргиродита, краткое условие которого приведено ниже:

Задача 1

> Минерал аргиродит – это стехиометрическое соединение, которое содержит серебро (степень окисления +1), серу (степень окисления −2) и неизвестный элемент **Y** (степень окисления +4). Массовое соотношение серебра и элемента **Y** в аргиродите равно $m(\text{Ag}) : m(\mathbf{Y}) = 11{,}88 : 1$. Определите формулу минерала.

Умению решать подобные задачи мы и будем учиться. Мы познакомимся с методами определения формул по массовым процентам и используя уравнения электронейтральности.

Определение формул по массовым процентам

Задачи на определение формул – это такие задачи, в которых, зная массовые соотношения элементов в соединении или реагентов в реакции, необходимо найти формулу заданного вещества.

Простейший случай массовых соотношений – процент содержания элемента в веществе по массе, определяемый по формуле:

$$w(\mathbf{E}) = \frac{m(\mathbf{E})}{m(\text{вещества})} \cdot 100\,\% = \frac{n \cdot M(\mathbf{E})}{M(\text{вещества})} \cdot 100\,\%$$

где $m(\mathbf{E})$ в $m(\text{вещества})$ – масса элемента в данной массе вещества (в граммах), n – число атомов элемента в простейшей формуле вещества, которой соответствует M – молярная масса вещества.

Молярная масса вещества – масса одного моля вещества. Для отдельных химических элементов мы будем считать молярной массой массу одного моля отдельных атомов этого элемента. В этом случае, молярная масса элемента, выраженная в грамм на моль, совпадает с атомной массой элемента, выраженной в а.е.м.

Если в условии задачи дано процентное содержание каждого элемента, то для нахождения формулы надо процентное содержание элемента разделить на его молярную массу. Полученные числа будут относиться между собой так же, как и количества атомов каждого элемента. Далее надо умножить полученные числа на некоторое число, чтобы получились целые числа, соответствующие количеству атомов элемента в молекуле вещества.

Задача 2

> Определите простейшую формулы минерала по результатам точного количественного анализа: хром – 0,419%, алюминий – 52,684%, бериллий – $1{,}1 \cdot 10^{-3}$%, железо – $7{,}4 \cdot 10^{-5}$%, кальций – $0{,}9 \cdot 10^{-4}$%, кислород – 46,786%, кремний – $7{,}9 \cdot 10^{-2}$% , натрий – $4{,}3 \cdot 10^{-3}$%.

Решение

Сумма процентного содержания алюминия и кислорода равна 99,470%.

$$Al:O = \frac{52{,}684\,\%}{26{,}982\ г/моль} : \frac{46{,}786\,\%}{15{,}999\ г/моль} = 1{,}9526:2{,}9243 = 1{,}00:1{,}50 = 2:3$$

Соединение – Al_2O_3, минерал – рубин со следами хрома.

Задача 3

Соединение **A** по результатам химического анализа имеет следующий состав: K – 38,62%, N – 13,86%, O – 47,52%. При нагревании **A** превращается в **B**, имеющее следующий состав: K – 45,88%, N – 16,47%, O – 37,65%. О каких химических соединениях идёт речь?

Решение

A – KNO_3

B – KNO_2

$$\mathbf{A} - K:N:O = \frac{38{,}62\,\%}{39{,}10\ г/моль} : \frac{13{,}86\,\%}{14{,}01\ г/моль} : \frac{47{,}52\,\%}{16{,}00\ г/моль} = 0{,}988:0{,}989:2{,}97 = 1:1:3$$

$$\mathbf{B} - K:N:O = \frac{45{,}88\,\%}{39{,}10\ г/моль} : \frac{16{,}47\,\%}{14{,}01\ г/моль} : \frac{37{,}65\,\%}{16{,}00\ г/моль} = 1{,}173:1{,}176:2{,}353 = 1:1:2$$

Важно понимать, что при делении массового процента на молярную массу элемента, мы предполагаем, что у нас имеется 100 г данного вещества и масса каждого элемента численно равна процентному содержанию этого элемента. Отношение массы элемента к его молярной массе равно количеству элемента в 100 г вещества, а отношение количества всех элементов равно отношению количества атомов этих элементов в молекуле вещества. Впрочем, совершенно не важно в каких именно единицах выражена масса. Рассмотрим следующий пример.

Задача 4

Понимание того, в каких пропорциях реагируют элементы, было одним из ключевых в развитии теории атомного строения материи.

Картина иллюстрирует эксперимент, проведённый в 1660 году, в котором сурьма была нагрета с использованием солнечных лучей с образованием оксида. Алхимик сообщил, что в этом эксперименте масса увеличилась с 12 гран до 15 гран. Учитывая неточность эксперимента, полученное значение удивительно близко к теоретическому – 14,4 грана. Определите формулу оксида сурьмы.

Решение

12 гран Sb дают 14,4 грана оксида, значит, 12 гран Sb реагируют с 2,4 грана кислорода. Поскольку при нахождении соотношения значений величин единицы измерения не важны, нам не нужно знать скольким граммам вещества соответствует один гран.

Находим соотношение $n(\text{Sb}):n(\text{O})=\frac{12}{121{,}8}:\frac{2{,}4}{16{,}0}=2:3$. Оксид – Sb_2O_3.

Задачу можно решить и по процентам:

$$w(\text{Sb})=\frac{12}{14{,}4}=0{,}83,\ w(\text{O})=\frac{2{,}4}{14{,}4}=0{,}17$$

тогда n(Sb) : n(O)= 2 : 3.

Уравнение электронейтральности

Если необходимо установить формулу неорганического вещества, для которого один (или несколько) из элементов неизвестны, то для решения задачи необходимо воспользоваться уравнением, которое называется уравнением электронейтральности.

Уравнение электронейтральности основано на очень простой идее – каждому элементу в неорганическом веществе можно приписать степень окисления, а из условия электронейтральности следует, что заряд молекулы должен быть равен нулю и, следовательно, если сложить степени окисления всех элементов, входящих в молекулу, то должен получиться ноль:

$$\sum \chi(\mathbf{E}_i)\cdot n(\mathbf{E}_i) = \chi(\mathbf{E}_1)\cdot n(\mathbf{E}_1)+\chi(\mathbf{E}_2)\cdot n(\mathbf{E}_2)+\chi(\mathbf{E}_3)\cdot n(\mathbf{E}_3)+\ldots = 0$$

где $\chi(\mathbf{E}_i)$ – степень окисления элемента i с учетом знака; $n(\mathbf{E}_i)$ – число атомов элемента i в формуле

Задача 5

Какие из приведённых ниже формул могут соответствовать реально существующим веществам?

1. $CaMg_3(SiO_3)_4$
2. $Cs_4HAl_4(SiO_3)_9$
3. $Li_2Al_2F_2(SiO_3)_2$

Решение

Если заряд молекулы равен нулю, то вещество может существовать.

1. Вычислим сумму зарядов, считая, что с.о. кальция и магния +2, кремния +4, а кислорода −2: (+2)·(1 + 3) + (+4)·4 + (−2)·12 = 0. Так как условие электронейтральности выполняется, такое соединение может существовать.
2. С.о. цезия +1, водорода +1, алюминия +3: +3: (+1)·(4 + 1) + (+3)·4 + (+4)·4 + (−2)·27 = −1. Так как условие электронейтральности не выполняется, такое соединение не может существовать.
3. С.о. лития +1, фтора −1, алюминия +3: (+1)·2 + (+3)·2 + (−1)·2 + (+4)·2 + (−2)·6 = +2. Так как условие электронейтральности не выполняется, такое соединение не может существовать.

Суммарный заряд, который несут атомы данного элемента можно найти следующим образом: нужно разделить массу элемента на его молярную массу и умножить на степень окисления.

В общем виде уравнение электронейтральности выглядит следующим образом:

$$\sum \frac{\chi(\mathbf{E}_i)\cdot w(\mathbf{E}_i)}{M(\mathbf{E}_i)} = \frac{\chi(\mathbf{E}_1)\cdot w(\mathbf{E}_1)}{M(\mathbf{E}_1)} + \frac{\chi(\mathbf{E}_2)\cdot w(\mathbf{E}_2)}{M(\mathbf{E}_2)} + \frac{\chi(\mathbf{E}_3)\cdot w(\mathbf{E}_3)}{M(\mathbf{E}_3)} + \ldots = 0$$

где $\chi(\mathbf{E}_i)$ – степень окисления элемента i с учётом знака; $w(\mathbf{E}_i)$ – процентное содержание элемента i; $M(\mathbf{E}_i)$ – молярная масса элемента i.

Если неизвестны параметры лишь одного элемента, то после упрощения полученного выражения мы придём к уравнению такого вида:

$$M = k \cdot \chi$$

где χ – целое число, k – рациональное число.

С точки зрения математики – это уравнение имеет бесконечно много решений, однако на самом деле степень окисления и атомная масса принимают ограниченное количество значений. Перебирая возможные значения χ и M можно найти те, которые являются решением задачи.

Попробуем решить следующую задачу.

Задача 6

Некоторая соль содержит 31,8% калия, 39,2% кислорода, остальное – некоторый кислотообразующий элемент. Найдите формулу соли.

Решение

Воспользуемся уравнением электронейтральности:

$$(+1)\cdot\frac{31{,}8}{39{,}1\ \text{г/моль}} + (-2)\cdot\frac{39{,}2}{16{,}0\ \text{г/моль}} + \chi\cdot\frac{100-31{,}8-39{,}2}{M(\mathbf{E})} = 0$$

где 39,1 г/моль – молярная масса калия; 16,0 г/моль– молярная масса кислорода; χ – степень окисления неизвестного элемента; M(**E**) – молярная масса неизвестного элемента.

Приведённое выше уравнение посредством математических преобразований можно привести к виду: $M(\mathbf{E}) = 7{,}1 \cdot \chi$.

Составим таблице зависимости M от χ.

χ	M	элемент	решение
1	7,1	Li	не образует кислот
2	14,2	N	$K_2N_2O_2$ не подходит
3	21,3	–	не существует
4	28,4	Si	K_2SiO_3 не подходит
5	35,5	Cl	$KClO_3$ подходит
6	42,5	–	не существует
7	49,6	–	не существует
8	56,7	–	не существует

Ниже приведён пример того, как следует рассуждать при решении.

Пусть $\chi = 1$, тогда $M(\mathbf{E}) = 7{,}1$ г/моль.

Элемент с близкой атомной массой – литий, но литий не образует кислот, поэтому он не подходит.

Пусть $\chi = 2$, тогда $M(\mathbf{E}) = 14{,}2$ г/моль.

Полученная величина близка к атомной массе азота. Азот в степени окисления +2 образует азотноватистую кислоту. Следовательно, подходит гипонитрит калия $K_2N_2O_2$. Проверяем: содержание калия в $K_2N_2O_2$ равно 56,5%, что не соответствует условию.

Пусть $\chi = 3$, тогда $M(\mathbf{E}) = 21{,}3$ г/моль.

Данная величина лежит между неоном и натрием. Эти элементы кислот не образуют.

Пусть $\chi = 4$, тогда $M(\mathbf{E}) = 28{,}4$ г/моль.

Найденная величина близка к атомной массе кремния – 28. Кремний в степени окисления +4 образует кремниевую кислоту. Следовательно, подходит силикат калия K_2SiO_3. Проверяем: содержание калия в K_2SiO_3 равно 51%, а по условию в соли содержится 31,8% калия, следовательно, силикат калия является лишним решением и его необходимо отбросить.

Пусть $\chi = 5$, тогда $M(\mathbf{E}) = 35{,}5$ г/моль.

Данная атомная масса совпадает с атомной массой хлора. Хлор в степени окисления +5 образует калийную соль $KClO_3$ – хлорат калия. Проверяем: содержание калия в хлорате калия равно 31,8%, содержание

кислорода – 39,2%, что точно совпадает с условием задачи. Значит, хлорат калия является решением задачи.

Пусть χ = 6, тогда M(**E**) = 42,5 г/моль.

В периодической таблице нет элементов с такой атомной массой.

Пусть χ = 7, тогда M(**E**) = 49,6 г/моль.

Полученная величина лежит между атомной массой титана и ванадия, однако, оба эти элемента не проявляют степень окисления +7.

Пусть χ = 8, тогда M(**E**) = 56,7 г/моль.

Данная атомная масса близка к атомной массе железа. Теоретически возможно существование солей, в которых железо является кислотообразующим элементом и имеет степень окисления +8, однако на сегодняшний день такие соли ещё не получены. Так что данное решение не годится.

Не стоит забывать, что средняя степень окисления элемента в некоторых соединениях может быть дробной. Например,

Задача 7

Определите формулу пигмента, содержащего 9,33% кислорода и элемент **X**.

Решение

Согласно уравнению электронейтральности:

$$(-2)\cdot\frac{9{,}33\,\%}{16{,}0\text{ г/моль}}+\chi\cdot\frac{(100-9{,}33)\,\%}{M(\mathbf{E})}=0$$

где 16,0 г/моль – это молярная масса кислорода; χ – это степень окисления неизвестного элемента; M(**E**) – это молярная масса неизвестного элемента.

Выразим M(**E**):

$$M(\mathbf{E})=\frac{\chi}{2}\cdot\frac{90{,}67\,\%}{9{,}33\,\%}\cdot 16{,}0\text{ г/моль}=77{,}7\cdot\chi\text{ г/моль}$$

Хотя для целых значений χ решения нет, унывать не стоит. Предположим, что в соединении содержится n атомов неизвестного элемента и m атомов кислорода: $\chi = 2m/n$. Дробные значения χ появляются при n = 3. Находим правильное решение: $\chi = 8/3$, M = 207 г/моль элемент – свинец (Pb).

При правильном подходе, подобную задачу можно решить за считанные минуты. Важно не торопиться и всё расчёты проводить обдумано и по плану, т.е. последовательно.

Теперь рассмотрим задачи с двумя неизвестными данными.

Задача 8

Найдите формулу минерала, который содержит 10,04% алюминия, 31,35% кремния, а остальное – элементы **X** и **Y**. Содержание элемента **X** относится к содержанию элемента **Y** как 1: 10,652. Определите формулу минерала.

Решение

В данной задаче имеются два неизвестных элемента, а уравнение электронейтральности можно применять, если есть только один неизвестный элемент, поэтому один из элементов придётся угадать. В условии задачи сказано, что неизвестный минерал содержит кремний и алюминий. Скорее всего, он является алюмосиликатом, – значит, этот минерал должен содержать кислород и один из элементов **X** или **Y**, является кислородом. Чтобы узнать, какой из неизвестных элементов является кислородом, можно воспользоваться следующим соображением: и алюминий и кремний несут положительный заряд, масса кислорода должна быть достаточно большой, чтобы скомпенсировать заряд кремния и алюминия. Поэтому элемент **Y** – это кислород. Данное предположение можно доказать математически, если принять, что **X** – это кислород и рассчитать отрицательный заряд, который будет нести кислород – он будет намного меньше, чем положительный заряд, который несут алюминий и кремний. Всего на кислород и элемент **X** приходится 100% − 10,04% − 31,35% = 58,61%.

Так как $w(\mathbf{X})$: $w(\mathbf{Y})$= 1 : 10,652, процентное содержание **X** равно $\frac{58{,}61\,\%}{1+10{,}652}=5{,}03$, а содержание кислорода – 53,58%.

Запишем уравнение электронейтральности:

$$(+3)\cdot\frac{10{,}04\,\%}{26{,}98\text{ г/моль}}+(+4)\cdot\frac{31{,}25\,\%}{28{,}09\text{ г/моль}}+n\cdot\frac{5{,}03\,\%}{M(\mathbf{X})}+(-2)\cdot\frac{53{,}38\,\%}{16{,}00\text{ г/моль}}=0$$

Упростив уравнение, получим:

$$M(\mathbf{X}) = 4{,}50\cdot n$$

Перебирая возможные значения n, найдём значение $M(\mathbf{X})$ = 9,00 г/моль соответствующее бериллию. Далее, действуя аналогично предыдущим решениям, найдём формулу вещества – $Al_2Be_3Si_6O_{18}$.

Задача 9

Минерал берилл содержит 31,3% кремния, 53,6% кислорода, а также алюминий и бериллий. Выведите формулу минерала.

Решение

В данном случае мы знаем все элементы, присутствующие в минерале, однако не знаем содержание двух элементов – алюминий и бериллия.

Зная содержания кремния и кислорода, можно вычислить, сколько приходится на бериллий и алюминий: 100% − 31,3% − 53,6% = 15,1%. Обозначим содержание бериллия за x. Тогда, содержание алюминия будет (15,1 − x). Теперь воспользуемся уравнением электронейтральности и найдём x:

$$(+3)\cdot\frac{(15{,}1-x)\%}{27{,}0\ \text{г/моль}}+(+4)\cdot\frac{31{,}3\%}{28{,}1\ \text{г/моль}}+(+2)\cdot\frac{x}{9{,}01\ \text{г/моль}}+(+2)\cdot\frac{53{,}6\%}{16{,}0\ \text{г/моль}}=0$$

Решив данное уравнение, получаем x = 5,1%. Отсюда находим содержание алюминия равно 10,0%. Получаем, что массы элементов, входящих в минерал, относятся как:

Al : Si : Be : O = 10,0 : 31,3 : 5,1 : 53,6.

Далее, действуя аналогично предыдущим решениям, находим формулу вещества – $Al_2Be_3Si_6O_{18}$.

Обращаясь к уравнению электронейтральности, мы решаем прежде всего математическое уравнение, в котором переменной, помимо степени окисления, может быть и число каких-либо групп или молекул.

Задача 10

Процентное содержание одновалентного металла в кристаллогидрате сульфата равно 14,3%. Установите формулу кристаллогидрата и обоснуйте однозначность решения.

Решение

Обозначим формулу кристаллогидрата как $\mathbf{X}_2SO_4\cdot nH_2O$. Тогда массовая доля металла **X** будет равна:

$$\frac{2M(\mathbf{X})}{2M(\mathbf{X})+32{,}07+16{,}00\cdot 4+18{,}02\cdot n}=0{,}143$$

Упростив данное выражение, приходим к уравнению $M(\mathbf{X}) = 8 + 1{,}5\cdot n$.

Перебирая все возможные значения n, найдём решение при n = 10: $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$.

Очевидно, что n не может быть меньше 10, так как в этом случае мы будем получать элементы, стоящие в периодической таблице элементов между литием и натрием, но среди них нет одновалентных металлов. Может ли n быть больше 10? Следующий после натрия одновалентный металл – калий. В этом случае n должно быть около 21. Для остальных элементов n должно быть ещё больше. Однако, во-первых, кристаллогидраты с таким большим числом молекул воды неизвестны, а во-вторых, в этом случае n будет превышать количество молекул воды в насыщенном растворе соли, приходящиеся на одну молекулу соли. Таким образом, полученное нами решение единственное.

В приведённом примере было заранее оговорено, что соединение является кристаллогидратом. Однако, авторы задачи могут иной раз умолчать о структурных особенностях соединения. Поэтому, в случае, если по уравнению электронейтральности мы получили значение 56 г/моль решением может быть как железо (соединение железа), так и кальций или магний (кристаллогидрат соединения кальция/магния).

Хотя в большинстве задач на определение формул веществ не спрашивается про структурно-составные и химические особенности соединения, однако, каждый раз, когда вы получаете ответ, задумайтесь, на сколько он правдоподобен, и имеет ли смысл искать альтернативное решение.

Рассмотрим две задачи о структуре и составе искомого соединения.

Задача 11

В 1960 году в Польше открыли и описали светло-жёлтый минерал. Этот минерал состоит из ионов, один из которых представлен в виде бинарного четырёхатомного однозарядного катиона, в котором он существует в водных растворах. Для каждого элемента в минерале характерно лишь одно значение степени окисления, наиболее типичное для данного элемента. Состав минерала по данным элементарного анализа: 34,85% Fe, 13,34% S, 1,89% H и 49,92% O. Напишите формулу минерала в соответствии с условием задачи.

Решение

По массовым процентам найдём соотношение элементов:

$$Fe:H:S:O=\frac{34,85}{55,85}:\frac{1,89}{1,01}:\frac{13,34}{32,07}:\frac{49,92}{16,00}=3:9:2:15$$

Брутто-формула: $Fe_3H_9S_2O_{15}$.

Ионная формула с учётом содержания H_3O^+, (четырёхатомный катион) и $Fe(OH)_2^+$ ионов в кристалле: $[H_3O][Fe(OH)_2]_3[SO_4]_2$

Обратите внимание насколько облегчено условие задачи и задумайтесь, насколько бы задача была сложнее без подсказки про катион гидроксония. Подумайте, как бы вы решили усложнённый вариант исходя из принципа электронейтральности.

Задача 12

При прокаливании определённого количества основного карбоната меди **A** [$x\,CuCO_3 \cdot y\,Cu(OH)_2$] получили 7,95 граммов оксида меди(II); выделившийся при этом газ пропустили через известковую воду, в результате чего образовалось 5,00 г осадка **B**.

Обоснуйте расчётами соотношение коэффициентов *x* и *y* в веществе **A**.

Решение

Прежде всего запишем уравнения реакций:

$$x\,CuCO_3 \cdot y\,Cu(OH)_2 = (x+y)CuO + x\,CO_2 + y\,H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Поскольку масса осадка **B** известна, можем найти количество молей карбоната меди (II) в веществе **A**:

$$n(CuCO_3) = \frac{m(\mathbf{B})}{M(CaCO_3)} = \frac{5{,}00\,g}{100\ г/моль} = 0{,}05\,моль$$

x = 0,05 моль

Количество молей гидроксида меди (II) в веществе **A** рассчитаем так:

$$n(Cu(OH)_2) = \frac{m(CuO) - m(CuO,\ кот.\ обр.\ из\ CuCO_3)}{M(CuO)} =$$

$$= \frac{7{,}95\ г - 0{,}05 \cdot 79{,}5\ г}{79{,}5\ г/моль} = 0{,}05\ моль$$

y = 0,05 моль

Следовательно:

$$\frac{x}{y} = 1:1$$

Задача 13

Химические элементы периодической системы **X** и **Y** принадлежат к группе A с чётным номером. Количество электронов на внешнего электронном слое элемента **Y** равно общему числу электронов элемента **X**. Указанные элементы образуют друг с другом соединением формулу $\mathbf{XY_2}$, который содержит 15,8% **X**.

Обоснуйте, к какому(им) периоду(ам) может относиться элемент **X** и какие элементы подходят на роль элемента **X**. Рассчитайте атомную массу элемента **Y** с использованием атомной массы элемента **X**. Определите формулу $\mathbf{XY_2}$.

Решение

Максимальное количество электронов на внешнем слое равно восьми, поэтому подходят элементы, которые имеют порядковый номер 2, 4, 6 и 8. Это элементы первого и второго периода. Элемент с порядковым номером 2 – гелий, но он не образуется химических соединений, поэтому не подходит. Походят Be, C и O.

Чтобы найти соответствующий элемент **Y** рассмотрим каждый вариант:

Бериллий: $M(\mathbf{Y}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{9{,}01\ г/моль}{0{,}158} \cdot 0{,}842 = 24{,}0\ г/моль$

Близко к молярной массе магния, однако внешний электронный слой последнего содержит лишь два электрона. Следовательно, Mg не подходит.

Углерод: $M(\mathbf{Y}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{12{,}0 \text{ г/моль}}{0{,}158} \cdot 0{,}842 = 32{,}0 \text{ г/моль}$

Подходящая молярная масса у серы. Её внешний электронный слой содержит шесть электронов. Таким образом, сера соответствует условиям.

Кислород: $M(\mathbf{Y}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{16{,}0 \text{ г/моль}}{0{,}158} \cdot 0{,}842 = 42{,}6 \text{ г/моль}$

Элемента с такой молярной массой не существует.

Элементы **X** и **Y** это C и S, формула CS_2.

Заключение

Мы рассмотрели вместе два эффективных метода решения задач и разобрали всевозможные примеры задач на определение формул. Теперь вам предстоит решить не менее пяти из десяти заданий контрольной работы, используя приобретённый опыт.