

Тольские
химические
олимпиады

F_2O

$(+2)$

O

F

(-1)

F

(-1)



Z. Kwapniewski, T. Szarszaniewicz
ZBIÓR ZADAŃ Z OLIMPIAD
CHEMICZNYCH Z ROZWIĄZANIAM

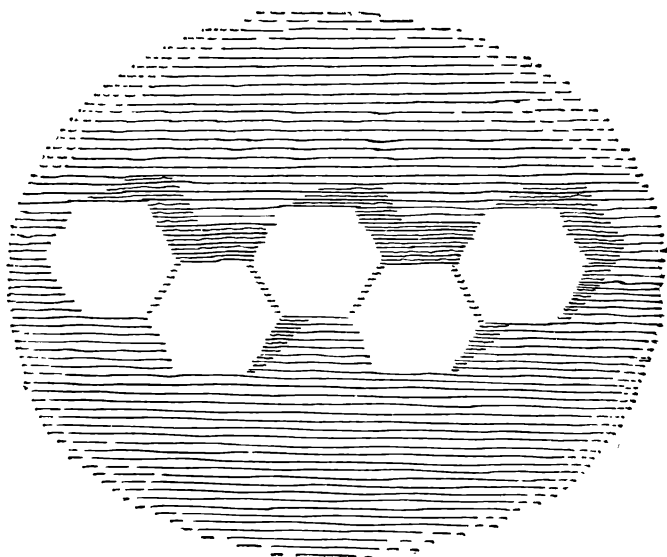
Warszawa 1964
Państwowe zakłady wydawnictw szkolnych

Z. Kwapniewski, R. Kieszkowski
ZBIÓR ZADAŃ OLIMPIJSKICH Z CHEMII

Warszawa 1972
Państwowe zakłady wydawnictw szkolnych

M. Gonet, E. Krajewski, W. Ufnalsky
ZBIÓR ZADAŃ Z OLIMPIAD CHEMICZNYCH

Warszawa 1978
Wydawnictwa szkolne i pedagogiczne



ЗАДАЧИ И ОЛИМПИАДЫ

*Польские
химические
олимпиады*

(Сборник задач)

Перевод с польского
П. Г. БУЯНОВСКОЙ, Т. А. ЗОЛОТАРЕВОЙ,
А.-Ю. САВИНОЙ
под редакцией канд. хим. наук
С. С. ЧУРАНОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА
1980

**З. Квапневский, Т. Шаршаневич, Р. Киешковский,
М. Гонет, Э. Краевский, В. Уфнальский**

**54
П49**

П49 Польские химические олимпиады. Пер. с польск.
П. Г. Буяновской, Т. А. Золотаревой, А.-Ю. Сави-
ной/ Под ред. С. С. Чуранова.— М.: Мир, 1980.

533 с. с ил.

Книга продолжает серию «Задачи и олимпиады» и пред-
ставляет собой сборник избранных задач, предлагавшихся
на Польских химических олимпиадах с 1964 по 1978 год.

Сборник рассчитан на учащихся средних учебных заведе-
ний, а также преподавателей и специалистов-химиков, связан-
ных с организацией олимпиад и конкурсов по химии.

П $\frac{20501-186}{041(01)-80}$ 186—80 1801000000

54

Scan+DjVu: AlVaKo
21/05/2025

*Редакция научно-популярной и научно-фантастической
литературы*

© Составление, перевод на русский
язык, «Мир», 1980

Предисловие редактора перевода

Химические олимпиады приобретают все большую популярность как одна из форм развития интересов и углубления знаний учащихся в области химии. Они не только помогают выявить наиболее способных школьников, но и стимулируют углубленное изучение предмета. Кроме того, такие олимпиады активизируют преподавание химии в школах и техникумах и способствуют укреплению их связи с вузами и специальными учебными заведениями химического профиля, а также с научно-исследовательскими учреждениями, которые нередко принимают активное участие в организации и проведении олимпиад.

В нашей стране химические и физико-математические олимпиады школьников начали проводиться еще до Великой Отечественной войны, а в послевоенные годы на базе отдельных региональных (областных, республиканских) олимпиад была разработана единая общесоюзная система физико-математических и химических олимпиад. Такая форма работы со школьниками позволила выявить много талантливой молодежи. Сегодня многие из участников Московских, Ленинградских, Украинских олимпиад 50—60-х годов успешно трудятся в самых разных областях науки и техники.

Опыт организации и проведения химических олимпиад в нашей стране достаточно подробно освещается в периодической печати, в первую очередь в журнале «Химия в школе», а также некоторых других изданиях. Опыт же проведения олимпиад за рубежом и предлагаемые на них задачи известны у нас недостаточно, поэтому публикация сборника «Польские химические олимпиады» представляется как нельзя более нужной и своевременной.

Система проведения олимпиад по химии в ПНР несколько отличается от принятой в нашей стране, и на ней целе-

сообразно остановиться немного подробнее. В химических олимпиадах в Польше могут участвовать все желающие учащиеся как старших классов общеобразовательных средних школ и лицеев, так и (в рамках единой общепольской химической олимпиады) средних специальных учебных заведений. Химическая олимпиада проводится в несколько этапов, причем первый из них, вступительный, является не только открытым, то есть в нем может принять участие любой учащийся, но — в отличие от олимпиад в нашей стране — и заочным. Выполнение заданий на этом этапе осуществляется в два срока — первая часть задания сдается в октябре, вторая — в течение ноября. В последние годы задания вступительного этапа публикуются в сентябрьском номере учебно-методического журнала *Chemia w szkole* («Химия в школе»), что делает их доступными всем желающим. Для польских олимпиад характерно, что эти задания охватывают весь школьный курс химии без подразделения его по классам или годам обучения. Заочная форма проведения вступительного этапа позволяет включать в тексты заданий вопросы и задачи, опирающиеся на школьный курс, но требующие ознакомления с дополнительной литературой, которая иногда указывается в текстах заданий, но чаще поиск ее предоставляется самим участникам. И наконец, еще одна особенность вступительного этапа состоит в обязательном наличии в нем экспериментальных заданий. Первые годы в качестве таких заданий нередко предлагалось изготовление наглядных пособий и самодельных приборов, сбор коллекций и т. д., а в последнее время задание все чаще сводится к практическим работам по качественному или количественному анализу или работам физико-химического характера, которые участники олимпиады могут выполнить в школьных лабораториях. Достаточно высокая сложность заданий предполагает серьезную работу над изучаемым в школе и дополнительным материалом и требует наличия действительно глубокого интереса к химии. Выполненные и правильно оформленные работы (они хранятся в школе в течение трех лет и в любое время могут быть проконтролированы представителями Главного комитета Польских олимпиад) участники вступительного этапа сдают своим школьным учителям, которые проверяют их и определяют возможность участия школьника в последующих этапах олимпиады.

Первый очный этап проводится (по единым заданиям)

по округам в декабре. Проверку работ осуществляют специально созданные окружные комиссии при участии представителей Главного комитета, а победители этого этапа допускаются к участию во втором этапе, который обычно проводится в центрах воеводств в феврале.

Во втором и третьем, заключительном, этапах олимпиады участвуют лишь те, кто успешно справился с предыдущим заданием, причем работы участников второго этапа сразу после его окончания направляются на проверку в Главный комитет. Каждый из последних двух этапов продолжается в течение двух дней — в первый день участники выполняют теоретическое задание, обычно включающее три-четыре расчетные задачи, а во второй — экспериментальную работу по качественному и количественному анализу, разделению смесей и т. д., причем оценка экспериментальной работы проводится по объективным критериям (точность и правильность результата), а не по впечатлению о работе.

К заключительному этапу, который проходит в апреле — мае, допускаются наиболее подготовленные учащиеся. Так, в 1978/79 учебном году в первом этапе участвовало 1372 школьника и 175 учащихся техникумов, во втором — соответственно 564 и 101, а к участию в заключительном этапе было допущено 144 школьника и 28 учащихся техникумов.

Печать, радио и телевидение ПНР способствуют популяризации химических олимпиад. Полные тексты заданий всех этапов с решениями публикует журнал *Chemia w szkole*, там же сообщаются и общие итоги олимпиады каждого года. Молодежная и даже центральная пресса печатает имена победителей. Следует заметить, что победителям заключительного этапа предоставляются значительные преимущества при выборе будущей профессии: лауреаты олимпиады (а их, к примеру, в 1978 году было 34, в 1979 году — 30) получают право на зачисление в высшие учебные заведения ПНР без экзаменов, призеры освобождаются от приемных экзаменов по химии в высшие учебные заведения (естественно, если они в этом году завершают среднее образование).

Польские химики выступили в числе инициаторов организации Международных химических олимпиад, в которых в настоящее время участвуют представители 14 стран. Для участия в этих олимпиадах из победителей Польских олим-

пиад формируются команды, причем в их состав входят не только выпускники школ или лицеев, но и ученики старших классов. Юные химики ПНР с успехом выступают на этих международных соревнованиях. Когда в 1973 году на Международных химических олимпиадах начали присуждаться награды, первым ее получил польский школьник М. Гонет; он единственный за прошедшие после этого шесть олимпиад набрал полную сумму баллов (100 из 100 возможных). (В 1978 году М. Гонет, будучи уже выпускником университета, выступил как один из авторов-составителей «Сборника задач химических олимпиад», который частично использован при подготовке настоящего издания.) Дважды, в 1969 и 1978 годах, ПНР выступала организатором Международных химических олимпиад, причем X Юбилейная олимпиада проходила в 1978 году под эгидой ЮНЕСКО.

В основу предлагаемой вниманию советских читателей книги положены три сборника заданий Польских химических олимпиад, вышедших в 1964, 1972 и 1978 годах¹. Поскольку в каждом из этих сборников предлагались различные принципы классификации задач, при составлении настоящего издания мы приняли за основу классификацию сборника 1972 года как наиболее полно отражающего более чем 15-летние традиции польских олимпиад, хотя, несомненно, всякая классификация комплексных и сложных задач является достаточно условной. Как правило, каждый из разделов нашей книги завершают задачи, взятые из сборника 1978 года, которые предлагались участникам XVIII—XX Всепольских химических олимпиад, то есть они в известной мере отражают современную картину или относительно недавнее прошлое химических олимпиад в ПНР.

В процессе перевода в тексты заданий были внесены некоторые изменения и уточнения, что вызвано необходимостью привести их в соответствие с формулировками, принятыми в отечественных сборниках химических задач и на химических олимпиадах.

В настоящий сборник вошли главным образом задачи

¹ Kwapniewski Z., Szarszaniewicz T., *Zbiór zadań z olimpiad chemicznych*. Warszawa, Państwowe zakłady wydawnictw szkolnych, 1964; Kwapniewski Z., Kieszkowski R., *Zbiór zadań olimpijskich z chemii*. Warszawa, Państwowe zakłady wydawnictw szkolnych, 1972; Gonet M., Krajewski E., Ufnalski W., *Zbiór zadań z olimpiad chemicznych*. Warszawa, Wydawnictwa szkolne i pedagogiczne, 1978.

расчетного характера, особенностью их является приближение к реальным условиям химического эксперимента, где химику, как правило, не приходится иметь дело с «удобными для вычислений» величинами, кратными мольным значениям. Во многих задачах сборника используются не округленные, а точные значения атомных масс. Следует также отметить, что при наименовании химических соединений наряду с современной химической номенклатурой (принятой в настоящее время в нашей школе) применяются и различные другие системы номенклатур, что продиктовано стремлением приучить школьников читать и понимать химическую литературу вне зависимости от года ее издания. Кроме того, в задачах использованы различные единицы измерения физических величин (температуры, давления, теплоты), что также обусловлено практическими потребностями техники и промышленности, поскольку еще не все измерительные приборы переведены на систему СИ.

Более трех четвертей вошедших в сборник задач сопровождаются полными или краткими решениями. При переводе мы стремились сохранить разнообразие форм и способов решений, характерное для оригинала (оно связано с тем, что за период 1964—1978 гг. в составлении и подготовке решений задач, вероятно, участвовала большая группа преподавателей школ и вузов, которые различались по уровню научной и методической подготовки, степени требовательности к полноте и корректности решений, по стилю оформления решений). В случаях, когда решение оказывалось заведомо устаревшим по научному подходу или методике расчета, в него вносились необходимые коррективы — как в виде примечаний, так и без специальных оговорок. Записи некоторых уравнений и выводы формул, выполненные по нормам методики 50-х годов, заменены современными. Кроме того, необходимость сокращения объема книги (составленной на основе трех оригинальных сборников общим объемом свыше 35 листов) заставила нас во многих случаях использовать сокращенную форму записи математических операций.

Пользуясь случаем, нам хотелось бы поблагодарить руководителей команд ПНР на Международных химических олимпиадах А. Хоувальта, З. Козловского, Э. Краевского и В. Уфнальского за плодотворное обсуждение опыта проведения Польских химических олимпиад, что во многом облегчило нашу работу над переводом.

Настоящая книга отражает богатый опыт проведения химических олимпиад в ПНР и безусловно будет полезна не только школьникам, увлеченным химией, но и их педагогам, а также преподавателям высшей школы, которые принимают участие в организации работы со школьниками в химических кружках и школах юных химиков.

С. Чуранов

I ЗАДАЧИ

1 Периодический закон элементов Д. И. Менделеева и основные химические процессы

1. Какой из элементов II группы периодической системы — кальций или барий — имеет более ярко выраженные металлические свойства? Почему? Какой из них образует более сильную щелочь?

2. К какой группе периодической системы элементов следует отнести элемент, возникающий при радиоактивном распаде тория, если при этом испускаются четыре α - и две β -частицы?

3. а. Что такое атомная масса?

б. Сколько протонов и нейтронов содержит ядро элемента с порядковым номером 9 и атомной массой 19?

в. В каких группах и периодах главных подгрупп периодической системы расположены элементы, оксиды которых проявляют: а) основной характер, б) кислотный характер, в) амфотерные свойства?

г. В чем отличие электронных конфигураций элементов главных и побочных подгрупп?

д. Почему благородные газы не принимают участия в реакциях, приводящих к образованию ионов?

е. Какие названия дают обычно главным подгруппам периодической системы?

ж. Как называют элементы, расположенные в периодической системе дальше 90-го номера?

з. Дайте краткую характеристику типов радиоактивного излучения.

и. Чем отличается формулировка периодического закона, данная Д. И. Менделеевым, от современной?

к. Назовите элементы, которые при комнатной температуре образуют газообразные и жидкие простые вещества.

4. а. Что следует понимать под термином «атомная масса»?

б. В чем разница между атомной массой, выраженной в граммах, и грамм-атомной массой?

в. Что вам известно о количестве атомов в грамм-атомах (т. е. молях атомов) различных элементов?

г. Чему равна масса одного атома хлора в граммах?

5. Используя периодический закон, предскажите формулы соединений теллура с водородом и кислородом и дайте общую характеристику этих соединений.

6. Три элемента принадлежат к одной группе элементов периодической системы. Сумма атомных номеров двух крайних из них равна 76. Азотнокислая соль, образованная средним из этих элементов, используется для окрашивания огня фейерверка в красный цвет.

а. Назовите эти элементы.

б. К какой группе они принадлежат?

в. Какие природные соединения этих элементов вам известны и какие из них наиболее широко используют в промышленности? Объясните, почему.

г. Опишите строение атомов этих элементов и объясните, как меняются их химические свойства с ростом атомной массы.

7. Кислород имеет изотопы ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , а углерод — ^{12}C и ^{13}C . Сколько разновидностей молекул может содержать обычная двуокись углерода? Напишите их формулы и вычислите их молекулярные массы.

8. Используя периодический закон, дайте ответы на следующие вопросы:

а) какой химический элемент обладает наилучшими электронодонорными свойствами;

б) какой элемент имеет наибольшую электроотрицательность;

в) обладают ли оксиды свинца PbO и PbO_2 амфотерными свойствами;

г) какой из оксидов, As_2O_3 или Sb_2O_3 , образует более сильную кислоту;

д) каким образом и почему As_2S_3 реагирует с Na_2S ?

9. Назовите важнейшие промышленные способы получения водорода. Напишите уравнения соответствующих химических реакций и укажите, какие из них используются в отечественной химической промышленности. Какие из названных способов представляются наиболее перспективными в условиях нашей страны?

10. Дайте краткую характеристику щелочных металлов, обратив особое внимание на следующие моменты:

- а) положение этих элементов в периодической системе и строение их атомов;
- б) основные физические и химические свойства;
- в) взаимодействие с водой и кислородом воздуха;
- г) свойства гидроксидов этих металлов.

11. Назовите важнейшие соли серной кислоты. Для каждой из них укажите

- а) химическое и техническое название;
- б) формулу образуемого ею кристаллогидрата;
- в) практическое использование.

12. Назовите не менее пяти способов получения хлора из хлорида натрия в лабораторных условиях. Каждый из способов поясните уравнениями химических реакций.

13. Какие новые соединения можно было бы получить, исходя из алюмоаммонийных квасцов и располагая при этом только гидроксидом щелочного металла, серной кислотой и водой? Составьте план работы, опишите и объясните способы проведения и последовательность опытов. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Вычислите, какое примерно количество каждого из веществ теоретически можно было бы получать в каждом случае из 75 г квасцов и сколько граммов NaOH и H_2SO_4 потребовалось бы для проведения каждой реакции.

14. Какие химические процессы происходят при сгорании каменного угля в печи и какие физические явления при этом наблюдаются?

15. Напишите и объясните уравнения химических реакций получения из каменной соли: а) соды, б) хлора, в) едкого натра, г) водорода, д) соляной кислоты, е) гипохлорита натрия, ж) хлората натрия.

Как можно использовать названные выше вещества (если вы имеете необходимые дополнительные реактивы) для получения: а) кислорода, б) белильной извести, в) метилового спирта, г) алюмината натрия, д) инсектицида (вещества, уничтожающего насекомых) гексахлорана (гексахлорциклогексана)?

16. Неизвестную соль подвергли термической диссоциации, при этом на 1 моль соли образовалось только 3 моля объема газов. Сумма молекулярных масс этих газов равна 79.

а. Что это может быть за соль?

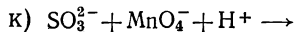
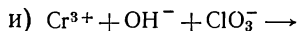
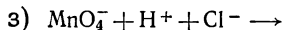
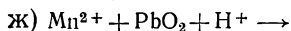
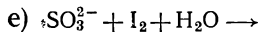
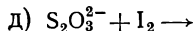
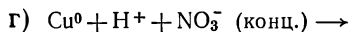
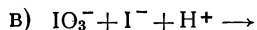
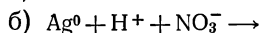
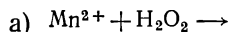
б) Напишите уравнения реакций: а) ее получения, б) термической диссоциации, в) электролитической диссоциации, г) действия соляной и серной кислот на эту соль.

17. Напишите уравнения реакций восстановления водородом и окисью углерода следующих окислов: Fe_3O_4 , Sb_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 .

18. Напишите уравнение реакций окисления Na_2SO_3 под действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии серной кислоты.

19. С каким элементом внутренней структуры атома связаны окислительно-восстановительные реакции?

20. Доведите до конца записанные ниже уравнения реакций, используя метод электронного баланса:



21. а. Из раствора дихромата калия получите чистый раствор сульфата хрома.

б. Используя раствор перманганата калия, получите двуокись марганца.

в. Из хлорида серебра получите раствор нитрата серебра.

г. Из раствора, содержащего $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, получите раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

22. Объясните, почему путем растворения алюминия в соляной кислоте и последующего выпаривания раствора нельзя получить безводный хлорид алюминия.

23. Опишите важнейшие технологические процессы, осуществляемые для получения алюминия. Когда и где был построен первый завод по производству алюминия?

24. В чем заключается метод получения соды по способу Сольве? Назовите все природные и искусственно получаемые вещества, используемые в этом методе, напишите уравнения происходящих при этом реакций.

25. Назовите лабораторные способы получения сероводорода и напишите уравнения соответствующих реакций.

а. Каковы физические и химические свойства H_2S ?

б. Укажите, каким способом можно получить в лаборатории сульфиды меди, кадмия, олова, аммония, ртути. Приведите уравнения соответствующих реакций и отметьте окраску названных сульфидов.

в. Объясните, какие реакции происходят при действии сероводорода в кислой среде на хлорное железо и двуххромовокислый калий, и напишите уравнения этих реакций.

26. Какие важнейшие соединения и каким образом можно получить из сернокислой меди, чтобы пополнить школьную коллекцию несколькими химическими веществами. Опишите и объясните, в какой последовательности и как следует проводить эти реакции, чтобы получить в чистом виде не только соединения меди, но и другие химические соединения, образующиеся вместе с ними.

27. а. Укажите основные продукты сухой перегонки (коксования) каменного угля.

б. Назовите несколько важнейших химических соединений, содержащихся в этих продуктах, напишите их структурные и молекулярные формулы, приведите хотя бы по одному примеру использования этих соединений.

28. Объясните, почему окраска подкисленного раствора KMnO_4 меняется, если пропускать через него ацетилен, но остается неизменной, если пропускать метан. Опишите физические и химические свойства метана и ацетилена. Приведите примеры использования этих веществ в технике, а также объясните, как их можно получить в лаборатории.

29. Опишите производство и применение ацетилена — важнейшего сырья для промышленного синтеза органических соединений.

30. Напишите уравнения реакций, с помощью которых, исходя из иодистого метила и иодистого этила, через промежуточную стадию получения пропилена можно синтезировать пропантриол.

31. Назовите и проанализируйте химические реакции, с помощью которых из этилового спирта через промежуточные стадии этиленгликоля и хлорэтилового спирта можно получить окись этилена. Напишите уравнения реакций. Объясните, к какой группе соединений можно отнести окись этилена.

32. Фосген, который некогда использовали в качестве боевого отравляющего вещества, может служить сырьем для производства многих различных соединений. С помощью химических уравнений опишите:

- а) как получается фосген;
- б) как из фосгена можно получить мочевины, а из нее — пластическую массу;
- в) каким образом можно (с некоторой степенью неточности) отличить эту пластмассу.

33. С помощью какой химической реакции можно отличить водный раствор глицерина от раствора глюкозы?

34. Расскажите, на каких промежуточных этапах производства сахара из сахарной свеклы мы имеем дело с

физическими процессами, а на каких — с химическими реакциями.

35. Каким последовательным химическим превращениям следует подвергнуть органическое вещество, полученное с использованием известняка, угля и воды, чтобы конечным продуктом этих реакций были а) ацетон, б) синтетический каучук?

Как из ацетона можно получить хлороформ и существуют ли более простые способы его получения?

Какое количество исходных веществ (в молях) теоретически необходимо для получения одного моля ацетона?

36. При окислении *o*-крезола образуется ароматическая оксикислота, которая под действием уксусного ангидрида дает соединение, известное под названием ацетилсалициловой кислоты.

а. Напишите уравнения реакций, в которых происходят названные превращения.

б. Предложите схему получения ацетилсалициловой кислоты из простейшего сырья (ацетилена, воды, кислорода, двуокиси углерода и т. д.).

в. Известно ли вам бытовое название этого соединения? С какой целью оно применяется?

37. Какие процессы лежат в основе крекинга нефти? Опишите с помощью соответствующих уравнений, как из нефти можно получить а) этиловый спирт, б) полистирол, в) искусственный каучук.

38. Предложите два различных способа получения в лабораторных условиях изопропилового эфира из пропилата калия. Изопропиловый эфир имеет формулу $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и используется в качестве высокооктановой добавки для улучшения качества топлива для двигателей внутреннего сгорания. В промышленности этот эфир получают из пропилена.

Используя один из предложенных способов — наиболее удобный в лабораторных условиях, — получите этот эфир.

39. Фабрики по производству косметики используют в качестве одного из видов сырья спирт, который получают из бензола и окиси этилена, синтезируемых из ацетилена.

а. Приведите уравнения реакций получения всех названных веществ на базе основных видов сырья (кокса, известняка, воды).

б. Какое количество карбида кальция потребуется для производства 50 кг этого спирта?

в. Кратко опишите отдельные стадии производства спирта и укажите необходимые катализаторы.

40. Покажите, каким способом древесные отходы (стружку, опилки) можно использовать для получения искусственного каучука. Приведите уравнения соответствующих химических реакций и вычислите, какое количество искусственного каучука можно получить из 1000 кг древесины, содержащей 50% чистой целлюлозы (учитывая при этом, что конечный выход каучука составляет 50% теоретически возможного).

41. Какими способами, используя в качестве исходного вещества кокс, можно синтезировать метилформиат и этилацетат? Напишите и объясните уравнения соответствующих реакций.

42. Каким последовательным химическим превращениям следует подвергнуть метан, чтобы в результате получить ацетон?

Приведите три примера более простых способов получения ацетона и расскажите о его применении. Напишите уравнения соответствующих реакций.

43. Выведите структурные формулы изомерных эфиров, которые можно получить в результате реакции монокарбоновых кислот (содержащих по 5 атомов углерода) с одноатомными спиртами (имеющими в молекуле по 4 атома углерода).

44. Какой объем воздуха (условия нормальные) необходим для сжигания 7 г фосфора, если продуктом реакции является P_2O_3 ?

45. Смесь содержит 35% сернокислого алюминия, 60% алюмокалиевых квасцов и инертные примеси. Вычислите, какое количество этой смеси необходимо для получения из нее 0,7 г окиси алюминия.

46. Учащиеся одной из школ имели для проведения опытов в химическом кружке 2 кг медного купороса и 3 кг алюмокалиевых квасцов. Из этих веществ они должны были получить оксид, хлорид и нитрат меди, а также аналогичные соединения алюминия. Руководитель кружка предложил ребятам организовать работу так, чтобы масса полученных соединений составила примерно $\frac{3}{4}$ массы исходных веществ. Кроме того, учащиеся должны были выделить в кристаллическом виде другие продукты реакций.

а. Напишите и объясните уравнения реакций, которые необходимо использовать для каждого отдельного процесса.

б. Рассчитайте (в молях) количество полученных солей и побочных продуктов.

в. Вычислите (в граммах) количества кислот и щелочей, необходимые для получения этих количеств солей.

47. Завод, изготавливающий синтетическое топливо по методу Фишера — Тропша, использует за сутки в качестве сырья для производства водяного газа 100 т кокса и некоторое количество светильного газа. Для синтеза используют синтез-газ, содержащий CO и H_2 в соотношении 1 : 2. Этот газ получают отдельно, смешивая в определенных отношениях водяной и конверсионный газы. В генераторах водяного газа периодического действия, которыми располагает завод, из 1 кг кокса получается на практике $1,8\text{ м}^3$ водяного газа. Непосредственно в процессе синтеза происходит реакция $xCO + 2xH_2 = (CH_2)_x + xH_2O$. Из 1 м^3 синтез-газа реально получается около 150 г углеводов, так называемого «синтина».

Требуется рассчитать:

а. Какое количество водяного газа производит завод в сутки?

б. Какое количество метана требуется конвертировать в сутки, чтобы после смешения с получаемым одновременно водяным газом производить синтез-газ необходимого состава?

в. Какое количество синтина завод производит за сутки?

48. Какое количество 87%-ного карбида кальция необходимо для получения 1 т ледяной уксусной кислоты при условии, что все реакции происходят со 100%-ным выходом?

49. На промышленном предприятии был проведен анализ воздуха с целью определения содержания в нем сероводорода. Для этого 110 л загрязненного сероводородом воздуха при 17°C и давлении 1 атм пропустили через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. В результате реакции было восстановлено 0,346 г KMnO_4 .

Каково процентное (по объему) содержание сероводорода в воздухе и насколько эта концентрация опасна для работающих, если, согласно нормам, содержание сероводорода в воздухе для предприятий не должно превышать 0,01 мл/л?

50. Пользуясь учебниками и соответствующей дополнительной литературой, ознакомьтесь с технологией производства алюминия.

На основе найденных сведений напишите уравнения реакций, ведущих к получению Al_2O_3 , если сырьем являются боксит, гашеная известь, сода.

Вычислите теоретический расход боксита на 1 т Al_2O_3 (если боксит содержит 35% примесей), а также расход электродной массы с 80%-ным содержанием углерода на 1 т выделенного в процессе электролиза алюминия. Известно, что при выделении на катоде 2 г-атомов алюминия одновременно образуется $\frac{3}{2}$ моль CO и $\frac{3}{4}$ моль CO_2 .

51. Для получения хромовокалиевых квасцов использовали дихромат калия, 40%-ную серную кислоту и 96%-ный этиловый спирт. При выходе продукта реакции не менее 84,17% было получено 42 г квасцов.

Опишите порядок производимых при этом операций и вычислите количество исходных веществ, необходимых для получения названного количества препарата.

52. Ненасыщенные углеводороды окисляются под действием разбавленного холодного раствора марганцовокислого калия.

а. Какой основной продукт реакции образуется при пропускании этилена через промывную склянку, содержащую 500 мл разбавленного KMnO_4 ?

б. Какое количество (в граммах) этого вещества было получено, если масса образовавшейся двуокиси марганца оказалась равной 1,74 г?

в. Какой объем этилена был использован, если реакция проходила при температуре 8°C и давлении 1 атм?

г. Какова нормальность раствора KMnO_4 , если окислитель прореагировал полностью?

д. Напишите уравнение окислительно-восстановительного процесса в молекулярной и ионной формах.

53. Анилин можно получить из хлорбензола, фенола или нитробензола.

а. Напишите уравнения реакции получения анилина на базе указанных веществ через ацетилен и бензол, беря за исходное карбид кальция.

б. Какие количества исходного сырья необходимы для получения 1 т анилина из карбида (через промежуточную стадию нитробензола), содержащего 95% CaC_2 , железа и 22%-ной соляной кислоты? Степень превращения карбида в анилин принять равной 60%.

54. Из коксового газа, не содержащего сероводорода, сероуглерод удаляют, пропуская газ через контактную массу, состоящую из гидроксида железа (III) и углекислого натрия.

Кроме контактной массы в реакции с сероуглеродом принимает участие также водород, содержащийся в коксовом газе, а в результате реакции помимо сероводорода образуются метан и этилен. В реакции с контактной массой в случае, если к смеси добавлен кислород, остатки сероводорода окисляются, образуя сульфат натрия.

Составьте уравнения реакций, происходящих в процессе очистки газа от сероуглерода, и вычислите объем паров сероуглерода в 1 м³ газа, если после очистки 50 м³ газа было получено 62,4 г сульфида железа (II) и 6,72 л двуокиси углерода (объем последней измерялся при нормальных условиях).

55. В результате окисления 80 г олеиновой кислоты получено две новые кислоты. Напишите схему реакции, назовите эти кислоты, а также вычислите, сколько граммов каждой из них было получено.

56. При действии концентрированной серной кислоты на иодид калия получено 150 мл иодоводорода и 400 мл двуокиси серы (объем измерен при нормальных условиях).

Вычислите:

а) сколько получено иода;

- б) сколько использовано для реакции иодида калия;
в) сколько 80%-ной серной кислоты при этом вступило в реакцию.

57. При производстве кальцинированной соды по методу Сольве происходит регенерация аммиака, при этом маточный раствор после кристаллизации гидрокарбоната смешивается с известковым молоком и полученная масса нагревается.

Можно ли было сэкономить некоторое количество топлива в этом процессе, если использовать тепло реакции негашеной извести с водой и в раствор вместо известкового молока вводить негашеную известь.

Исходя из предположения, что фабрика ежедневно производит 12 т соды, вычислите:

а) какое количество негашеной извести, содержащей 96% CaO , следует использовать для регенерации аммиака из маточного раствора, полученного в итоге дневного производства соды, если избыток используемой негашеной извести должен составлять 2% от теоретически вычисленного количества CaO ;

б) какое количество угля, необходимого для подогрева раствора, ежедневно можно сэкономить, вводя вместо известкового молока негашеную известь, если известно, что теплота сгорания угля равна 7200 ккал/кг (и только 70% этого тепла используется практически), а теплота реакции окиси кальция с водой составляет 15 ккал/моль.

58. Исходными веществами для получения щавелевой кислоты служат металлический натрий, двуокись углерода или формиат натрия, причем в обеих реакциях получают одно и то же количество щавелевой кислоты. Из кислоты, полученной в одной из этих реакций, приготовлен 1 л раствора. Проба раствора (объемом 25 мл) окислена раствором марганцовокислого калия, в 1 мл которого содержится 0,00316 г KMnO_4 . В среднем (из нескольких титрований) на реакцию расходуется 50 мл раствора KMnO_4 .

Составьте уравнения всех названных реакций и определите, какие количества исходных веществ были взяты для проведения каждого из них.

59. В 100 мл воды растворили a граммов сульфита натрия и к полученному раствору добавили b граммов иода,

затем раствор встряхивали до полного растворения иода. По окончании к полученному раствору добавили раствор нитрата серебра. Выпавший осадок после промывания разбавленной азотной кислотой и водой высушили и получили 1,327 г иодида серебра.

Вычислите, какие количества иода и сульфита натрия вступили в реакцию, если количества израсходованного иода и сульфита натрия находились в стехиометрическом отношении.

Напишите уравнения соответствующих химических реакций, используя метод электронного баланса.

Определите нормальность раствора сульфита натрия.

60. Некоторое количество нитрата калия подвергли мягкому восстановлению путем нагревания соли со свинцом. Полученная после реакции масса была экстрагирована избытком 3%-ного раствора хлорида аммония. Полученный при этом раствор подкислили разбавленной серной кислотой и нагрели. В результате нагревания выделился газ, который собрали в эвдиометр. Объем газа при температуре 17°C и давлении 740 мм рт. ст. составил 48,9 мл. Установлено, что собранный газ не реагирует с подкисленным раствором иодида калия и не горит.

а. Напишите уравнения происходящих химических реакций.

б. Назовите окислитель и восстановитель в каждой из реакций.

в. Вычислите, какое количество свинца вступило в реакцию.

61. В воде растворили 0,72 г белильной извести CaOCl_2 (хлорная известь). К полученному раствору добавили соляную кислоту и иодид калия и образовавшийся раствор оттитровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. На титрование было израсходовано 36,8 мл указанного раствора. Какое количество хлора можно получить из 100 г проанализированной хлорной извести?

62. Оксалат натрия получали нагреванием технического формиата натрия, загрязненного карбонатом натрия. Для определения содержания щавелевокислого и углекислого натрия в образовавшейся после реакции смеси 1,0 г полученного технического оксалата обрабатывали избытком кон-

центрированной серной кислоты. В результате реакции выделилось 322,0 мл газа (при нормальных условиях).

Другой образец того же технического оксалата натрия массой 0,75 г использовали для определения нормальности раствора двуххромовокислого калия. Для полного завершения реакции, которая происходила в присутствии серной кислоты, потребовалось 50 мл раствора двуххромовокислого калия.

а. Объясните, почему в техническом оксалате натрия содержится карбонат.

б. Напишите уравнения названных процессов.

в. Вычислите процентное содержание Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в техническом оксалате натрия.

г. Вычислите нормальность раствора двуххромовокислого калия, использованного для титрования.

63. При анализе некоторого раствора смеси солей в нем были обнаружены ионы Na^+ , Cl^- , Br^- , I^- .

После выпаривания 20 мл этого раствора сухой остаток имел массу 1,732 г. Другой образец раствора смеси солей такого же объема встряхивали с бромной водой и после выпаривания получили 1,685 г сухого остатка. Из третьего образца также объемом 20 мл после насыщения хлором и выпаривания получили 1,4625 г сухого остатка.

а. Вычислите концентрацию (в граммах) отдельных ионов в растворе.

б. Какие количества брома и иода можно получить, переработав 1 м³ этого раствора?

64. Для определения содержания мышьяка в природном трисульфиде мышьяка (аурипигменте) взвесили 2,748 г этого полезного ископаемого и подвергли его окислению смесью гипохлорита натрия и гидроксида натрия. Образовавшиеся при реакции хлорид-ионы связали с помощью нитрата серебра, получив при этом 20,09 г AgCl .

Вычислите процентное содержание сульфида мышьяка в названном полезном ископаемом и количество израсходованного гипохлорита натрия.

65. При действии горячей концентрированной азотной кислотой на некоторое определенное количество сульфида мышьяка было получено 703,3 мл окиси азота NO (объем измеряли при температуре 27°C и давлении 744,8 мм рт. ст.).

Составьте уравнение реакции, вычислите массу сульфида мышьяка и массы продуктов реакции, а также укажите восстановитель и окислитель.

66. Общая жесткость воды складывается из временной и постоянной жесткостей.

Вычислите общую, временную и постоянную жесткости минеральной воды в немецких градусах, если, согласно химическому анализу, в 1 л этой воды находится в пересчете на оксиды 0,0024 г K_2O , 1,100 г Na_2O ; 0,1486 г CaO ; 0,129 г MgO , а также 0,460 г хлорид-иона и 0,015 г сульфат-иона (SO_4^{2-}).

67. Анализ природной воды показал, что в 1 л ее содержатся следующие количества солей: 130,5 мг $CaCO_3$; 21,5 мг $MgCO_3$; 12,3 мг $CaSO_4$ и 1,8 мг $MgSO_4$ [наличие в воде $MgCO_3$ и $CaCO_3$ надо понимать как формальный результат пересчета концентраций $Mg(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$].

Вычислите жесткость этой воды в немецких градусах, зная, что 1 немецкий градус соответствует жесткости воды, в 1 л которой содержится 10 мг CaO .

68. В результате анализа природной воды установлено, что 1 л ее содержит 130,5 мг $CaCO_3$; 21,5 мг $MgCO_3$; 12,3 мг $CaSO_4$ и 1,8 мг $MgSO_4$ [наличие $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в растворе следует понимать как результат пересчета концентраций $Mg(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$].

Сколько гашеной извести и безводной соды необходимо взять, чтобы осадить вызывающие жесткость элементы из 1 м³ анализируемой воды? Известь, которой мы располагаем, содержит 92% окиси кальция, а сода — 97% углекислого натрия.

69. При комнатной температуре приготовили следующие растворы: 0,1 н. $Ca(HCO_3)_2$; 0,02 н. $Mg(HCO_3)_2$; 0,01 н. $CaSO_4$ и 0,05 н. $MgSO_4$. Затем взяли по 250 мл каждого из растворов и смешали вместе.

Составьте необходимое химическое уравнение осаждения и вычислите, какое количество 93%-ной окиси кальция и 98%-ной безводной соды потребуется для осаждения ионов кальция и магния, содержащихся в полученной смеси растворов.

70. Для определения степени протекания реакции серы с водным раствором сульфита натрия взяли два одинаковых образца раствора, образовавшегося после реакции.

Первый образец объемом 10 мл разбавили дистиллированной водой, подкислили разбавленной серной кислотой, взятой в избытке, и оттитровали 22 мл 1 н. раствора марганцовокислого калия.

Второй образец обработали избытком бромной воды и прокипятили до исчезновения первоначально выпавшего осадка. К полученному во втором опыте раствору добавили небольшой избыток раствора хлорида бария. Масса выпавшего при этом осадка соли бария после прокаливании была равна 4,9015 г.

а. Составьте химические уравнения происходящих реакций.

б. Определите глубину протекания реакции.

71. Продукты сгорания бромистого этила обработали раствором калийной щелочи, которая полностью поглотила их, затем удалили бромид-ион, израсходовав для этого 20 мл хлорной воды. Для определения содержания свободного хлора в хлорной воде потребовалось 25 мл 0,5%-ного раствора тиосульфата натрия на титрование раствора, полученного после добавления к ней иодида калия.

Установите количество бромистого этила, подвергнутого сжиганию, напишите и объясните уравнения необходимых химических реакций, названных в задаче.

72. Кусок латуни, содержащей 60% меди и 40% цинка, растворили в азотной кислоте и полученный раствор разделили на две части. К одной части прибавили избыток аммиачной воды, к другой — избыток натриевой щелочи и прокипятили.

а. Напишите уравнения соответствующих химических реакций и объясните процессы, происходящие при действии азотной кислоты на латунь, а также аммиака и едкого натра на образовавшийся раствор.

б. Определите соотношение расхода концентрированной и разбавленной азотных кислот, необходимых для реакции с одним и тем же образцом латуни.

в. Вычислите, какой объем 27,12%-ной азотной кислоты (плотность 1,165 г/мл) необходимо израсходовать на растворение 41,54 г латуни.

г. Предложите способ использования образовавшегося раствора для получения из него чистого хлорида меди(II) и окиси цинка.

73. В состав образца сплава массой 26,47 г входят алюминий, магний и кальций. Содержание кальция в сплаве составляет 6,5%. Из указанного количества сплава получено 22,35 г окиси алюминия.

Сколько граммов пирофосфата магния можно получить из этого количества сплава?

74. В процессе производства сахара-рафинада на сахарном заводе расходуют 2,5 кг гашеной извести на каждые 100 кг переработанной сахарной свеклы.

а. Какое количество 85%-ного карбоната кальция переработает завод в течение 93 дней, если ежедневно он перерабатывает 15 000 центнеров свеклы?

б. В каких процессах производства сахара используется гашеная известь?

в. Вычислите, сколько тонн чистого CO_2 получится из определенного выше количества карбоната кальция, а также расскажите, какое применение находит CO_2 в производстве сахара.

75. *n*-Пропиловый спирт подвергли ряду химических реакций, используя последовательно трихлорид фосфора, спиртовой раствор гидроокиси калия, бром, затем опять спиртовой раствор гидроокиси калия. Полученный продукт подвергли действию воды в присутствии сульфата ртути.

а. Напишите уравнения происходящих химических реакций, назовите промежуточные соединения и конечный продукт.

б. Сколько граммов конечного продукта можно получить, используя для реакции 100 г *n*-пропилового спирта, если реакция протекает со 100%-ным выходом?

76. При производстве мыла из жира (с выходом 85%) получено 7898,2 кг глицерина.

Какое количество жира было использовано для производства, если одна из спиртовых групп глицерина была этерифицирована пальмитиновой кислотой, а остальные — масляной кислотой?

77. Этиловый спирт в количестве 92 г подвергли ряду превращений, в результате которых было получено соединение, имеющее молекулярную формулу $C_2H_6O_2$ и дающее после окисления щавелевую кислоту. Щавелевая кислота была этерифицирована метиловым спиртом.

Какое количество метанола было использовано, если реакция, дающая соединение $C_2H_6O_2$, протекала с 60%-ным выходом, реакция окисления, приводящая к получению щавелевой кислоты, имела 100%-ный выход, а метиловый спирт был взят с избытком 30%?

78. Для предложенной цепочки превращений этиловый спирт $\xrightarrow{1}$ уксусный альдегид $\xrightarrow{2}$ уксусная кислота $\xrightarrow{3}$ этилацетат

а) напишите уравнения реакции 1, 2, 3;

б) вычислите количество полученного конечного продукта при следующих условиях:

1) количество исходного продукта — этилового спирта — составляло 1 т;

2) реагенты для проведения каждой реакции были взяты с избытком;

3) выход каждой реакции составлял 80% по отношению к основному веществу.

79. Одинаковые количества бутилового спирта подвергли этерификации: в первом случае — азотной кислотой, во втором — органической одноосновной кислотой. Было получено 2 сложных эфира, причем выяснилось, что молекулярная масса бутилнитрата на 2,59% больше, чем молекулярная масса сложного эфира органической кислоты.

а. Какую органическую кислоту применяли для этерификации?

б. Напишите оба уравнения этерификации.

в. Какие количества (в граммах) названных сложных эфиров вы получите, располагая первоначально 1,1 моля бутилового спирта?

г. Напишите уравнения всех известных вам реакций получения органической кислоты, строение которой вы установили.

80. При получении этанола из ацетилена уксусный альдегид подвергают действию водорода.

а. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

б. Вычислите, какое количество (в миллилитрах) водорода, необходимого для восстановления 10 г уксусного альдегида, следует собрать в эвдиометре над водой при температуре 18°C и давлении 734 мм рт. ст.

81. Существует возможность получения ацетона из карбида кальция. Соответствующий процесс включает пять основных химических реакций. Приведите химические уравнения каждой реакции и рассчитайте количество ацетона, полученного из 1 кг карбида кальция, если выход первой реакции равен 99 %, второй — 90 %, третьей — 95 %, четвертой — 100 %, а пятой — 70 % теоретически возможного.

82. Электролизу подвергли 3,5 моля воды.

Вычислите сколько получено: а) молей кислорода; б) граммов кислорода; в) молекул кислорода; г) какой объем занял бы полученный кислород при температуре 290К и давлении (2 атм+180 мм рт. ст.)?

83. На сульфид натрия в количестве 7,5 г подействовали концентрированной серной кислотой. В результате химической реакции образовалось некоторое количество серы, сероводорода и двуокиси серы (в отсутствие H_2O реакция между SO_2 и H_2S не происходит). Образовавшуюся серу отделили, промыли водой и, высушив, подвергли сжиганию, получив при этом 1,96 л двуокиси серы (условия нормальные).

Вычислите:

- а) количество образовавшегося сероводорода (m^3);
- б) количество полученной двуокиси серы (моли).

84. Образец смеси бихромата калия и двухводного бихромата натрия массой 5,94 г использовали для приготовления 1 л водного раствора. К 25 мл приготовленного раствора добавили 50 мл раствора сульфата железа(II) концентрацией $c_1=0,102$ моль/л, а затем разбавленную серную кислоту. Избыток непрореагировавшего сульфата железа(II) оттитровали в 16,8 мл раствора марганцовокислого калия. Концентрацию (c_2) раствора марганцовокислого калия определили по отношению к оксалату натрия. Для окисления 0,2211 г последнего соединения (в присутствии разбавленной серной кислоты) израсходовали 26,4 мл раствора марганцовокислого калия.

а. Напишите ионные и молекулярные уравнения проведенных химических реакций.

б. Вычислите процентное содержание 1) бихромата калия, 2) бихромата натрия, 3) воды в исследуемом образце.

в. Сколько граммов этилового спирта можно окислить (с образованием соответствующего альдегида) при помощи содержащихся в пробирке бихроматов?

85. Эквимолекулярную смесь хлората и перхлората калия прокалили до полного выделения из них кислорода, объем которого составил 832,3 мл при давлении 836 мм рт. ст. и температуре 17°C. Определите массу использованного образца смеси солей.

86. Исследуемая смесь включала порошкообразную металлическую медь, окись и закись меди. Образец этой смеси нагрели вместе с разбавленной серной кислотой. Было обнаружено, что оставшийся металлический осадок весит в четыре раза меньше, чем первоначальный образец. Второй образец нагрели вместе с концентрированной соляной кислотой и установили, что в реакцию с кислотой вступило 85% навески этого образца.

Каким образом можно выделить из исследуемой смеси всю содержащуюся в ней медь? Какое количество (в граммах) этой смеси потребуется для получения 42,5 г меди?

87. Одним из методов получения натриевого щелока является каустификация — действие извести на раствор углекислого натрия. На заводе каустификации подвергли 2346 л «сырого» раствора Na_2CO_3 плотностью 1,278 кг/л, который содержал 29,54% Na_2CO_3 и 5,20% NaOH (проценты по массе).

Для каустификации пригоден и «сырой» раствор с 10%-ным содержанием NaOH . Однако, чтобы снизить стоимость производства каустической соды, связанную с выпариванием в аппаратах, было решено «сырой» раствор соды разбавить водой так, чтобы при полной каустификации получить в конечном итоге щелок, содержащий 13% NaOH .

Сколько тонн воды потребуется добавить и сколько натриевого щелока будет получено в конечном результате?

88. В результате действия концентрированного раствора KOH на пропилиодид образовалось газообразное

вещество, которое пропустили через серную кислоту. Полученное после этого другое вещество обработали водой.

а. Напишите уравнения соответствующих реакций.

б. Каково строение конечного продукта этой реакции?

Дайте название полученного соединения по тривиальной и женевской номенклатурам.

89. В 400 мл 25%-ной серной кислоты плотностью 1,18 г/л всыпали по 100 г следующих порошкообразных веществ: ZnO , $BaSO_4$, SnO_2 . Полученную смесь нагрели и перемешали, пытаясь добиться полного растворения веществ, однако, несмотря на это, образовался осадок.

Установите качественный и количественный составы этого осадка.

90. При обжиге 10 т пирита (FeS_2), содержащего примеси, получено 3500 м³ SO_2 (в пересчете на нормальные условия).

Вычислите процент загрязнения.

91. Нагрели 1 кг смеси, включающей 50% $CaOCl_2$, 30% $Ca(OCl)_2$ и 20% $CaCl_2$. В результате реакции была получена смесь хлората и хлорида кальция, суммарная масса которой также равна 1 кг.

Вычислите процентное содержание в ней хлората кальция.

92. Смесь, состоящую из хлора (массой 0,75 г) и водорода (объемом 230 мл, при нормальных условиях), подвергли действию ультрафиолетового излучения, пытаясь добиться полного синтеза хлористого водорода.

а. Какое число частиц хлористого водорода образовалось?

б. Какова масса элемента, оставшегося в свободном состоянии, т. е. находящегося в избытке?

93. В процессе гашения чистой жженой извести подачу воды прекратили, когда масса извести увеличилась на 25%.

Полностью ли жженная известь при этом превратилась в гашеную?

94. Мощность печи для окисления аммиака в окись азота равна 15 т/сутки.

Какое количество 45%-ной азотной кислоты в сутки можно произвести, если эффективность печи составляет

92%? Насколько возрастет производство кислоты в результате применения лучшего катализатора (платиновой сетки), повышающего эффективность до 96%? Напишите уравнения соответствующих химических реакций, происходящих в процессе получения азотной кислоты из аммиака.

95. 60 см³ полуводяного газа, состоящего из водорода, окиси углерода, двуокиси углерода и азота, подвергли количественному анализу. С этой целью раствором натриевой щелочи удалили СО₂, а оставшийся газ (объемом 57 см³) смешали с 30 см³ кислорода и подожгли электрической искрой. После того как вновь установились первоначальная температура и давление газа, объем образовавшейся газовой смеси — двуокиси углерода, азота и избытка кислорода — составил 30 см³. Далее с помощью раствора NaOH двуокись углерода удалили опять. Объем оставшегося газа, состоящего из азота и избытка кислорода, оказался равным 6 см³.

Напишите:

- а) реакции получения полуводяного газа;
- б) реакции, происходящие в процессе анализа газа;
- в) установите процентный состав исследуемого газа.

96. При реакции металлического калия (в количестве 2,75 г) с этиловым спиртом получено некоторое количество водорода.

а. Каков объем полученного водорода при температуре 20°C и давлении 770 мм рт. ст.? (Разница уровней воды в цилиндре, где собирался водород, и пневматической ванне равна 12 см.)

б. Сколько образовалось этилата калия?

в. Сколько этилового спирта (в граммах) вступило в реакцию?

г. Сколько гидроокиси калия (в молях) можно получить в результате гидролиза этилата калия и какова концентрация полученного раствора гидроокиси, если его объем равен 75 мл?

97. К 150 л природного солевого раствора плотностью 1,07 кг/л, содержащего иодид калия, прибавили после подкисления 1200 мл раствора нитрита натрия концентрацией 10% (по массе) и плотностью 1,04 г/мл.

Исходя из того что реакция между иодидом калия и нитритом натрия носит количественный характер, вычис-

лите содержание иода (в процентах по массе) в природном солевом растворе.

98. Сколько граммов CaCO_3 выпадает в осадок, если к 400 мл 0,5 н. раствора CaCl_2 добавить в избытке раствор соды?

99. Для определения степени влажности суперфосфата смешали 10 г этого вещества с измельченным карбидом кальция. Выделившиеся в результате реакции 40 мл газа собрали при давлении 738 мм рт. ст. и температуре 15°C .

а. Определите влажность (в процентах) исследуемого образца суперфосфата.

б. Полагая, что состав суперфосфата соответствует теоретической формуле $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, определите общее количество воды, содержащейся в исследуемом образце.

100. Какое количество KMnO_4 в а) грамм-эквивалентах, б) литрах 0,2 н. раствора, в) граммах и г) молях можно восстановить подкисленным серной кислотой раствором, если использовать 50 л SO_2 при температуре 25°C и давлении 720 мм рт. ст.? Напишите уравнение соответствующей химической реакции окисления — восстановления.

101. В результате действия 0,01 н. раствора азотной кислоты на некоторое количество цинка получены конечные продукты реакции: 0,77 г нитрата аммония и нитрат цинка.

Какие количества азотной кислоты и цинка израсходованы для проведения этой реакции?

Напишите уравнение соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

102. Подкисленный серной кислотой раствор бихромата калия восстанавливали двуокисью серы, полученной при нагревании концентрированной серной кислоты с медью.

Напишите уравнения соответствующих химических реакций и вычислите:

а) количества бихромата калия, серной кислоты и меди, которые необходимо израсходовать, чтобы получить 28 г сульфата хрома;

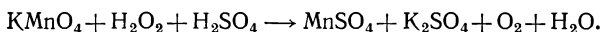
б) количество и объем израсходованного SO_2 (при давлении 74 см рт. ст. и температуре 23°C).

103. Вычислите, какое количество бихромата калия потребуется для получения 10 л хлора при температуре 14°C и давлении 772 мм рт. ст., если на двуххромовокислый калий подействовать соляной кислотой.

104. а. Что такое окислитель?

б. Что такое восстановитель?

в. Подберите коэффициенты уравнения реакции



г. Сколько молей свободного кислорода образовалось, если известно, что 3 моля марганцовокислого калия прореагировало количественно с перекисью водорода в присутствии серной кислоты?

д. Сколько граммов MnSO_4 находится в растворе после реакции?

105. Огарки, образующиеся в печи при обжиге образца пирита, прокалили в токе водорода. Полученный металл обработали при нагревании разбавленной соляной кислотой и получившийся раствор, добавив к нему перекись водорода, насытили аммиаком. Выделившийся бурый осадок отделили и растворили в соляной кислоте, а затем прибавили к нему около 1 г иодида калия. Полученный темно-бурый раствор обесцветили, используя для этой цели 0,79 г тиосульфата натрия.

а. Напишите химические уравнения проведенных реакций.

б. Вычислите процент загрязнения пирита, если известно, что масса обожженного образца равна 1,1 г.

106. В результате реакции ортофосфата кальция с магнием образуются фосфид кальция и оксид магния.

Сколько литров воздуха, содержащего 21 % кислорода (по объему), необходимо для сгорания фосфористого водорода, который выделится в результате реакции фосфида кальция с водой, если для восстановления было использовано 3 г-экв магния, а объемы газов измерялись при нормальных условиях?

107. Для превращения 2,5 т кристаллической соды (содержащей 3,2% загрязнений) в гидрокарбонат натрия NaHCO_3 была использована двуокись углерода при температуре 17°C и давлении 735 мм рт. ст.

а. Какой объем CO_2 (м³) необходимо израсходовать для проведения этой реакции, если ее потери в ходе процесса составляют 1,3% (по объему)?

б. Какое количество 93%-ного известняка требуется обжечь, чтобы получить данное количество CO_2 ?

108. Кристаллическая сода содержит 1,2% загрязнений.

Сколько литров CO_2 необходимо израсходовать, чтобы перевести в гидрокарбонат натрия NaHCO_3 1,5 т этой соды?

Сколько килограммов известняка, содержащего 92,2% чистого CaCO_3 , необходимо прокалить, чтобы получить требуемое для реакции количество CO_2 , если во время обжига потери CO_2 составляют 1,3%?

Температура CO_2 в процессе насыщения раствора соды составляет 17°C, атмосферное давление равно 735 мм рт. ст.

109. Сколько килограммов 78,04%-ной серной кислоты получится из 1 т пирита, содержащего 75,3% FeS_2 , 13,1% CuFeS_2 и 11,6% загрязнений? Потери при обжиге пирита составляют 1,5% объема SO_2 , который образуется в этом процессе; потери же, связанные с производством кислоты, равны 0,2%.

Вычислите также объем, который занимает полученная при этом H_2SO_4 , если 1 л 78,04%-ной серной кислоты имеет массу 1,71 кг.

110. При давлении 200 атм и температуре 500°C 1000 м³ смеси газов, содержащей 25% (по объему) азота и водорода, пропустили над катализатором — платиновой сеткой. Количество полученного при этом аммиака составило 12% от теоретически возможного. Аммиак был полностью окислен при пропускании его в смеси с избытком воздуха над катализатором, изготовленным из платиновой сетки. В результате окисления образовалась азотная кислота, которая растворилась в образовавшейся одновременно воде.

Сколько тонн раствора азотной кислоты было получено?

111. Карбид кальция в количестве 1347,39 кг, на 95% состоящий из чистого карбида, обработали водой, а выде-

лившийся газ пропустили через раствор серной кислоты, содержащей сульфат ртути.

Образовавшуюся при этом жидкость подвергли восстановлению водородом в присутствии никеля. Выход вещества в результате названных выше реакций составлял 80% от теоретически возможного.

а. Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите отдельные продукты реакций.

б. Вычислите количество полученного продукта (в килограммах) при условии, что он содержит 95% чистого соединения, а остальное составляет вода.

112. Некоторый препарат технического фосфида цинка загрязнен металлическим цинком. В результате действия соляной кислоты на данное вещество получены фосфористый водород и водород (в отношении 5 : 1).

Каково процентное содержание металлического цинка в исследуемом препарате?

113. Напишите основные уравнения реакций, происходящих при производстве соды аммиачным методом Сольве, а также процессов регенерации основных щелоков после кристаллизации NaHCO_3 .

Вычислите, какие количества поваренной соли (в килограммах), газа, содержащего 30% двуокиси углерода, и газа, содержащего 90% аммиака (условия нормальные), потребуются для производства 1000 кг кальцинированной соды по названному методу (плотность CO_2 равна 1,98 кг/м³, плотность NH_3 — 0,75 кг/м³).

114. Теплота образования некоторого газообразного углеводорода равна 24,82 ккал/моль. В результате сгорания образца этого углеводорода выделилось 13,2651 ккал тепла. Образовавшаяся при этом двуокись углерода весит в три раза больше, чем исследуемый образец.

Зная, что теплота сгорания угля равна 84,052 ккал/моль, а теплота сгорания водорода — 68,317 ккал/моль, вычислите теплоту сгорания исследуемого углеводорода (ккал/моль). Какова была масса сожженного образца этого углеводорода?

115. Для получения хрома алюминотермическим методом использовано 100 кг хромита, содержащего 55% Cr_2O_3 .
Вычислите:

- а) теоретическое количество полученного хрома;
- б) теоретический расход алюминия, необходимый для получения этого количества хрома;
- в) тепловой эффект восстановления Cr_2O_3 , если известно, что теплота образования Al_2O_3 составляет 380 ккал/моль, а теплота образования Cr_2O_3 — 273 ккал/моль.

116. Смесь двух органических веществ (в количестве 44 г) с одной и той же молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ обработали кислым углекислым натрием.

Одно из этих веществ прореагировало с кислым углекислым натрием, при этом выделилась двуокись углерода и образовалось 22 г натриевой соли органической кислоты. Из второго вещества при нагревании с концентрированным раствором едкого натра был получен этиловый спирт.

- а. Установите, каково было строение этих веществ.
- б. Напишите возможные структурные формулы веществ.
- в. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
- г. Вычислите, сколько этилового спирта образовалось в реакции с едким натром.

117. В результате анализа установлено, что в 1 л воды, предназначенной для питания парового котла, содержится 128 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 13,5 мг $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 15,4 мг CaSO_4 и 3,9 мг MgSO_4 .

- а. Вычислите общую жесткость воды в немецких градусах, а также миллиграмм-эквивалентах на литр.
- б. Какие количества негашеной извести и соды потребуются для устранения жесткости 1 м³ воды, если негашеная известь содержит 93% CaO , а сода 98% Na_2CO_3 ?

118. Зная, что 1 немецкий градус жесткости воды соответствует 10 мг CaO , содержащимся в 1 л воды, а также, что 1,4 мг CaO соответствуют 1,0 мг MgO , вычислите:

- а) чему равна общая жесткость воды в немецких градусах, если анализом установлено, что в 1 л исследуемой воды содержится 181 мг CaO и 22 мг MgO ;
- б) какие количества негашеной извести и соды необходимо использовать, чтобы устранить жесткость 1 м³ (1000 л) этой воды, если ее постоянная жесткость составляет 2,83% общей жесткости.

119. а. Вычислите, какой объем жесткой воды, содержащей 0,036 г CaCO_3 в 1 л, можно смягчить при помощи 700 г пермутита (алюмосиликата) с формулой $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ [содержание CaCO_3 следует понимать как результат пересчета концентрации $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$].

б. Напишите уравнение соответствующей химической реакции смягчения воды пермутитом.

в. Вычислите, сколько килограммов хлорида натрия потребуется использовать для регенерации использованного пермутита.

120. Скорость пропускания смеси двуокиси серы с воздухом через 1 м³ ванадиевого катализатора равна 1000 м³/ч.

Какое количество двуокиси серы при этом не прореагирует, если известно, что в контактном аппарате находится 8 м³ катализатора, обеспечивающего степень превращения 96 %, а содержание двуокиси серы в смеси составляет 5 % (по объему)?

Чему равны потери двуокиси серы за сутки? Насколько они возрастут, если вместо ванадиевого катализатора использовать железистоокисный со степенью превращения 65 %?

121. Завод по производству соляной кислоты выпускает в сутки также 15 т 98,6%-ного сульфата натрия, содержащего в качестве примеси 0,5 % хлорида натрия. В ходе производства получается 33%-ная соляная кислота. Расход топлива равен 16 % от веса безводного сульфата натрия.

а. Напишите уравнение химической реакции.

б. Вычислите расход 95%-ной поваренной соли, 93%-ной серной кислоты, необходимых для производства соляной кислоты, и количество кислоты (в тоннах), производимой за сутки.

в. Вычислите молярную концентрацию соляной кислоты (ее плотность найдите по таблицам).

г. Рассчитайте суточный расход топлива.

122. Паровой котел производительностью 1 т/ч водяного пара при 100°C обогревается светильным газом, имеющим следующий состав: 48% водорода, 33% метана, 9% окиси углерода, 2% этилена, 2% этана, 3% двуокиси углерода и 3% азота. Теплота сгорания водорода составляет

57,8 ккал/моль, метана — 210,8 ккал/моль, окиси углерода — 67,6 ккал/моль, этилена — 331,6 ккал/моль, этана — 373 ккал/моль.

а. Каков расход светильного газа в сутки, если тепловые потери при температуре 100°C составляют 75%; вода поступает в котел при температуре 10°C, теплоемкость воды равна 1 кал/г·град, а теплота парообразования — 539 кал/г?

б. Напишите уравнения сгорания компонентов светильного газа.

123. Температура кипения тетрахлорэтана равна 147°C.

Рассчитайте количество водяного пара, необходимого для перегонки в перегонном аппарате 100 кг тетрахлорэтана. Известно, что теплосодержание перегретого водяного пара под давлением 15,8 атм составляет 667 ккал/кг, а температура конденсата равна 147°C. При расчетах следует использовать правило Трютонна

$$\frac{L}{T} = 21,$$

где L — молярная теплота испарения вещества, T — температура по абсолютной шкале (в кельвинах, К). Теплоемкость тетрахлорэтана равна 0,5 ккал/кг, исходная температура +20°C.

124. Установлено, что максимальный выход сложного эфира, образующегося при нагревании 1 моля органической кислоты с 1 молем спирта, равен 66,7% (в молях), т. е. в реакцию вступают только $\frac{2}{3}$ моля кислоты и спирта, а $\frac{1}{3}$ исходных веществ не изменяется.

Требуется вычислить константу этерификации, а также выход сложного эфира при трехкратном избытке спирта (мольное соотношение реагентов 3 : 1).

125. Проба смеси газов, полученной при конверсии метана водяным паром, имела объем 0,42 л при 25°C и давлении 753 мм рт. ст. При сгорании этой пробы выделилось 1,138 ккал. Значения теплоты сгорания CO, H₂ и CH₄ при указанных условиях соответственно равны 26,4 ккал/моль, 68,3 ккал/моль и 212,8 ккал/моль.

Вычислите степень конверсии метана.

ходят для промышленного использования. Укажите основной фактор, который определяет возможность получения из *A* полимера *B* (как важнейшего из практически значимых продуктов полимеризации *A*) с хорошими техническими свойствами.

д. Назовите имена ученых, удостоенных в 1963 г. Нобелевской премии, в частности за работы, связанные с полимеризацией *A* в *B*.

е. Укажите хотя бы некоторые из характеристик соединения *C*, по которым оно превосходит *B*.

ж. Действие серы на *B* в упрощенном виде можно представить так: из многих параллельно-ориентированных макромолекул цепей полимера *B* образуется единая макромолекула, в которой сера после присоединения по двойным связям создает преимущественно одноатомные мостики между соседними цепями. Используя эту модель, вычислите максимальное содержание (в процентах по массе) серы в веществе *C* при условии, что все двойные связи насыщены и свободной серы не остается.

з. Соединение *A* является производным диена *D*. Приведите хотя бы одно название продукта полимеризации *D* с добавкой стирола.

129. Карбид (карбид кальция, ацетиленид кальция) нагревают при 1373К в атмосфере азота. Полученное соединение гидролизуют в присутствии серной кислоты. Масса, образовавшаяся при гидролизе, выщелочена водой; при этом в раствор переходит соединение *A*, содержащее углерод, кислород, азот и водород. При подкислении раствора *A* азотной кислотой выпадает белый кристаллический осадок *B*, который может быть дегидратирован под действием концентрированной серной кислоты при 268К. При этом образуется соединение *C*, содержащее три атома азота, один из которых входит в состав нитрогруппы. При электрохимическом восстановлении *C* образуется соединение *D*, которое реагирует в эквимолекулярных количествах с ацетоном, образуя соединение *E* с молекулярной массой, равной 115. В соединении *E* имеется третичный атом азота, образующий связь с другим атомом азота.

а. Напишите уравнения всех описанных реакций.

б. Назовите соединения *A*—*E*.

130. Пропиловый спирт подвергают дегидратации, после чего полученное соединение последовательно претерпевает

следующие превращения: а) присоединение иодистого водорода, б) замена иода на цианогруппу, в) восстановление водородом, г) присоединение хлористого водорода.

а. Напишите уравнения реакций и назовите все соединения, описанные в задаче.

б. Зная, что из 100 г исходного вещества получено 62,5 г конечного продукта, вычислите суммарный выход синтеза конечного соединения.

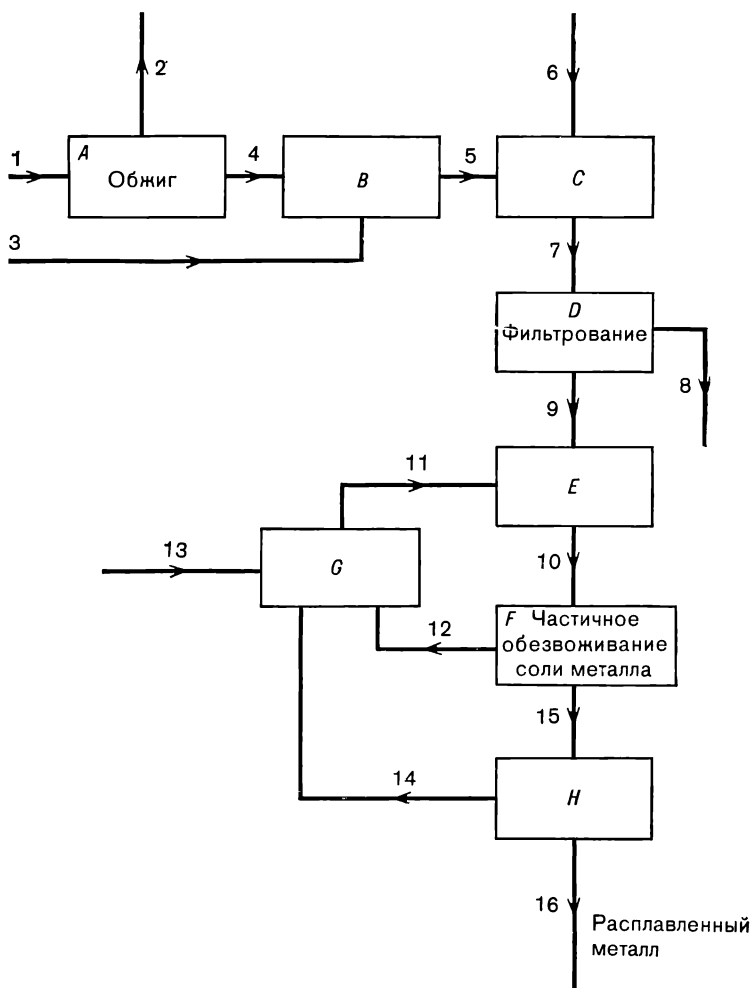
131. Проба чистого этанола массой 0,503 г пропущена при $\sim 300^{\circ}\text{C}$ через трубку, наполненную катализатором кислого характера. Объем высушенных продуктов реакции при 107°C и 780 мм рт. ст. равен 0,285 дм³. Средняя молекулярная масса высушенных продуктов реакции равна 39,2.

Учитывая, что процессы дегидратации этанола могут идти двумя путями, вычислите выход продуктов реакции каждого из них.

132. Приведите пример соли, из которой действием соляной кислоты можно выделить осадок гидроксида содержащегося в ней металла. Ответ мотивируйте и напишите уравнения возможных реакций.

133. Кратко объясните, что в применении к химии означают следующие понятия: а) мезомерия, б) выход по току, в) таутомерия, г) диспропорционирование, д) нутча, е) ЭДТУК, ж) амфиболы, з) стехиометрия, и) ДДТ, к) стереоизомерия.

134. Один широко применяемый металл добывают, в частности, с использованием веществ, содержащихся в больших количествах в море. «Неморское» происхождение в производстве этого металла имеет лишь топливо, которое обеспечивает необходимую электрическую энергию. На рис. 1 представлена схема установки по выделению и производству этого металла, которая работает во Фрипорте на берегу Мексиканского залива. Прямоугольниками здесь обозначены аппараты, где осуществляются химические или физические процессы. Линиями изображены трубопроводы для транспортировки реагентов. Для облегчения решения задачи мы назовем, что транспортируется по некоторым из линий: 1 — раковины морских моллюсков; 2 — сточные



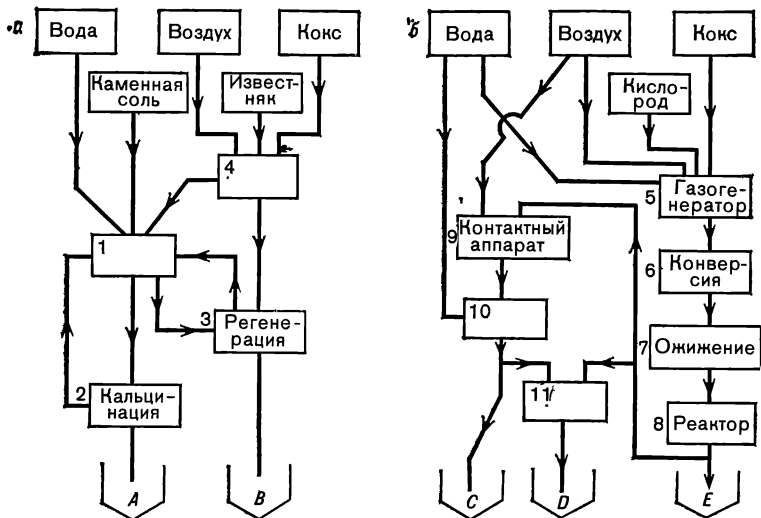
воды конденсата; 6 — морская вода; 13 — водород из электролизеров.

а. Установите, о каком металле идет речь и где он применяется.

б. Объясните, какие химические реакции или физические процессы осуществляются в аппаратах, обозначенных

буквами *A—H*, и какие вещества транспортируются по линиям 1—16.

135. Многие продукты химической промышленности производятся на базе достаточно простого химического сырья. На рис. 2 схематически изображен процесс производства



ряда продуктов. Сырьем здесь являются каменная соль, известняк, вода, воздух (возможно, обогащенный кислородом). Прямоугольниками обозначены аппараты или группы аппаратов, в которых протекают процессы, стрелками и линиями показано перемещение материальных потоков.

а. Дайте названия конечных продуктов *A—E*.

б. Напишите суммарные уравнения реакций, протекающих в аппаратах 1—11, и укажите возможные условия их осуществления.

2 Газовые законы

136. В эвдиометре смешали 10 мл воздуха с 5 мл водорода. После сгорания смеси объем газов составил 8,72 мл.

Сколько процентов кислорода (по объему) содержалось в исследуемом воздухе, если измерение объема газов происходило при нормальных условиях?

137. Сколько литров двуокиси углерода при 24°C и 769 мм рт. ст. потребуется для насыщения 150 мл 16%-ного раствора гидрата окиси калия плотностью 1,149 г/мл?

138. Газообразные продукты реакции карбида алюминия с соляной кислотой и перекиси водорода с марганцовокислым калием собраны в газометре под давлением 750 мм рт. ст. и температуре 20°C . Установлено, что средняя плотность полученной смеси газов по водороду равна 14.

а. Вычислите, какой из компонентов и в каком количестве следует добавить к смеси, чтобы при сгорании смеси в закрытом сосуде оба компонента прореагировали между собой полностью?

б. Составьте уравнения описанных реакций.

139. Смесь азота и водорода поместили в замкнутый сосуд при постоянной температуре (в присутствии катализатора). Через некоторое время установилось равновесие и давление газов в сосуде понизилось на 5% по сравнению с первоначальным.

Каков был первоначальный состав смеси, если известно, что равновесие установилось после того, как прореагировало 10% первоначального объема азота?

140. После взрыва тринитрата глицерина (нитроглицерина) образуются двуокись углерода, водяной пар, азот и кислород.

Составьте уравнение этой реакции и вычислите величину давления, которое может развиваться при взрыве 1 л нитроглицерина, если его плотность $1,596 \text{ г/см}^3$, а температура газов в замкнутом объеме, полностью заполненном нитроглицерином, при взрыве составляет 2600°C .

141. Смесь, состоящую из 4 объемов водорода и 1 объема азота и находящуюся при температуре 27°C в резервуаре

А, подогрели и пропустили через слой катализатора. Газовую смесь, образовавшуюся в результате реакции, при температуре 850°C ввели в резервуар В, емкость которого равна емкости резервуара А. Установлено, что давление газов в резервуаре В в три раза превышает первоначальное давление в резервуаре А.

Вычислите степень превращения газовой смеси в аммиак (выход аммиака).

142. В эвдиометр, наполненный ртутью, ввели 20 мл смеси газов, взятой из контактного аппарата для синтеза аммиака и содержащей аммиак, водород и азот. После длительного действия электрического разряда на смесь в эвдиометре установился постоянный объем газа, равный 28 мл. Затем газ пропустили над нагретой окисью меди, при этом после высушивания оставшегося газа было установлено, что объем последнего составляет 7 мл. Измерения происходили при постоянных давлении и температуре.

Объясните ход анализа и происходящие процессы и вычислите процентный состав смеси газов, взятой из контактного аппарата для синтеза аммиака.

143. KClO_3 (степень частоты 98%) в количестве 40 г смешали с 5 г MnO_2 и прокалили. Полученный кислород собрали над водой в цилиндр при температуре 22°C и давлении 742 мм рт. ст. Разность уровней воды в цилиндре и пневматической ванне составила 14 см.

Какой объем кислорода был получен?

144. Природный газ содержит в среднем 85% метана, 6% кислорода, 3% окиси углерода, 1,5% азота, 4,5% CO_2 .

Какой объем воздуха необходим для сгорания 1 м³ этого газа? Предполагается, что содержание кислорода в воздухе составляет 21% (по объему).

145. а. Вычислите объем газов, образующихся при полном термическом разложении 1 г гидрокарбоната аммония при 300°C и давлении 836 мм рт. ст.

б. Определите, какое количество (в молях) отдельных компонентов газовой смеси можно получить при полном термическом разложении 1 т этого соединения.

146. Сколько литров аммиака (условия нормальные) можно получить при действии 2 л 1,5 н. раствора щелочи на соль аммония?

147. В цилиндре двигателя емкостью 500 мл находится 0,3103 г смеси окиси углерода и водорода при температуре 22°C и давлении 1 атм.

а. Сколько граммов каждого из этих газов содержит смесь?

б. Каков процентный состав смеси (по массе)?

в. Чему равно парциальное (собственное) давление каждого из газов?

г. Каков процентный состав смеси (по объему)? Определите на основе таблиц, соответствует ли он действительному процентному составу водяного газа, предусмотренному условиями технического применения.

д. Какое количество воздуха необходимо использовать при указанных условиях, чтобы обеспечить полное сгорание смеси?

148. В химической лаборатории имеется стальной баллон, заполненный кислородом.

Какой объем займет кислород при той же температуре и давлении 1 атм, если емкость баллона равна 4 л, а избыточное давление в баллоне, под которым находится кислород, составляет 135 атм?

149. При электролизе разбавленной серной кислоты в эвдиометре Гофмана получено 12 см³ водорода и соответствующее количество кислорода. Температура равна 17°C, а внешнее атмосферное давление — 752 мм рт. ст. После завершения электролиза разность уровней кислоты в резервуаре и трубках эвдиометра составляла 21 см (у анода) и 27 см (у катода).

Какой объем занимает смесь этих газов при нормальных условиях, если известно, что плотность раствора H₂SO₄ равна 1,15 г/см³, а плотность ртути — 13,6 г/см³? Давление пара над раствором серной кислоты составляет 0,9 давления чистого водяного пара при указанной температуре; давление водяного пара при 17°C равно 14,52 мм рт. ст.

150. В сосуде содержится 40 л этана при температуре 20°C и давлении 3,5 атм. Этот газ сжигают в кислороде при атмосферном давлении.

Вычислите объем кислорода, необходимого для сжигания данного количества этана при температуре 25°C и давлении 760 мм рт. ст.

151. Для полного сгорания 100 кг кокса и получения двуокиси углерода через колошниковую решетку пропустили 1000 м³ воздуха. Кокс содержит 93% чистого углерода. Температура воздуха 20°C, атмосферное давление 750 мм рт. ст. Газы (СО₂, Н₂ и избыток кислорода), выходящие из топки, нагреты до температуры 500°C.

Каков общий объем этих газов?

152. В баллоне емкостью 45 л находится кислород под давлением 145 ати (избыточное давление). Затем из баллона выпускают некоторое количество кислорода, после чего давление там падает до 83 ати.

Какое количество кислорода находилось первоначально в баллоне и какое количество его было изъято, если температура составляла 20°C (количество изъятого кислорода выразить в дм³ и кг)?

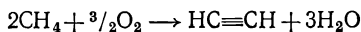
153. Каменный уголь — который имеет следующий состав (по массе): 84,0% С, 3,5% S, 7,0% Н, 1,5% других несгораемых примесей и 4,0% Н₂О — полностью сожгли в воздухе, взятом с 20%-ным избытком (кислород в воздухе составляет 21% по объему).

а. Какой объем воздуха (м³) при нормальных условиях потребуется на сжигание 1 кг данного топлива?

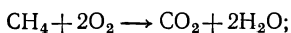
б. Чему равен объем образующихся продуктов сгорания при 227°C и давлении 700 мм рт. ст. (атомные массы учитывать с точностью до одной десятой)?

154. Метан в объеме 44,8 м³ подвергли частичному сгоранию в соответствующей аппаратуре, используя для этой цели 90%-ный кислород (содержащий 10% азота).

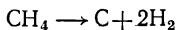
Вычислите суммарное количество и состав исходной газовой смеси, а также состав газовой смеси после реакции, если степень протекания реакции по уравнению



составляет только 8% теоретически возможной; часть метана реагирует с оставшимся кислородом согласно схеме



остальное же количество метана распадается на водород и сажу



(объем водяных паров, образующихся после реакций, при расчетах следует исключить и не принимать во внимание).

155. При пропускании водяного пара над раскаленным коксом образуется водяной газ. (При дальнейших расчетах следует исходить из того, что полученный газ состоит только из окиси углерода и водорода.)

а. Сколько газа (м^3) при нормальных условиях можно теоретически получить из 12,5 кг чистого кокса?

б. Каково содержание (в процентах по объему) водорода и окиси углерода в только что полученном газе, если считать, что после смешения его с 50 м^3 кислорода, сгорания и приведения температуры к исходной объем газовой смеси уменьшился до 68 м^3 ?

156. Чтобы определить процентный состав находящейся в газгольдере газовой смеси (которая после очистки должна быть использована для синтеза аммиака), взяли пробу объемом 200 мл. После пропускания этой газовой смеси через раствор NaOH ее объем уменьшился до 184 мл. Оставшуюся газовую смесь подвергли конверсии, а затем пропустили через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. После этого объем газовой смеси оказался равным первоначальному (184 мл), а из раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ выделилось в виде осадка 0,4 ммоль BaCO_3 . Далее из 184 мл газовой смеси отмерили 10 мл и смешали их с 10 мл кислорода. После взрыва в эвдиометре осталось 8,6 мл газовой смеси.

Установите, какие газы находились в газгольдере. Напишите уравнения реакций, которые происходили в процессе очистки газов. Определите процентный состав газов (по объему) в резервуаре до очистки.

157. Смесь водорода и аммиака занимает объем 975 мл при 15°C и давлении 400 мм рт. ст. Общая масса смеси равна 0,2834 г.

Какой объем водорода и аммиака находится в смеси, если известно, что 1 мл водорода имеет массу 0,08987 мг, а 1 мл аммиака — 0,7719 мг (массы даны при нормальных условиях)?

158. Анализ газовой смеси показал, что она имеет следующий процентный состав (по массе): 8% SO_2 , 9,5% O_2 и 82,5% N_2 .

Вычислите процентный состав этой газовой смеси по объему.

159. Было установлено, что для сжигания смеси метана и водорода необходимо использовать в пять раз больший объем воздуха. Газообразные продукты реакции после охлаждения встряхивали в сосуде с раствором гидрата окиси калия, при этом объем газовой смеси уменьшился на $\frac{1}{13}$ и остался чистый азот.

Определите процентный состав метана и водорода в первоначальной смеси газов (считать, что воздух содержит 20% кислорода).

160. Газовая смесь, выходящая из контактного аппарата в процессе синтеза аммиака, содержит аммиак, водород и азот. После того как проба этой смеси была помещена над ртутью в эвдиометр и через нее в течение длительного времени пропускали искровой электрический разряд, объем газа увеличился на 25%. Этот газ пропустили над нагретой окисью меди, а затем через трубку, заполненную обезвоженным хлористым кальцием.

После завершения описанных операций измерили объем оставшегося газа, при этом было установлено, что он уменьшился на 75% по сравнению с предшествующим. (Все измерения объемов газов проводились при постоянных температуре и давлении.)

а. Какой состав (в процентах по объему) имела газовая смесь, выходящая из контактного аппарата?

б. Какова степень превращения газовой смеси в аммиак?

161. В лаборатории размерами $10 \times 5 \times 3,5$ м горит 5 газовых горелок. Каждая из горелок расходует $0,4 \text{ м}^3$ светильного газа в час.

Светильный газ имеет следующий состав: 55% водорода, 30% метана, 7% окиси углерода, 4% этилена, 2%

двуокси углерода, 2% азота (по объему). Первоначально воздух содержал 79% азота и 21% кислорода (по объему).

Вычислите, каким станет состав воздуха в лаборатории через 30 мин, если помещение не будет вентилироваться и температура внутри него не изменится.

162. Для проведения реакции рубидия с водой, взятой в избытке, взяли кубик рубидия со стороной 17,736 см. Предполагая, что кубик не был покрыт оксидами и реакция произошла без потерь, и при условии, что атомный объем рубидия равен $55,8 \text{ см}^3$, вычислите:

а) количество молей образовавшейся гидроксиды рубидия;

б) давление выделившегося водорода, если он собран в стальной баллон емкостью 10 л при температуре 27°C ;

в) плотность водорода (г/л) при условиях, изложенных в пункте б.

163. При температуре $t_1=15^\circ\text{C}$ давление смеси азота с водородом было равно p_1 . После того как смесь пропустили над катализатором, давление газов в ней достигло значения $p_2=3p_1$ при температуре $t_2=663^\circ\text{C}$. Плотность газовой смеси после реакции в пересчете на нормальные условия была равна $0,399 \text{ г/л}$.

Вычислите выход аммиака (в процентах по отношению к теоретически возможному).

164. Смесь гидразина и перекиси водорода можно использовать в качестве ракетного топлива. При взрыве такого топлива высвобождается 154 ккал на 1 моль гидразина. Считая, что газообразные продукты при повышении температуры на 1°C поглощают 7 ккал/моль, вычислите:

а) максимальную температуру, возникающую при взрыве смеси 16 г N_2H_4 и 34 г H_2O_2 в сосуде емкостью 100 см^3 ;

б) давление, которое создается в сосуде после взрыва.

165. Теплота сгорания метана равна $212,8 \text{ ккал/моль}$.

Какой объем воздуха теоретически потребуется для сгорания $10 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$?

Сколько тепла выделится при сгорании метана и каков будет объем выхлопных газов при 20°C ? (Необходимо учесть объем водяных паров, содержащихся в выхлопных газах,

при условии, что давление водяного пара при 20°C равно 18 мм рт. ст.)

166. Чему равна влажность (в относительных %) воздуха над 1,2 М раствором глюкозы в воде, если раствор подчиняется закону Рауля, а плотность раствора равна 1,08 г/мл.

167. В автоклаве емкостью 100 л находится смесь газов CH_4 , H_2 , C_2H_4 и избыточное для их сгорания количество кислорода. Начальное давление равно 2,710 атм. Смесь поджигают с помощью нагревательной спирали. После окончания реакции, когда температура падает до исходной, давление снижается до 1 атм. Продукты реакции удаляют из автоклава током азота, после чего они последовательно поглощаются безводным хлористым кальцием и баритовой водой. По изменению массы поглотителей установлено, что в продуктах сжигания содержится 3 моля двуокиси углерода и 6 молей воды.

Вычислите:

а) уменьшение объема газов после сгорания (в молях и литрах);

б) начальное количество газов CH_4 , H_2 и C_2H_4 в смеси (в молях) (при расчетах давление паров воды можно не принимать во внимание).

168. Вычислите приблизительный состав (в процентах по объему и весу) воздуха, если известны его плотность, равная при нормальных условиях 1,2928 г/л, и молекулярная масса составляющих его газов.

а. Насколько велика будет относительная ошибка вычислений, если предположить, что воздух состоит только из азота и кислорода?

б. Вычислить состав воздуха, предполагая, что кроме азота и кислорода в него входит также аргон, причем содержание последнего составляет 1,35 % по массе или 0,95 % по объему. В какой мере результаты этих расчетов будут отличаться от реальных значений? (При расчетах исходить из того, что все газы подчиняются законам идеального газа.)

169. Смесь этилена, окиси углерода и водорода, используемая для получения пропионового альдегида, содержит

60% углерода как элемента. При сгорании этой смеси выделяется 143,3 ккал/моль газовой смеси. После реакции синтеза в состав вновь образовавшейся газовой смеси входят те же элементы, но содержание углерода как элемента снижается до 56%.

а. Определите состав исходной газовой смеси, используемой для синтеза, и состав газовой смеси после синтеза (в процентах по массе и по объему).

б. Вычислите выход пропионового альдегида.

При расчетах принимать, что теплота образования имеет следующие значения: этилен — 12,5 ккал/моль, окись углерода — 26,4 ккал/моль, двуокись углерода — 94,1 ккал/моль, вода — 68,3 ккал/моль.

170. Водяной газ, представляющий собой эквимолекулярную смесь окиси углерода и водорода, смешали с водяным паром и подвергли конверсии, пропустив через катализатор при температуре около 450°C. Полученный конвертированный газ охладил, промыл водным раствором гидроокиси натрия и высушил. Пробу полученной газовой смеси объемом 44,2 мл при температуре 25°C и давлении 1,107 атм сожгли, при этом выделилось 136,4 кал тепла.

Определите процентное (по объему) содержание водорода и окиси углерода в исследуемой пробе. Теплота сгорания водорода составляет 68,3 ккал/моль, окиси углерода — 67,7 ккал/моль.

171. При нагревании выше 350°C этилен подвергли пиролизу, в результате чего образовались метан и ацетилен. Тепловой эффект этой реакции равен 12 ккал/моль. Пробу смеси газов, полученную в результате частичного пиролиза этилена, сожгли, определив выделившееся при этом тепло. Было подсчитано, что если бы исследуемая проба состояла из чистого этилена, то при ее сгорании выделилось бы на 0,3 ккал больше; если же в состав смеси входили бы только продукты пиролиза, то при сгорании выделилось бы на 1,2 ккал меньше.

Вычислите:

а) состав исследуемой смеси газов (в процентах по массе и объему);

б) массу и объем исследуемой пробы газовой смеси при 25°C и 1 атм;

в) количество тепла, выделившегося при сгорании анализируемой пробы;

г) степень превращения этилена в газы пиролиза.

При вычислениях принимать теплоту сгорания метана равной 212 ккал/моль и ацетилена 310 ккал/моль.

172. Котел, заполненный водой при 100°C, обогревают светильным газом.

Какое количество водяного пара при 100°C удалится из котла при сгорании 1 м³ светильного газа (объем измеряется при нормальных условиях), если тепловые потери равны 30%, а в состав светильного газа входит: 50,44% водорода, 33,60% метана, 13,44% окиси углерода, 2,56% углекислого газа и азота, причем значения теплоты сгорания H₂, CH₄ и CO соответственно равны 57,6 ккал/моль, 191,3 ккал/моль и 67,7 ккал/моль, теплота парообразования H₂O — 533 ккал/кг.

173. В дорожном туннеле сечением 38 м² автомашины выбрасывают за 1 ч 25,8 кмоль окиси углерода, температура воздуха в туннеле 290К, давление 1 атм.

а. Сколько воздуха (м³/с) должны нагнетать в туннель вентиляторы, чтобы содержание CO держалось на уровне 0,5⁰/₀₀ (предельно допустимая концентрация равна 0,8⁰/₀₀)?

б. С какой скоростью (м/с) выходит воздух с каждой стороны туннеля под действием вентиляторов, установленных внутри туннеля?

174. Через туннель длиной 12 км и сечением 38 м² в течение часа проезжает в обе стороны 1000 автомашин, расходующих в среднем 12 дм³ бензина на 100 км. Средняя плотность бензина равна 0,75 кг/дм³, и он содержит 14% водорода (по массе). В выхлопных газах CO₂ содержится вдвое больше (по объему), чем CO. Давление в туннеле равно 1 атм, температура — 290К.

Оцените, через какое время (в случае поломки нагнетающих воздух вентиляторов) содержание CO в туннеле поднимется до величины предельно допустимой концентрации — 0,8⁰/₀₀. по объему, т. е. когда воздух в туннеле станет ядовитым.

175. Из смеси газов, полученных в результате окисления аммиака на платиновой сетке, взята проба, объем которой

при 80°C и давлении 740 мм рт. ст. равен $1,000\text{ дм}^3$. На основании методов объемного газового анализа установлено, что в смеси присутствуют азот, окись азота NO , водяной пар и аммиак. При анализе для поглощения двух из четырех выше перечисленных газов поочередно использовали две поглотительные склянки, наполненные концентрированной H_2SO_4 и безводным CaCl_2 . Поглощение проводилось в разумной последовательности, причем убыль объема газа составляла 100 см^3 и 20 см^3 газа. К оставшимся газам добавили $1,000\text{ дм}^3$ чистого кислорода и полученную смесь встряхнули с концентрированным раствором KOH . Оставшиеся газы пропустили через промывные склянки с водой и белым фосфором. После осушения осталось 800 см^3 газов (объем измеряли при первоначальных условиях).

Предполагая, что 99,75% азота имеют атмосферное происхождение, вычислите, какой процент аммиака был окислен до окиси азота.

176. В реактор для окисления аммиака введена газовая смесь NH_3 и воздуха (20,9% O_2 и 79,1% N_2) такого состава, чтобы на моль NH_3 приходилось 1,88 моля O_2 . Аммиак окисляется при этом практически количественно. Выход продукта, используемого в дальнейшем, составляет 95%, причем никаких других окислов азота не образуется. Температура внутри реактора равна 1073K , давление 1 атм. Производительность реактора — окисление 10 т аммиака в сутки. Катализатор представляет собой несколько слоев платиновой сетки, сплетенных из проволоки толщиной 0,009 см. На 1 см^3 сетки приходится 1024 звена. Плотность платины равна $21,4\text{ кг/дм}^3$. «Время реакции» определяется как время, в течение которого частицы реагентов находятся внутри объема, заполненного переплетениями платиновой проволоки; оно составляет 0,0001 с. Толщина одной сетки равна толщине проволоки.

Вычислите:

- а) состав газовой смеси после реакции;
- б) общую массу платины в реакторе.

177. Сырая газовая смесь, образующаяся при обжиге пирита в избытке воздуха, содержит по объему 9% SO_2 , 8% O_2 , 80% N_2 с благородными газами, которые рассматриваются при расчетах как азот, и пары воды.

К этой газовой смеси добавляют такое количество воздушной смеси ($N_2 : O_2 = 3,78 + 12\%$ водяного пара), чтобы содержание кислорода в образующейся новой газовой смеси повысилось до 11% (по объему). После высушивания газовую смесь направляют в контактный аппарат, где 98% SO_2 окисляется до SO_3 , а затем в абсорбционную колонку, орошаемую 98% -ной (по массе) H_2SO_4 , в которой весь SO_3 поглощается с образованием H_2SO_4 . Из поглотительной колонны вытекает 99% -ная H_2SO_4 .

Вычислите:

а) количество воздуха (m^3), добавляемое на каждые $100 m^3$ газовой смеси после обжига пирита;

б) состав газовой смеси (в процентах по объему) после добавления воздушной смеси;

в) состав газовой смеси после прохождения контактного аппарата;

г) расход воздуха того же состава, что добавляется к обжиговым газам, необходимый для производства $1 t H_2SO_4$ (в пересчете на 100% -ную H_2SO_4);

д) количество 98% -ной H_2SO_4 (в тоннах), расходуемой на производство $1 t H_2SO_4$ (в пересчете на 100% -ную кислоту);

е) определите, какая часть воды, содержащейся в растворе, подаваемом на поглощение SO_3 , реагирует с образованием H_2SO_4 .

3 Растворы

178. Лаборант, готовивший разбавленный раствор соляной кислоты, смешал кислоту с водой в отношении 3 : 1. Поскольку ему было неизвестно, чему оказалась равной концентрация разбавленной кислоты, он взял пробу приготовленного раствора объемом 5 мл и установил, что на его нейтрализацию необходимо 12,5 мл 10,32%-ного раствора КОН плотностью 1,095 г/мл.

а. Вычислите нормальную концентрацию соляной кислоты до разбавления.

б. Не известен ли вам более простой способ определения концентрации соляной кислоты в лабораторных условиях без проведения вычислений или титрования?

179. Смесь, приготовленную из 700 мл 60%-ной серной кислоты и 500 мл серной кислоты, имеющей плотность 1,143 г/мл, добавили к некоторому количеству дистиллированной воды. Из полученного раствора отобрали пробу объемом 200 мл и обработали избытком цинка. Выделившийся в результате этой реакции водород занял при нормальных условиях объем 2000 мл.

Вычислите объем и молярную концентрацию полученного раствора серной кислоты.

180. Путем смешения 3 л 10%-ного раствора гидроокиси натрия плотностью 1,115 г/см³, 1 л 4 М раствора гидроокиси натрия и 1 л раствора NaOH, полученного растворением некоторого определенного количества твердой щелочи, приготовили 5 л раствора. Для нейтрализации пробы этого раствора объемом 10 мл израсходовали 26 мл 1 н. HCl.

Вычислите нормальную концентрацию полученного раствора и установите, какое количество твердой гидроокиси натрия было добавлено в процессе его приготовления.

181. Сахарный завод ежедневно перерабатывает 300 т сахарной свеклы. В ходе этого процесса из каждой 100 кг свеклы получается 130 л сахарного сусла плотностью 1,103 г/см³, содержание сахара в котором равно 7,5%. Путем дальнейшей переработки сахарного сусла из него получают сироп, который содержит 90% сухого вещества.

а. Вычислите, сколько воды необходимо ежедневно выпаривать из сусла.

б. Опишите основные процессы производства сахара из сахарной свеклы.

182. На предприятии был приготовлен раствор щелочи путем смешения 800 кг 42,1%-ного, 12 500 кг 40,7%-ного и 7200 кг 29,2%-ного растворов NaOH.

а. Какова концентрация полученного после смешения раствора?

б. Сколько килограммов 32%-ного раствора NaOH можно получить из приготовленного описанным образом раствора?

183. Для занятий химического кружка потребовался раствор метаналля определенной концентрации. Поскольку концентрация имеющегося в лаборатории исходного раствора была неизвестна, решили поступить следующим образом: к 2,5 г его добавили 40 мл 0,12 н. раствора иода, а затем раствор NaOH — до появления светло-желтой окраски жидкости, устойчивой в течение 10 мин. Далее к образовавшейся смеси прибавили разбавленную соляную кислоту и для связывания избытка иода израсходовали 10 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Вычислите процентное содержание метаналля в растворе.

184. В результате реакции 1 г пергидроли с бихроматом калия в присутствии серной кислоты выделилось 223,7 мл газообразного вещества, которое собрали при давлении 752 мм рт. ст. и температуре 27°C.

Напишите молекулярные и ионные уравнения проведенной реакции и вычислите процентное содержание использованной пергидроли.

185. При анализе технического семиводного гидрата сульфата железа (II), загрязненного сульфатом железа (III), установлено, что

а) на титрование образца препарата в растворе, содержащем разбавленную серную кислоту, расходуется 39 мл точно 0,1 н. раствора перманганата калия;

б) на титрование точно такого же образца препарата в растворе, подкисленном серной кислотой с добавлением иодида калия и крахмала, расходуется 2 мл точно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия.

Напишите ионные уравнения названных реакций и вычислите процентное содержание сульфата железа (III) в исследуемом образце железного купороса.

186. В водный раствор, подкисленный серной кислотой и содержащий 0,2842 г пиролюзита, добавили 5 мл 1 М раствора щавелевой кислоты. Полученный раствор подогрели, избыток щавелевой кислоты, не вступившей в реакцию, оттитровали в 49,6 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 .

а. Напишите уравнения происходящих реакций.

б. Вычислите процентное содержание MnO_2 в пиролюзите.

187. Растворив в воде 32,02 г азотнокислого аммония, 55,76 г сернокислого калия и 60,66 г азотнокислого калия, приготовили 800 мл раствора.

Подобный раствор можно получить также путем растворения в воде сернокислого аммония, сернокислого калия и азотнокислого калия.

Какие количества последних веществ необходимо взять, чтобы получить 800 мл раствора указанного выше состава? Сколько молей каждого из веществ приходится на 1 л раствора?

188. Завод по производству серной кислоты заключил договор на поставку 5 т аккумуляторной кислоты, содержащей 20% H_2SO_4 . Для выполнения заказа было решено использовать 1750 кг 15,03%-ной H_2SO_4 плотностью 1,105 г/см³ и 90,5%-ную H_2SO_4 плотностью 1,820 г/см³. Недостающую до требуемых 5 т аккумуляторную кислоту приготовили непосредственным разбавлением 90,5%-ной кислоты водой.

а. Сколько 90,5%-ной кислоты необходимо добавить к 1750 кг 15,03%-ной кислоты, чтобы получить аккумуляторную кислоту нужной концентрации?

б. Сколько воды и 90,5%-ной кислоты потребуется для получения недостающей до 5 т аккумуляторной кислоты?

в. Какова будет нормальность этой кислоты в заряженном аккумуляторе напряжением 2 В, если зависимость между напряжением на клеммах аккумулятора и плотностью кислоты d выражается формулой $E=0,84+ d$?

189. Сколько миллилитров 2 н. раствора сернокислого калия и 0,2 н. раствора сернокислого алюминия необхо-

димо взять для получения 94,8 г кристаллических алюмокалиевых квасцов?

190. При действии избытка воды на 1 кг 84,2%-ного гидролита (гидрида кальция) был получен водород, который количественно ввели в реакцию с хлором, а образовавшийся хлористый водород растворили в воде так, что получилось 100 л соляной кислоты.

Вычислите:

- а) молярную концентрацию хлористого водорода;
- б) концентрацию ионов водорода (г-ионы/л), приняв, что степень диссоциации хлористого водорода равна 90%;
- в) объем 0,1 н. раствора NaOH, необходимый для нейтрализации 10 мл полученного раствора.

191. Трубку, снабженную с двух сторон кранами, заполняют хлором. Затем через один из кранов в трубку вводят 15 мл аммиачной воды и выдерживают ее длительное время. Далее трубку одним концом погружают в раствор тиосульфата натрия и открывают кран, при этом раствор частично заполняет трубку и через некоторое время мутнеет. После этого в трубке остается бесцветный негорючий газ, не растворимый в воде и не поддерживающий горения. После выравнивания давления внутри трубки с наружным объем оставшегося газа оказывается равным 30,4 мл.

а. Зная, что сера, которая входит в состав тиосульфата, подвергается окислению, напишите уравнения реакций, происходящих в трубке.

б. Вычислите нормальную концентрацию использованной аммиачной воды, если во время опыта атмосферное давление было равно 730 мм рт. ст., температура 15°C, а давление паров воды при этой температуре составляет 13 мм рт. ст.

192. Колба, перевернутая вверх дном и заполненная при температуре 23°C и давлении 74 мм рт. ст. аммиаком, опущена в сосуд с водой так, что последняя полностью заполняет колбу.

Вычислите:

- а) нормальность полученной аммиачной воды;
- б) объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, который необходимо взять для нейтрализации 1 л полученной аммиачной воды.

193. Смешали 2 л 1 н. раствора, 3 л 2 М раствора и 2 л 49,04 %-ного раствора (плотность 1,4 г/мл) серной кислоты. В полученный раствор осторожно ввели 938,6 г 20 %-ного олеума и несколько молей пирсерной кислоты. Приготовленную таким образом смесь разбавили водой так, что объем раствора увеличился до 132 л. При количественном анализе раствора было установлено, что на титрование 10 мл его расходуется 50 мл 0,1 н. раствора NaOH.

Вычислите:

а) нормальность полученного в итоге раствора (132 л) серной кислоты;

б) количество пирсерной кислоты (в молях), добавленной в процессе приготовления раствора серной кислоты.

194. Лаборатория располагает 5 кг кристаллического медного купороса, содержащего 3,7% примесей. При очистке этого соединения потери могут достигать 7%.

Вычислите объем раствора, который можно получить из этого количества очищенного медного купороса при условии, что

а) раствор должен быть насыщенным при 0°C;

б) концентрация раствора должна составлять 0,5 н.;

в) концентрация раствора должна составлять 1 М;

г) концентрация раствора должна составлять 20%.

Определите количество грамм-ионов SO_4^{2-} , содержащееся в 50 мл раствора сернокислой меди, если на титрование этого количества требуется 50 мл 0,1 н. раствора гидроксида бария.

Объясните сущность следующих понятий, используемых при описании растворов: 1) насыщенный, 2) ненасыщенный, 3) нормальный, 4) молярный, 5) концентрированный, 6) изотонический.

195. К раствору, содержащему иодид и иодат калия, добавили 100 мл раствора серной кислоты, который количественно вступил в реакцию.

Вычислите нормальную концентрацию использованной серной кислоты, если известно, что для обесцвечивания выделившегося иода потребовалась 0,1 моля тиосульфата натрия. Приведите и поясните уравнение окислительно-восстановительных реакций.

196. В 4 кг водного раствора плотностью 1,4 г/мл содержится 1603 г КОН.

Вычислите:

- а) процентную концентрацию раствора;
- б) нормальность раствора;
- в) количество грамм-ионов калия в 1 л и 1 мл полученного раствора, если последний разбавлен в 100 раз, причем 90% частиц основания диссоциированы (степень диссоциации $\alpha=0,9$).

197. К 2 н. раствору серной кислоты количеством 2 л добавили 1 моль SO_3 и 54,7 г хлористого водорода.

Какой объем (в литрах) 9%-ного раствора NaOH плотностью 1,1 г/мл потребуется для нейтрализации полученного таким образом раствора?

198. Для нейтрализации 40 мл раствора NaOH требуется 24 мл 0,5 н. раствора серной кислоты.

- а. Вычислите нормальность раствора NaOH.
- б. Определите, какой объем 0,5 н. раствора соляной кислоты необходим для нейтрализации раствора NaOH.

199. Объясните происхождение тривиального названия тиосульфата натрия — «антихлор». К 2 л 2 М водного раствора тиосульфата натрия добавили 1 моль свободного хлора. Принимая, что объем раствора при этом не изменился, вычислите:

- а) концентрацию раствора тиосульфата натрия после завершения реакции с хлором;
- б) грамм-эквивалент тиосульфата натрия как восстановителя при его реакции с хлором.

200. При титровании сульфата железа (II) в присутствии серной кислоты израсходовали 50 мл 1 н. раствора KMnO_4 (в 1 л 1 н. раствора KMnO_4 содержится $\frac{1}{5}$ моля KMnO_4).

Сколько граммов FeSO_4 содержалось в растворе?

201. К раствору, содержащему 10 г H_2SO_4 , добавили 9 г КОН.

Какой реакцией будет обладать полученный раствор — кислой, нейтральной или щелочной?

202. К 400 г 20%-ного раствора NaOH добавили 400 г 20%-ного раствора HCl.

Какой реакцией будет обладать полученный раствор — щелочной, нейтральной или кислой?

203. При анализе неизвестного вещества было установлено, что он содержит 29,1% Na, 40,5% S и 30,4% O, причем эта простейшая формула совпадает с молекулярной.

а. Какова концентрация раствора этого вещества, если для его окисления на 1 л раствора расходуется 2,8 л хлора?

б. Напишите уравнения реакций его получения и взаимодействия с раствором соляной кислоты, нитрата серебра и иода.

204. Смесь оксида хрома(III), хлората и карбоната калия сплавляли и получили 140,05 г желтого расплавленного вещества. Из охлажденной пробы этого вещества массой 6,72 г приготовили стандартный раствор для дальнейших исследований.

К 25 мл стандартного раствора прибавили около 0,5 г иодистого калия в присутствии разбавленной серной кислоты. Выделившийся при этом иод оттитровывали 18,9 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Остальное количество полученного плава использовали для получения красящего пигмента «крон красный». Для этого плав растворили в воде и к полученному раствору добавили 1,6 н. раствора ацетата свинца и 20%-ный раствор едкого натра в стехиометрических количествах в соответствии с результатами приведенного ранее анализа.

Вычислите:

а) процентное содержание хрома в исследуемом плаве в пересчете на CrO_3 ;

б) массу полученного пигмента «крон красный»;

в) объем израсходованных растворов ацетата свинца и едкого натра, приняв плотность 20%-ной щелочи равной 1,22 г/мл.

205. 1 г технического брома, загрязненного хлором, ввели в реакцию с избытком раствора иодистого калия, в результате получили раствор, окрашенный в темно-коричневый цвет. Для полного обесцвечивания полученного раствора необходимо 126,70 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

а. Объясните причину изменения окраски раствора KI. Напишите уравнения реакции, происходящей после добавления к раствору KI брома, содержащего хлор. Объ-

ясните эти реакции, исходя из положения названных элементов в периодической системе.

б. Объясните обесцвечивание раствора при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и напишите уравнение соответствующей реакции. Объясните характер изменения степени окисления в этой реакции и покажите, какое вещество здесь является окислителем, а какое — восстановителем.

в. Вычислите процентное (по массе) содержание хлора в броме.

206. На занятиях химического кружка проводилось определение процентного содержания семиводного сульфата железа в техническом препарате, который при хранении в неплотно закрытом сосуде частично окислялся.

Учащиеся взяли из разных частей сосуда пробы общей массой 400 мг, растворили их в дистиллированной воде, подкислили серной кислотой и разбавили до получения раствора объемом 100 мл. Затем пробы полученного раствора по 20 мл каждая оттитровали 0,02 н. раствором KMnO_4 . В среднем на титрование каждых 20 мл приготовленного раствора было израсходовано по 12,2 мл 0,02 н. раствора KMnO_4 .

Каково процентное содержание (по массе) семиводного сульфата железа в исследуемом препарате?

207. В подкисленную серной кислотой воду добавили 0,2842 г пиролюзита и 5 мл 1 М раствора щавелевой кислоты, после чего полученную смесь нагрели. Избыток неразложившейся щавелевой кислоты оттитровали 49,6 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 .

а. Напишите уравнения названных реакций.

б. Вычислите процентное содержание MnO_2 в исследуемом образце.

208. На 60,04 г смеси перекиси и окиси бария подействовали 12,3%-ной серной кислотой (плотность 1,085 г/мл), по окончании реакции избыток кислоты нейтрализовали 80 мл 2,5 н. раствора гидроокиси бария. После отделения осадка получили 351,33 г раствора, к пробе которого массой 5 г по каплям добавили подкисленный раствор перманганата калия. При этом выделилось 108,3 мл кислорода (объем измеряли при 17°C и 740 мм рт. ст.).

Вычислите:

- а) процентную концентрацию полученного раствора перекиси водорода;
- б) процентное содержание окиси бария в смеси;
- в) использованный объем раствора серной кислоты.

209. К раствору, содержащему иодид и иодат калия, добавили 100 мл раствора соляной кислоты, которая количественно вступила в реакцию.

а. Вычислите нормальную концентрацию использованного раствора соляной кислоты, если известно, что выделившийся иод количественно прореагировал с 0,1 моля тиосульфата натрия. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

б. Объясните, какая из кислот (HClO_3 или HIO_3 ; HCl или HI) сильнее и почему?

210. Для определения содержания паров воды в исследуемом газе 97,2 л его пропустили через сосуд, в котором находился нитрид магния. Выделившийся при реакции аммиак был полностью поглощен 25 мл 0,05 н. соляной кислоты, избыток которой оттитровали 10,7 мл 0,1 н. едкого натра.

Вычислите содержание паров воды (г/м^3) в исследуемом газе.

211. Лаборатория имела водный раствор пропионовой кислоты, загрязненный уксусной кислотой. Пробу этого раствора массой 10 г растворили в воде и разбавили до объема 100 мл. Было установлено, что концентрация ионов водорода в полученном растворе равна $1,23 \cdot 10^{-3}$ г-ионов на 1 л раствора, а для нейтрализации 20 мл его необходимо 17,6 мл раствора едкого натра концентрацией 0,125 моль/л.

Вычислите процентное содержание уксусной и пропионовой кислот в исходной смеси, если известно, что степень диссоциации каждой из кислот $\alpha \ll 1$, а константы диссоциации уксусной и пропионовой кислот равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,34 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

212. Смешали 117 мл 1,5%-ного раствора сульфата натрия, 212 мл 1,2%-ного раствора хлорида натрия и 354 мл воды.

Вычислите молярную концентрацию ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ (принимая, что указанные выше процентные концентрации относятся не к 100 г, а к 100 мл раствора).

213. Для определения содержания в известняке веществ щелочного характера образец этого минерала обработали избытком серной кислоты до удаления двуокиси углерода из полученного раствора. Избыток серной кислоты нейтрализовали едким натром в присутствии фенолфталеина как индикатора до появления окраски последнего.

Определите процентное содержание веществ основного характера в исследуемом веществе в пересчете на CaO , если известно, что

- а) навеска известняка имела массу 0,28 г;
- б) было добавлено 50 мл 0,25 н. раствора серной кислоты;
- в) на нейтрализацию избытка кислоты пошло 37,2 мл 0,2 н. раствора щелочи.

214. $9,03 \cdot 10^{22}$ молекул водорода вступили в реакцию с $3,01 \cdot 10^{22}$ молекулами азота (число Авогадро принять равным $6,02 \cdot 10^{23}$). Полученный NH_3 растворили в 0,4 л дистиллированной воды (плотность ее принять равной 1).

а. Вычислите число молей, граммов и отдельных молекул, образовавшихся в результате реакции.

б. Вычислите процентную и нормальную концентрации раствора в предположении, что его объем не изменился (и равен 0,4 л).

215. При взаимодействии NaCl с серной кислотой при нагревании после растворения HCl получен 1 кг 20,01%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1,1 г/мл.

Вычислите:

а) количество NaCl (в граммах), вступившее в реакцию с серной кислотой;

б) нормальность раствора полученной соляной кислоты;

в) количество грамм-ионов водорода, содержащихся в 1 л такого раствора, если полученная кислота разбавлена до 10 л и хлористый водород в этом растворе диссоциирован на 100%.

216. В лаборатории имеется два раствора кислоты, различных по концентрации. Пробы растворов смешали в

различных сочетаниях. В том случае когда они были смешаны в объемном отношении 3 : 1, для нейтрализации 10 см³ полученного раствора смеси кислот требовалось 7,5 см³ раствора щелочи. Когда же их смешали в объемном отношении 1 : 3, на нейтрализацию тех же 10 см³ раствора смеси кислот пошло 10,5 см³ того же раствора основания.

В каком объемном отношении необходимо смешать исходные растворы кислот, чтобы на нейтрализацию полученной смеси необходимо было затратить объем щелочи, равный объему приготовленной смеси кислот?

217. Некоторый раствор обладает осмотическим давлением, равным $3,71 \cdot 10^4$ Н/м².

Какова должна быть концентрация раствора глюкозы, чтобы он был изотоничен указанному раствору при температуре 291 К?

218. а. 2 кг 10%-ного раствора HCl смешали с 2 кг 10%-ного раствора KOH.

Какой реакцией обладает полученный раствор? Объясните свой ответ.

б. Приведите примеры трех амфотерных гидроксидов и покажите, в чем проявляется их амфотерность.

в. Какой реакцией (нейтральной, кислой или щелочной) обладает раствор ацетата натрия?

г. Какой реакцией обладает раствор хлорида натрия?

д. Какой реакцией обладает раствор хлорида аммония?

е. Какую реакцию раствора следует ожидать у ацетата аммония?

(Ответы на вопросы (в — е) мотивируйте.)

ж. Назовите три последних из известных вам элементов периодической системы.

219. Индикатор фенолфталеин окрашивается в щелочной среде, если концентрация OH-ионов превышает $2,7 \cdot 10^{-7}$. Метилоранж приобретает желтую окраску при концентрации OH-ионов выше $7,6 \cdot 10^{-11}$. При меньшей концентрации он имеет красную окраску.

Вычислите, какое количество хлористого водорода (в молях) следует ввести в раствор, содержащий 0,1 моля гидроксида аммония в 1 л, чтобы

а) добавка небольшого количества фенолфталеина еще вызывала окрашивание;

б) при добавке метилоранжа желтая окраска раствора перешла в красную;

На основании проведенных расчетов установите, какой из индикаторов следует использовать при титровании водного раствора аммиака соляной кислотой.

(Константу диссоциации $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ принять равной $1,8 \cdot 10^{-5}$.)

220. К 115 мл 0,1 М раствора аммиака добавили 263 мл 0,2 М раствора нитрата аммония и 189 мл воды.

Вычислите степень диссоциации и содержание гидроксида аммония ¹ в таком растворе (в процентах). Константу диссоциации NH_4OH принять равной $1,8 \cdot 10^{-5}$, а коэффициент активности полученного раствора — равным 0,9.

221. Для производства 1,5 т уксусной кислоты плотностью 1,059 г/мл было использовано 1155 м³ ацетилен (объем измерялся при 21°C и давлении 798 мм рт. ст.). Пробу полученного раствора кислоты объемом 2,5 мл разбавили до объема 1 л. Установлено, что концентрация ионов водорода в таком растворе равна 3,2 (в единицах pH).

Вычислите:

а) молярную и процентную концентрации уксусной кислоты в полученном растворе;

б) степень превращения ацетилен в кислоту (в процентах).

Константу диссоциации уксусной кислоты принять при данных условиях равной $1,75 \cdot 10^{-5}$.

222. Для кристаллизации 122 г бензойной кислоты ее раствор нагревают до 75°C (при этой температуре константа диссоциации бензойной кислоты равна $324 \cdot 10^{-4}$), а затем охлаждают до 0°C. Потери бензойной кислоты при кристаллизации вследствие ее растворимости при 0°C составляют

¹ По современным представлениям нецелесообразно вести расчеты на концентрацию несуществующего „гидроксида аммония“, представляющего собой гидраты аммиака; более целесообразно в этих случаях пользоваться объемной концентрацией аммиака, что, однако, мало сказывается на характере расчетов, так как $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{„NH}_4\text{OH“}]$. — *Прим. ред.*

0,16% по отношению к количеству воды, если последнее для проведения кристаллизации выбрано правильно.

Предполагая, что растворимость бензойной кислоты определяется степенью ее диссоциации, вычислите:

- а) количество воды, необходимое для кристаллизации;
- б) количество бензойной кислоты, которая останется в маточном растворе при 0°C ;
- в) выход процесса кристаллизации.

4 Вычисление эквивалента и молекулярных масс. Вывод формул

223. Напишите структурные (графические) формулы следующих окисей и перекисей: K_2O , BaO_2 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , Na_2O_2 , Fe_3O_4 .

224. Напишите структурные (графические) формулы следующих солей:

- | | |
|----------------------|---------------------|
| 1) $K_2H_2Sb_2O_7$, | 6) $Ca_3(PO_4)_2$, |
| 2) $Ca(HCO_3)_2$, | 7) $K_2Cr_2O_7$, |
| 3) $CaHPO_4$, | 8) $FePO_4$, |
| 4) NaH_2AsO_4 , | 9) $K_2S_2O_8$, |
| 5) $Mg(NH_4)PO_4$, | 10) $Na_2S_2O_3$. |

225. Напишите формулы и кратко охарактеризуйте физические и химические свойства следующих оксидов: 1) содержащихся в воздухе; 2) применяемых в строительстве; 3) образующихся в процессе жизнедеятельности живого организма; 4) встречающихся в природе и используемых как руды, из которых получают металлы (напишите уравнения реакций получения соответствующих металлов); 5) устойчивых к нагреванию; 6) разлагающихся при прокаливании; 7) растворяющихся в воде; 8) малорастворимых в воде; 9) растворимых в кислотах; 10) белого цвета.

226. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить 1) средние соли; 2) кислые соли; 3) основные соли. Под формулами отметьте, к какому классу относятся исходные и конечные вещества.

227. Дайте определения и напишите общие формулы различных гомологических рядов органических соединений. Для каждого гомологического ряда в качестве примера назовите по три конкретных представителя. Напишите их названия, а также молекулярные и структурные формулы.

228. При сгорании 1 г металлического кальция получено 1,4 г его оксида. Вычислите химический эквивалент кальция.

229. Выведите простейшую молекулярную формулу и дайте название химического соединения, имеющего следующий процентный состав: 12,06% Na; 11,35% B; 20,36% O; 47,28% H_2O .

230. Обычное стекло содержит 13% окиси натрия, 11,7% окиси кальция и 75,3% двуокиси кремния. Установите формулу стекла, записав его в виде комбинации окислов.

231. Выведите простейшие формулы следующих минералов и укажите, под какими названиями они встречаются в природе:

- а) сернистая медь 79,5% Cu и 20,5% S;
- б) сернистое железо 60,5% Fe и 39,5% S;
- в) фторид алюминия-натрия 32,9% Na, 12,9% Al и 54,2% F;
- г) алюмосиликат калия 14,0% K, 9,7% Al, 30,5% Si и 45,8% кислорода.

232. Выведите молекулярные формулы двух видов стекла, имеющих следующий процентный состав:

- а) иенское стекло — 65% SiO_2 , 8,5% Na_2O , 4,5% Al_2O_3 , 11% B_2O_3 , 11% ZnO ;
- б) специальное стекло — 15% K_2O , 11% Al_2O_3 , 5% B_2O_3 , 57% P_2O_5 , 12% MgO .

233. После прокаливания 0,15 моля (39,405 г) неизвестной кристаллической соли получено 11,205 г оксида металла, который содержал 21,4% кислорода. В конденсате, полученном при охлаждении паров, выделяющихся в процессе прокаливания соли, в составе жидких веществ обнаружено 17% серы и 6,4% водорода.

- а. Определите формулу кристаллической соли.
- б. Вычислите процентную концентрацию кислоты в конденсате.

234. Плотность по водороду паров вещества, состоящего из 90,45% C и 9,55% H, равна 53. Это вещество не обесцвечивает бромную воду, а под действием концентрированной азотной кислоты нитруется.

При помощи сильного окислителя 1,06 г этого вещества окислили, причем для нейтрализации продукта реакции потребовалось 20 мл 0,5 М раствора гидроокиси натрия.

а. Установите формулу и величину навески исходного вещества, использованного для проведения реакции.

б. Напишите уравнение реакции окисления и вычислите массу полученного продукта.

235. При действии влажной окиси серебра на хлорпроизводное некоторого углеводорода получено соединение, плотность паров которого по водороду в $\frac{49,5}{31}$ раза меньше плотности паров исходного хлорпроизводного, также определенной по отношению к водороду. При анализе хлорпроизводного углеводорода найдено, что оно содержит 24,24 % углерода, 4,04 % водорода и 71,72 % хлора.

Установите молекулярную и структурную формулы хлорпроизводного полученного соединения и приведите соответствующие обоснования.

Напишите уравнения проведенной химической реакции.

236. Монохлорпроизводное, полученное в результате хлорирования некоторого предельного углеводорода, подвергли гидролизу раствором гидроокиси калия. Продукт этой реакции выделили и осторожно окислили с помощью бихромата калия в присутствии серной кислоты. Пробу полученного при окислении соединения массой 2,904 г обработали избытком гидроокиси меди в сильнощелочной среде при нагревании до температуры около 80°C. В результате реакции выпал осадок закиси меди, масса которого равна 7,154 г.

а. Вычислите молекулярную массу монохлорпроизводного предельного углеводорода, установите его формулу и дайте название.

б. Напишите химические уравнения проведенных превращений и назовите образующиеся вещества.

237. Сложный эфир некоторой органической кислоты имеет состав: 62,07 % С, 10,54 % Н и 27,59 % О. Серебряная соль этой кислоты содержит 24,61 % С, 3,59 % Н, 16,41 % О и 55,38 % Ag.

Установите формулу этого сложного эфира и назовите его.

Объясните, почему при проведении этерификации прибавляют концентрированную серную кислоту или фосфорный ангидрид или же создают избыток одного из реагирующих веществ.

238. При сжигании образца химического соединения массой 1,9 г получено 604 мл двуокиси углерода, измеренной при температуре 20°C и давлении 755 мм рт. ст. Установлено, что это соединение содержит 46,66% азота и 6,66% водорода.

Установите молекулярную и структурную формулы соединения, напишите уравнения реакции получения и гидролиза этого соединения, опишите его применение.

239. Четыре ненасыщенных углеводорода имеют одинаковый процентный состав: 85,7% С и 14,3% Н.

Установите формулы этих углеводородов, если плотность их паров по отношению к воздуху соответственно равна 0,98; 1,5; 2,00 и 2,43.

Напишите уравнения химических реакций, которые приводят к получению этих углеводородов в условиях лаборатории. Приведите структурные формулы изомеров этих углеводородов.

240. При сжигании образца исследуемого органического вещества массой 0,56 г получено 1,32 г CO_2 и 0,36 г H_2O . Известно, что данное вещество обесцвечивает бромную воду, а при нагревании с гидроокисью меди и избытком едкого натра вызывает выпадение осадка. Установлено также, что 1 моль этого вещества может присоединить не более 1 моля брома.

а. Приведите формулу и дайте название исследуемого вещества.

б. Напишите уравнения происходящих химических реакций и назовите образовавшиеся вещества.

241. Исследуемое органическое вещество обладает приятным запахом и частично растворяется в воде, не меняя кислотности среды. Плотность паров данного вещества по водороду равна 44. Один образец этого вещества массой 0,88 г сожгли, получив 1,76 г CO_2 и 0,72 г H_2O . Другой образец его той же массы прокипятили в колбе, снабженной обратным холодильником, с 25 мл 1 н. раствора гидроксида натрия. Для нейтрализации раствора после реакции потребовалось 30 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Нейтрализованный раствор выпарили досуха, и сухой остаток прокалили. При этом выделилась легколетучая жидкость,

при сгорании 0,58 г которой получили 1,32 г CO_2 и 0,54 г H_2O .

Напишите химические уравнения происходящих реакций и назовите исследуемое вещество.

242. При сожжении 0,6 г некоторого органического вещества получили 0,88 г двуокиси углерода и 0,36 г воды. При реакции образца исследуемого соединения той же массы с металлическим натрием выделилось 112 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Исследуемое соединение подвергли каталитическому восстановлению водородом. При сожжении 1,24 г полученного после гидрирования вещества образовалось 1,76 г двуокиси углерода. При реакции такого же количества восстановленного вещества с металлическим натрием образовалось 448 мл водорода, измеренного при нормальных условиях.

Напишите химические уравнения перечисленных выше реакций, назовите исследуемое соединение.

243. Образец органического вещества массой 6 г полностью прореагировал со 100 мл 2 М раствора азотной кислоты, в результате чего образовалось 0,1 моля CO_2 , 0,2 моля N_2 и 0,3 моля H_2O .

Установите молекулярную и структурную формулы этого вещества и дайте его название.

244. Исходным веществом для проведения ряда химических реакций послужил нормальный пропиловый спирт. Первоначально из него получили пропен, из которого затем в результате трех разных цепочек превращений получили одно и то же соединение, имеющее следующий состав: 62,06% углерода, 27,6% кислорода и 10,34% водорода. Плотность паров этого соединения по водороду равна 29.

а. Установите молекулярную и структурную формулы полученного соединения, назовите его и расскажите о его применении.

б. Напишите уравнения реакций, по крайней мере одной из цепочек химических превращений, в результате которых можно получить это соединение.

в. Назовите вещества, которые могут образоваться при окислении данного соединения, и объясните, почему один из продуктов его окисления обладает восстановительной способностью.

г. Как в условиях школьной лаборатории проще всего получить описанное соединение?

245. Смесь водорода, этилена, окиси углерода и двуокиси углерода пропустили через соответствующие растворы, поочередно удалив три составные части смеси, так что в результате остался только водород. Известно, что в качестве одного из растворов использовался аммиачный раствор хлорида меди (I).

а. Назовите, через какие растворы и в какой последовательности пропускали газовую смесь, и напишите уравнения химических реакций, происходивших в растворах.

б. Вычислите процентное содержание (по объему) отдельных газов в смеси, если известно, что при пропускании 250 мл этой смеси через растворы, в которых происходит поглощение отдельных компонентов, объем газа уменьшался соответственно до 175; 112,5 и 87,5 мл.

в. Вычислите среднюю молекулярную массу смеси газов и ее плотность (г/л) при нормальных условиях.

246. При элементном анализе некоторого ациклического органического соединения, содержащего углерод, водород и кислород и не обесцвечивающего бромную воду, установлено, что оно содержит 66,66% С и 11,11% Н. Образец этого соединения массой 0,144 г подвергли энергичному окислению с помощью двуххромовокислого калия и концентрированной серной кислоты. После количественного выделения продукта окисления было обнаружено, что он является кислотой. Последнюю превратили в натриевую соль и подвергли сжигению. Для нейтрализации нелетучего остатка было израсходовано 20 мл 0,2 н. соляной кислоты.

а. Установите формулу и дайте название анализируемого вещества.

б. Напишите уравнения описанных химических реакций.

247. Качественный анализ некоторого минерала показал, что он содержит ионы калия, магния и хлора. После прокаливании 0,9852 г образца этого минерала его масса уменьшилась на 0,3832 г. Прокаленный образец растворили в воде и обработали небольшим избытком раствора AgNO_3 , в результате чего выпал осадок массой 1,524 г.

а. Определите формулу и название исследуемого минерала.

б. Вычислите процентный состав исследуемого минерала.

248. После сжигания равных мольных количеств неизвестного углеводорода и бензола установлено, что объемы продуктов сгорания при температуре 300°C относятся как $1,666 : 1$. Неизвестный углеводород не обесцвечивает бромную воду и реагирует с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. При окислении неизвестного углеводорода концентрированным раствором марганцовокислого калия образуется кислота следующего состава: $68,83\% \text{ C}$, $26,23\% \text{ O}$ и $4,94\% \text{ H}$.

а. Какое строение может иметь исследуемый углеводород?

б. Напишите его молекулярную формулу и структурные формулы возможных изомеров и дайте их названия по жевневской номенклатуре.

в. Приведите уравнения описанных химических реакций.

249. В результате реакции 1 моля исследуемого органического вещества с 3 молями NaOBr образовались следующие продукты: 1 моль CO_2 , 1 моль N_2 , 2 моля H_2O и 3 моля NaBr . Известно также, что 1 моль этого вещества при действии раствора NaOH образует аммиак и карбонат натрия.

Напишите молекулярную формулу исследуемого вещества, дайте его название и вычислите процентный состав (по массе), если его молекулярная масса равна 60,06.

250. Некоторый газообразный углеводород в количестве 5 мл смешали в эвдиометре с 20 мл кислорода и смесь подожгли. После того как продукты сгорания остыли до первоначальной температуры и водяной пар полностью сконденсировался, объем оставшихся газов составил 15 мл. После поглощения образовавшегося углекислого газа гидроксидом натрия объем газа уменьшился до 5 мл.

Установите, какой углеводород был взят для реакции, и напишите уравнение реакции его сгорания.

251. Образец ароматического соединения массой 2,898 г подвергли действию 30 мл 2 н. раствора едкого натра. На

нейтрализацию избытка основания потребовалось 18 мл 1 н. соляной кислоты.

Другой образец этого соединения массой 0,345 г при энергичном нагревании выделил 0,11 г двуокиси углерода. Молекулярная масса исследуемого соединения равна 138. Известно, что оно вызывает появление фиолетовой окраски при действии на раствор хлорного железа и реагирует как с гидроокисью натрия, так и с углекислым натрием. Продукт, образующийся при энергичном нагревании соединения, может давать с исходным веществом новое соединение, имеющее характер сложного эфира, которое применяется как лекарство при лечении ревматизма и заболеваний кишечника. Другое производное рассматриваемого соединения с молекулярной формулой $C_9H_8O_4$ находит применение в качестве жаропонижающего и противоревматического средства.

Напишите молекулярные и структурные формулы и приведите названия указанных веществ. Составьте уравнения описанных химических реакций.

252. Взвесили два образца обезвоженного соединения некоторого металла. Первый из них массой 4,000 г расплавили и подвергли электролизу, получив при этом 6,238 л водорода при температуре 27,3°C и давлении 750 мм рт. ст.

Из второго образца массой 6,205 г при действии избытка воды образовалось 1,574 л водорода.

а. Определите формулу исследуемого соединения.

б. Напишите уравнения происходящих реакций.

253. 50 мл раствора одноатомного спирта окислили окисью меди до альдегида (плотность раствора альдегида равна 1,11 г/мл), который в свою очередь путем реакции с окисью серебра окислили до кислоты. Полученную кислоту нагрели с концентрированной серной кислотой, получив в результате 4,93 л окиси углерода при температуре 20°C и давлении 1 атм.

Выход реакции на каждой из очередных стадий превращений составлял 80%. Ограничиваясь минимальными вычислениями, установите:

а) какова была концентрация раствора альдегида;

б) сколько молей спирта участвовало в реакции и каково его название.

Напишите уравнения названных химических реакций.

254. Две разные навески некоторого металла растворили — одну в соляной кислоте, вторую в растворе гидроксида натрия, — получив в обоих случаях по 184,5 мл водорода, измеренного при температуре 18°C и давлении 738 мм рт. ст. Раствор, образовавшийся при действии на металл соляной кислоты, выпарили и прокалили до постоянного веса, получив при этом 0,255 г окиси металла.

Определите этот металл, объясните происходящие химические реакции и напишите их уравнения.

255. Суммарный объем некоторого газообразного углеводорода и кислорода, необходимого для его сжигания, измеренный при температуре 0°C, был в два раза меньше объема, занимаемого продуктами сгорания при температуре 195°C. После охлаждения до 0°C объем продуктов сгорания составил лишь 0,5 их первоначального объема. Измерения объема газов в каждом случае производили при одном и том же давлении.

Определите молекулярную формулу и название сожженного углеводорода. Напишите уравнение реакции сгорания.

256. При анализе некоторого окисла металла установлено, что он содержит 41,03% кислорода. Известно также, что при растворении 4,875 г этого окисла в воде было получено 500 мл водного раствора, 200 мл которого использовали для нейтрализации 50 мл 1 н. серной кислоты. В процессе приготовления раствора было отмечено выделение кислорода. Полученный раствор имел щелочной характер.

Что собой представлял неизвестный окисел? Определите концентрацию полученного раствора и напишите уравнение реакции этого вещества с хромитом натрия.

257. После сжигания образца органического вещества массой 0,333 г получили 0,4884 г двуокиси углерода и 0,1998 г воды.

Установите формулу и дайте названия органических соединений, которые могут иметь такую формулу, если известно, что молекулярная масса исследуемого органического вещества меньше 100 и оно не принадлежит ни к насыщенным, ни к циклическим соединениям.

258. В соляную кислоту внесли 0,156 г измельченного металла. В процессе растворения при нагревании было отмечено, что раствор приобретает голубую окраску, при этом выделяется водород, объем которого равен 72,8 мл при температуре 19°C и давлении 748 мм рт. ст.

Затем в полученный раствор соли добавили несколько миллилитров перекиси водорода и окраска раствора изменилась на фиолетово-красную. При обработке вновь полученного раствора избытком аммиачной воды выпал окрашенный осадок гидроокиси, которая после промывания, высушивания и прокаливании имела массу 0,228 г.

Что собой представляет исследуемый металл?

259. В смеси хлора и двуокиси серы под влиянием солнечного света произошла реакция, в результате которой было получено 0,81 г жидкого химического соединения, которое ввели в воду и подвергли гидролизу. При действии нитрата бария на полученный кислый раствор выделился белый осадок массой 1,398 г. Из фильтрата под действием раствора нитрата серебра выпал белый творожистый осадок массой 1,722 г.

Определите молекулярную формулу образовавшегося соединения, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 4,655. Напишите его структурную формулу, а также уравнения описанных реакций.

260. Какова структурная формула моноциклического четырехчленного соединения, если известно, что его молекулярная масса $M < 80$, а одним из его изомеров является симметричный кетон насыщенного ряда?

Напишите структурные формулы других теоретически возможных изомеров этого соединения и укажите химический характер каждого из них.

261. Три одинаковых образца исследуемого химического соединения подвергли следующим реакциям: один из образцов сожгли и в результате получили 0,44 г CO_2 и 0,225 г H_2O ; на второй образец действовали нитратом серебра, а на третий — гидроокисью серебра и в обоих случаях получили 1,175 г иодида серебра. Плотность паров исследуемого соединения по водороду равна 78.

Установите формулу соединения, назовите его, напишите уравнения проведенных реакций и определите, какую

часть моля составляют взятые навески исследуемого вещества.

262. На титрование 0,19 г органической кислоты, плотность паров которой по водороду равна 30, израсходовали 31,7 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия.

Вычислите грамм-эквивалент исследуемой кислоты, установите ее название и напишите структурную формулу.

263. Для нейтрализации 0,9035 г карбоновой кислоты израсходовали 54,5 мл 0,2 н. раствора основания.

Установите молекулярную и структурную формулы этой кислоты и напишите структурную формулу ее ангидрида.

264. Для нейтрализации раствора, содержащего 0,2891 г органической кислоты потребовалось 24,5 мл 0,2 н. раствора основания.

Установите молекулярную формулу и молекулярную массу этой кислоты, приведите ее название и структурную формулу.

265. Образец сплава двух легких металлов, масса которого составляет 1,05 г, обработали соляной кислотой и получили 1337,6 мл водорода, измеренного при температуре 27,3°C и давлении 770 мм рт. ст. Образец той же массы частично растворился в концентрированном растворе гидроокиси натрия, при этом выделилось 1,080 л водорода при температуре 18°C и давлении 756 мм рт. ст.

а. Какие металлы входят в состав сплава?

б. Определите их процентное содержание в сплаве.

в. Напишите уравнения проведенных химических реакций.

266. В двух химических стаканах находился раствор нитрата неизвестного металла по 50 мл в каждом. В первый стакан опустили некоторое количество металлического цинка, во второй — столько же металлического магния. Через некоторое время осадки металлов отделили и установили, что их массы отличаются на 0,164 г. При нагревании этих осадков с соляной кислотой выделился водород, но в обоих случаях осталось еще 0,864 г металла, который не прореагировал с кислотой.

Определите нормальную концентрацию исследуемого раствора и формулу соли, содержащейся в растворе.

Объясните ход процессов и напишите соответствующие химические уравнения.

267. В стальной сосуд емкостью 2500 см³ поместили 1,48 г алифатической монокарбоновой кислоты. Затем туда ввели 2000 см³ кислорода, измеренного при нормальных условиях. После поджигания кислота полностью сгорела. После реакции давление внутри сосуда при температуре 200°C составило 1644 мм рт. ст.

а. Напишите уравнение реакции сгорания.

б. Установите название кислоты и напишите формулы ее возможных изомеров. (При вычислениях пренебречь объемом взятой кислоты.)

268. Сожгли 3 л смеси двух соседних гомологов ряда насыщенных углеводов (объем измерялся при нормальных условиях), а полученные продукты пропустили сначала через сухой хлорид кальция, а затем через раствор калийной щелочи. Масса сосуда с хлоридом кальция увеличилась на 6,43 г, а сосуда с раствором основания — на 9,82 г.

Какие углеводороды входили в состав газовой смеси и каково было их процентное содержание?

269. Плотность 20%-ного водного раствора спирта равна 0,9708 г/мл, а 80%-ный водный раствор этого спирта имеет плотность 0,8478 г/мл; мольная доля воды в первом растворе равна 0,911.

Установите молекулярную массу спирта, его название и вычислите массу 1 моля каждого из растворов и их мольные объемы (мл/моль).

270. Смесь 0,3 г двухвалентного металла с его окисью растворили в 8 мл 1 н. соляной кислоты, при этом выделилось 36,4 мл водорода, измеренного при нормальных условиях.

Установите процентный состав смеси и назовите исследуемый металл. Назовите важнейшие химические соединения этого металла и расскажите о его применении.

271. При реакции металлического натрия с некоторым алкилиодидом получили углеводород, который затем смешали с избытком кислорода в отношении 1 : 6 (объем смеси газов при нормальных условиях был равен 7 л). Полученную смесь сожгли в закрытом сосуде, причем после реакции при температуре 127°C давление газов в сосуде оказалось равным 1190 мм рт. ст.

Напишите формулы и дайте названия полученного углеводорода и алкилиодида, использованного для проведения реакции.

272. Установлено, что два алифатических углеводорода имеют по одной кратной связи одинакового характера. Известно также, что молекулярные массы этих углеводородов относятся как 1 : 2. После гидрирования углеводородов отношение их молекулярных масс стало равным 0,5116.

Какие это углеводороды? (При вычислении принять целочисленные значения атомных масс.)

273. При реакции соляной кислоты с оксидом некоторого металла, окрашенным в темно-бурый цвет, обнаружено выделение желто-зеленого газа. После нейтрализации раствора, полученного при растворении оксида избытком гидроксида натрия, выпал белый осадок, который на воздухе быстро изменил окраску.

Образец оксида металла массой 0,458 г и 0,4 г двуводного гидрата щавелевой кислоты поместили в колбу, содержащую 30 мл 25%-ной серной кислоты. После подогревания содержимое сосуда оттитровало 22,93 мл 0,1025 н. раствора перманганата калия.

Какой оксид и какого металла был использован для проведения опытов?

Определите формулу оксида и объясните ход анализа и описанные в задаче реакции. Подтвердите свои выводы необходимыми расчетами.

274. Смесь двух насыщенных одноатомных спиртов обработали бромистым водородом, а на образовавшиеся в результате реакции органические вещества действовали избытком металлического натрия. После соответствующей обработки реакционной смеси были получены три углеводорода.

а Какие углеводороды были получены, если известно, что при действии натрия из 10 г одного из спиртов было

получено 2,816 л водорода, а из 10 г другого — 1,75 л водорода? Объем газа измеряли при 27°C и давлении 722 мм рт. ст.

Напишите формулы этих углеводов и назовите их. Приведите уравнения описанных химических реакций.

275. Имеются три газообразных углеводорода *A*, *B* и *C*. Известно, что

а) пары всех исследуемых газов тяжелее воздуха, но не больше, чем в два раза;

б) при разложении всех трех углеводов под действием искрового электрического разряда образуются углерод и водород, причем последний во всех трех случаях занимает вдвое больший объем, чем исходный углеводород при одинаковых условиях;

в) объемы продуктов сгорания равных объемов исследуемых газов при одинаковых условиях (температура 100°C и давление 1171 мм рт. ст.) относятся между собой, как 5 : 6 : 7;

г) вещества *B* и *C* обесцвечивают бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия;

д) вещество *C* образует красный осадок при взаимодействии с аммиачным раствором соли закиси меди.

Напишите молекулярные и структурные формулы исследуемых углеводов.

276. Два химических соединения *XZ* и *YZ* имеют одинаковые молекулярные массы. Элементы *X* и *Y* образуют с водородом соединения, газообразные при обычных условиях. Промышленный способ получения одного из этих газов был разработан Габером. Другой газ, встречающийся в природе, в промышленности получают из водяного газа, а в лабораторных условиях он может быть получен различными способами. Элементы *X* и *Y* соединяются с металлами, а также друг с другом, образуя соединение *XY*. Сумма атомных масс описанных элементов выражается уравнением $2X + Y + Z = 88$, а отношения атомных масс равны $X : Y = 7 : 6$ и $Y : Z = 3 : 4$.

Напишите формулы и дайте названия веществ *XZ* и *YZ*. Приведите уравнения описанных выше реакций.

277. При температуре 100°C средняя молекулярная масса смеси, состоящей из нескольких соседних членов

гомологического ряда некоторых углеводов, равна 64. После охлаждения смеси до комнатной температуры часть ее компонентов конденсировалась. Средняя молекулярная масса смеси гомологов, оставшихся в газообразном состоянии, составила 54, тогда как средняя молекулярная масса жидкости оказалась равной 74. Приняв, что сумма молекулярных масс гомологов, входящих в состав смеси, равна 252, а молекулярная масса наиболее тяжелого из гомологов в два раза больше молекулярной массы самого легкого из них, определите:

а) молекулярные формулы гомологов, входящих в состав смеси углеводов, и их названия;

б) объемное соотношение, в котором смешаны отдельные углеводороды.

278. Образец иода массой 0,4948 г занимает в парообразном состоянии объем 249,8 мл при температуре 900°C. Давление паров иода равно 641 мм рт. ст. Молекулярный иод частично диссоциирует согласно уравнению $I_2 \rightleftharpoons 2I$.

Вычислите:

а) среднюю молекулярную массу паров иода;

б) теоретическое давление паров молекулярного иода в предположении, что диссоциация отсутствует;

в) процентное содержание (по массе) паров молекулярного иода в газовой смеси.

279. Одну из двух пластинок исследуемого металла опустили в раствор нитрата серебра, а другую — в раствор сульфата меди. На обеих пластинках выделился металл, прочно прилегающий к поверхности. Когда в обоих растворах прореагировало одинаковое количество исследуемого металла, масса первого раствора уменьшилась на 1,915 г, а второго — на 0,392 г. Известно также, что гидроокись исследуемого металла трудно растворяется в воде, не растворяется в растворе гидроокиси натрия, но хорошо растворяется в растворе хлорида аммония.

Назовите исследуемый металл и приведите уравнения описанных химических реакций.

280. Неизвестное химическое соединение легко растворяется в воде, а при сильном нагревании разлагается с выделением горючих продуктов. Один образец этого соединения массой 1,64 г сожгли, получив при этом 1,32 г

CO_2 , 0,54 г H_2O и 1,06 г белого неорганического остатка. При обработке остатка избытком серной кислоты выделилось 247 мл газа при давлении 740 мм рт. ст. и температуре 20°C . Второй образец исследуемого соединения массой 0,82 г растворили в 1,80 г H_2O и на полученный раствор действовали избытком металлического натрия. Выделившийся в результате реакции газ при тех же условиях занял объем 1235 мл.

Установите строение исследуемого соединения и напишите уравнения происходящих реакций.

281. При энергичном окислении неизвестного вещества, содержащего 62,06% углерода, 10,34% водорода и 27,6% кислорода, образовались две различные одноосновные кислоты, сумма молекулярных масс которых на 82,7% больше молекулярной массы исходного соединения. При восстановлении исходного вещества водородом было получено соединение, которое реагирует с активными металлами с выделением водорода.

а. Определите молекулярную и структурную формулы исходного вещества и назовите его.

б. Предложите способы получения исходного вещества.

в. Напишите уравнения реакций окисления и восстановления исходного вещества.

г. Напишите формулу ближайшего гомолога исходного вещества.

282. Пары образца органического вещества массой 2,7764 г при температуре 220°C и давлении 747 мм рт. ст. занимают объем 840 мл. Согласно результатам анализа, вещество содержит 70,70% углерода, 5,88% водорода и 23,52% кислорода.

Установите молекулярную формулу исследуемого вещества и предложите его структурную формулу.

283. Углеводород, содержащий 85,73% углерода и имеющий плотность по воздуху 1,449, обесцвечивает бромную воду. При пропускании смеси паров этого углеводорода с парами воды над катализатором образуется спирт, который при окислении превращается в ацетон.

а. Приведите структурные формулы исходного углеводорода и спирта и назовите эти вещества.

б. Какое количество спирта можно получить из 100 м^3

углеводорода, если выход продукта реакции составляет 80%?

284. При прокаливании 12,33 г смеси кристаллогидрата карбоната калия и десятиводного карбоната натрия получается 7,648 г смеси безводных солей. При обработке этой смеси избытком соляной кислоты выделяется 1,344 л двуокиси углерода (условия нормальные).

Установите формулу кристаллогидрата карбоната калия.

285. Определите формулу кристаллогидрата сульфата магния, если известны масса прокаленного тигля (17,300 г), масса тигля с кристаллогидратом (20,720 г) и масса тигля с веществом после прокаливания (19,050 г).

286. Некоторая органическая кислота, согласно результатам анализа, содержит 26,1% углерода, 4,35% водорода и 69,55% кислорода, а ее серебряная соль — 7,84% углерода, 0,65% водорода, 20,92% кислорода и 70,59% серебра.

Какова молекулярная формула кислоты, если известно, что она одноосновная?

287. При сгорании 0,5 л некоторого газообразного углеводорода получены 2 л двуокиси углерода и 2,009 г воды. Масса 1 л моноклорпроизводного этого углеводорода составляет 4,129 г, а плотность паров моноклорпроизводного по воздуху равна 3,19 (объемы и плотности газов приведены к нормальным условиям).

а. Вычислите процентный состав исследуемого углеводорода.

б. Определите простейшую формулу углеводорода.

в. Установите его истинную молекулярную формулу.

г. Напишите возможные структурные формулы изомеров углеводорода такого состава.

288. В результате окислительного дегидрирования смеси этана с пропаном образуется этилен, загрязненный пропиленом. Средняя молекулярная масса полученной смеси на 6,65% меньше, чем исходной смеси. Полученную газовую смесь вводят в реакцию с водой в присутствии катализатора (ZnCl_2). Считая, что все процессы протекают со 100%-ной степенью превращения, определите:

а) качественный состав продуктов реакций, приведя их молекулярные и структурные формулы;

б) процентное содержание отдельных соединений в полученной после реакций смеси.

(Считать, что в смеси продуктов дегидрирования отсутствуют водород и пары воды.)

289. Пары 0,0981 г некоторого вещества при 100°C и давлении 728 мм рт. ст. занимают объем 40 см³. При анализе такого же количества исходного вещества установлено, что оно содержит 0,0906 г углерода и 0,0075 г водорода.

Какова молекулярная формула вещества?

290. В результате сгорания 6,62 г органического соединения получено 3,52 г CO₂ и 1,08 г воды. При другом анализе из 1,389 г вещества получено 3,612 г хлорида серебра.

Определите химическую формулу и дайте название исследуемого вещества, если известно, что оно является гидратом, реагирует с реактивом Фелинга и его молекулярная масса равна 165,41.

291. В результате анализа было установлено, что некоторое органическое вещество содержит 15,4% углерода, 3,2% водорода и 81,4% иода. При определении молекулярной массы по методу Мейера 0,135 г паров исследуемого соединения вытеснило в эвдиометр 20,9 см³ воздуха, объем которого измерялся при 20°C и давлении 752 мм рт. ст.

Определите молекулярную формулу исследуемого вещества.

292. После полного сгорания 0,5 г неизвестного углеводорода в избытке кислорода получено 0,281 г воды и 1,717 г двуокиси углерода. При испарении некоторого количества того же углеводорода его пары занимают $\frac{1}{4}$ объема, который бы заняло такое же по массе количество кислорода при тех же значениях температуры и давления. Молекулярная масса кислорода равна 32.

Установите молекулярную формулу углеводорода.

Какие углеводороды имеют такую молекулярную формулу? Приведите их структурные формулы.

293. Пары 0,071 г некоторого органического вещества вытесняют из эвдиометра 55 см³ воздуха, измеренного при

температуре 20°C и давлении 780,4 мм рт. ст. (давление насыщенного водяного пара при 20°C равно 17 мм рт. ст.). Высота столба воды в эвдиометре 46,2 см. Неизвестное вещество реагирует с щелочными металлами и не реагирует с щелочами.

а. Какова молекулярная масса исследуемого вещества, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 1,11?

б. Из каких веществ получают данное соединение и какой объем этих веществ, измеренный при нормальных условиях, потребуется для получения 5 молей исследуемого органического вещества?

294. Некоторый алкилиодид, смешанный в равных количествах с метилиодидом, при действии металлического натрия образует углеводород, содержащий 82,8% углерода и 17,2% водорода. Плотность паров полученного углеводорода в пересчете на нормальные условия равна 2,589 г/л. При обработке неизвестного алкилиодида, использованного для проведения первой реакции, влажным оксидом серебра получается вещество, которое при окислении превращается в ацетон.

Определите:

а) молекулярную формулу полученного углеводорода;
б) структурную формулу этого углеводорода и его название по тривиальной и женевской номенклатурам.

Напишите уравнения названных реакций.

295. Установите молекулярную формулу соединения, если известно, что

а) при сжигении 0,325 г этого вещества получено 0,314 г CO_2 , 0,16 г H_2O и 43,8 мл N_2 , который был собран над раствором KOH с концентрацией около 20% при равных уровнях жидкости в газовой бюретке и уравнильной склянке;

б) для определения молекулярной массы соединения использовано 0,182 г вещества с температурой кипения 87°C , причем в приборе Мейера парами этого вещества было вытеснено 49,6 мл воздуха, измеренного при разности уровней в эвдиометре и приборе в 7,5 см водяного столба;

в) измерения проведены при температуре 18°C и атмосферном давлении 753 мм рт. ст.

296. При действии на 2,4 г некоторого альдегида аммиачного раствора окиси серебра получено 7,2 г металлического серебра.

а. Вычислите молекулярную массу соединения, полученного в результате реакции, и приведите его формулу.

б. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров этого вещества.

297. При полном сгорании 10 л некоторого газообразного углеводорода получено 40 л CO_2 и 21,11 г H_2O (объемы газов измерены при нормальных условиях).

а. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в исследуемом углеводороде.

б. Вычислите объем кислорода (при нормальных условиях), необходимый для сгорания указанного количества углеводорода.

298. Пробу оксида металла массой 0,762 г внесли в 20 мл 2,1 н. соляной кислоты. Избыток соляной кислоты по окончании реакции оттитровали 8,4 мл 0,5 н. гидроксида натрия.

Определите:

а) процентный состав оксида металла;

б) химический эквивалент металла;

в) металл, который входит в состав оксида.

299. Сульфид исследуемого элемента содержит 28,84 % серы. Водородное соединение этого элемента представляет собой газ, плотность которого при нормальных условиях равна 3,614 г/л.

Установите, о каком элементе идет речь. Приведите его название и атомную массу. На основе положения этого элемента в периодической системе опишите его свойства и важнейшие химические соединения.

300. При сгорании 5,3416 г чистого органического вещества с формулой $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ получено 2,8276 г трехоксида M_2O_3 элемента М, входящего в состав исходного вещества.

Вычислите атомную массу элемента М. Назовите этот элемент и опишите его свойства.

301. 28,5 г некоторого простого вещества, взрываясь, соединяются с водородом, в результате чего получается 30,012 г сложного вещества.

Определите химический эквивалент исходного элемента и назовите его. Опишите его физические и химические свойства.

302. При действии 0,25 г исследуемого двухвалентного металла на воду получено 162,8 мл водорода, измеренного при 25°C и давлении 713,2 мм рт. ст. Известно, что этот металл растворяется в жидком аммиаке, при определенных условиях соединяется с кислородом, водородом, азотом и другими элементами.

а. Определите химический эквивалент и атомную массу исследуемого металла.

б. Опишите строение атома этого металла, способы его получения, известные изотопы и применение.

в. Напишите уравнения реакций этого металла с кислородом, азотом, водородом и водой.

303. Смесь 4,07 г оксида некоторого металла с почти равным ему по массе количеством порошкообразной серы прокалили в закрытом тигле. Масса полученного продукта реакции составила 4,87 г. Зная, что степень окисления исследуемого металла во всех соединениях постоянна, а его удельная теплоемкость равна 0,096 кал/г·град, вычислите:

а) химический эквивалент металла;

б) его атомную массу.

Установите расположение этого металла в периодической системе.

304. Средняя молекулярная масса газовой смеси, состоящей из трех соседних членов некоторого гомологического ряда углеводородов, равна 32. Мольные доли отдельных компонентов образуют геометрическую прогрессию со знаменателем $q=1/4$.

Определите:

а) каково содержание отдельных компонентов в смеси (в процентах по объему);

б) какие углеводороды входили в состав смеси;

в) какова была бы средняя молекулярная масса данной

смеси после вымораживания наиболее высококипящего компонента.

305. Смесь трех соседних гомологов, относящихся к некоторому гомологическому ряду углеводов, содержит их в соотношении 6,57%, 30,97% и 62,46% (по массе). Средняя молекулярная масса смеси равна 99.

Определите:

а) мольную долю каждого компонента в смеси, если известно, что эти доли составляют арифметическую прогрессию;

б) молекулярную массу, молекулярные формулы и названия отдельных компонентов (предложите также структурные формулы возможных изомеров этих соединений), если известно, что углерод как элемент составляет 90,91% массы смеси.

306. Элементы А и В образуют химическое соединение Х, из которого после нагревания до температуры 800°C элемент А выделяется в виде простого вещества. Число валентных электронов в атомах элемента А равно числу электронных оболочек в атомах элемента В, атомный номер элемента А в семь раз меньше атомного номера элемента В.

Определите:

а) какие элементы обозначены буквами А и В;

б) какова структурная формула химического соединения этих элементов Х.

307. Серебряные соли двух органических монокарбоновых кислот содержат соответственно 64,7% и 54,8% серебра. Процентный состав обеих кислот одинаков: 40% углерода, 6,67% водорода и 53,33% кислорода.

Установите молекулярные формулы и названия этих кислот.

308. Некоторый первичный спирт этерифицирован монокарбоновой кислотой. Молекулярные массы спирта и кислоты, относящихся к производным предельных углеводов, одинаковы, а масса углерода, содержащегося в полученном сложном эфире, численно в два раза меньше массы использованных для образования сложного эфира реагентов.

а. Определите формулы реагирующих веществ и дайте их названия, а также название сложного эфира, полученного в результате реакции. Напишите уравнение проведенной реакции.

б. Приведите формулы и названия 5 других веществ, которые имеют такой же химический состав, как и полученный в результате реакции сложный эфир.

309. Исследуемое вещество в количестве 0,085 г растворили в 10-г воды. Установлено, что полученный раствор не проводит электрического тока и замерзает при температуре $-0,456^{\circ}\text{C}$. Вещество содержит 5,94% водорода и 94,06% кислорода. Мольное понижение температуры замерзания воды равно $1,86^{\circ}\text{C}$.

Определите молекулярную массу и молекулярную формулу исследуемого вещества. Какое значение при этом имеет указание на то, что раствор не проводит электрического тока?

310. В результате хлорирования некоторого ненасыщенного углеводорода в присутствии катализатора получена жидкость молекулярной массой 99, содержащая 24,24% C; 4,04% H и 71,71% Cl. Отдельные пробы полученного вещества подвергнуты а) пиролизу, б) гидролизу, в) аммонолизу.

Определите молекулярную и структурную формулы полученного хлорпроизводного и исходный углеводород и назовите их.

Напишите уравнения всех реакций, предложите структурные формулы образующихся в них веществ и приведите их названия.

311. В результате проведенного опыта учащийся получил газообразное вещество, при сгорании которого образовались двуокись углерода и вода. Истечение некоторого объема полученного газа через маленькое отверстие происходит за 71 с, тогда как для истечения равного объема воздуха при той же температуре и давлении требуется 59 с. Электрический искровой разряд в эвдиометре в атмосфере полученного газа приводит к увеличению объема последнего в три раза, при этом стенки эвдиометра покрываются черным налетом. При опускании пробирки, заполненной полученным газом, в бромную воду уровень жидкости в

пробирке быстро повышается, причем происходит обесцвечивание бромной воды. Пропускание полученного газа через подкисленный раствор перманганата калия также ведет к обесцвечиванию раствора.

а. Установите ход рассуждений учащегося и объясните опыты, которые он должен был провести для того, чтобы установить строение полученного вещества.

б. Каким способом и при использовании каких реагентов он мог получить этот газ?

312. Анализ некоторого органического соединения показал, что оно содержит 92,3% углерода и 7,7% водорода. Исследуемое вещество легко нитрируется, а продукт нитрования восстанавливается цинком в солянокислом растворе. Когда 0,1862 г соединения, образовавшегося в результате восстановления, подвергли сжигению, образовалось 0,529 г двуокиси углерода и 0,1259 г воды. При определении содержания азота в восстановленном веществе из пробы массой 0,155 г получено 18,71 см³ азота (в пересчете на нормальные условия). При определении молекулярной массы этого вещества найдено, что пары 0,125 г его занимают объем 55,5 см³ при 470 К и давлении 710 мм рт. ст.

Установите формулы исследуемого вещества и его производных, полученных в результате описанных превращений.

313. Проба паров одноатомного алифатического спирта массой 1,200 г смешана с избытком кислорода при температуре 200°C и давлении 760 мм рт. ст., причем объем смеси при указанных условиях равен 5,785 дм³. После каталитического сжигания спирта газообразные продукты занимают объем 6,750 дм³ (при 200°C и давлении 800 мм рт. ст.).

Установите формулу исследуемого вещества и напишите формулы его возможных изомеров. Назовите эти соединения.

314. Органическая кислота с неразветвленной цепью количественно присоединяет иод. Полученное иодопроизводное содержит 47,3% иода (по массе). При окислении этой кислоты образовались две другие кислоты, которые были разделены путем фракционной кристаллизации. Навески этих кислот массой по 1 г каждая оттитровали методом алкалометрического титрования с помощью 0,5 н.

раствора NaOH , причем на титрование одной из них потребовалось $21,25 \text{ см}^3$, а другой — $12,65 \text{ см}^3$ раствора щелочи.

а. Каковы формулы и названия полученных кислот?

б. Каковы структурная формула и название исходного вещества? Позволяют ли приведенные данные однозначно установить строение исследуемого вещества? Поясните свой ответ более подробно.

в. С помощью какого индикатора целесообразно провести описанные в задаче процессы титрования?

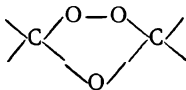
315. Некоторое органическое соединение *A*, которое встречается в природных веществах, содержащихся в пищевых продуктах, можно получить синтетически. Последним этапом синтеза является реакция двух соединений *B* и *C*. При сгорании образца соединения *B* массой $0,5 \text{ г}$ получено $0,2387 \text{ г CO}_2$ и $0,0815 \text{ г H}_2\text{O}$. Известно, что *B* имеет симметричное строение и содержит бром. Плотность его паров по водороду равна $140,3$. Соединение *C* является продуктом реакции иона Ag^+ с ациклическим соединением *D*, обладающим неразветвленной углеродной цепью и одной функциональной группой, которое реагирует с основаниями. Соединение *D* содержит $75\% \text{ C}$, $12,5\% \text{ H}$ и $12,5\% \text{ O}$.

а. Назовите соединение *A* и определите, к какому классу веществ оно принадлежит?

б. Что вы знаете о применении продуктов гидролиза соединения *A* и аналогичных ему соединений природного происхождения?

в. Что вам известно о свойствах и применении побочного продукта последнего этапа синтеза соединения *A* по указанной схеме?

316. В качестве одного из методов определения положения двойной связи в алкенах используют озонлиз. Первый этап его состоит в том, что к двойной связи присоединяется озон, при этом образуется озонид, структурная формула которого представлена ниже:



Гидролиз 1 моля озонида в восстановительной среде ведет к образованию 2 молей соответствующих альдегидов (или моля альдегида и моля кетона, или 2 молей кетонов).

а. Предложите структурные формулы алкенов, которые в результате озонлиза образуют 1) два разных альдегида, 2) альдегид и кетон, 3) два различных кетона.

б. Был проведен анализ смеси нескольких изомерных алкенов. В результате сожжения образца массой 2,917 г получено 9,167 г CO_2 и 3,750 г H_2O . Плотность паров смеси по водороду равна 35. Образец смеси подвергли озонлизу и после гидролиза озонидов в восстановительной среде (в присутствии цинковой пыли) получили следующие альдегиды: муравьиный (метаналь), уксусный (этаналь), пропионовый (пропаналь), *n*-масляный (бутаналь) и ацетон (диметилкетон, пропанон).

Из каких соединений состояла исследуемая смесь? Каковы их структурные формулы? Приведите их названия по женовской номенклатуре.

317. При сожжении образца некоторого углеводорода массой 0,680 г было получено 2,200 г CO_2 и 0,720 г H_2O . Плотность паров этого вещества по водороду равна 34. Образец паров соединения объемом в 374 см³, измеренным при температуре 200°C и давлении 780 мм рт. ст. подвергли взаимодействию с бромистым водородом. На образовавшееся вещество действовали влажной окисью серебра. Полученное производное после высушивания вступило в реакцию с натрием, при этом выделилось 122 см³ водорода, измеренного при давлении 740 мм рт. ст. и температуре 17°C. Другими методами было установлено, что это соединение не содержит третичного атома углерода.

а. Напишите уравнения названных реакций.

б. Определите структурные формулы указанных соединений.

в. Назовите по крайней мере 6 изомеров веществ, обладающих той же молекулярной формулой.

318. 0,1501 г паров некоторого органического соединения А, нагретых до 150°C, вытесняют в приборе для определения молекулярной массы по Мейеру 31,38 см³ воздуха (объем последнего измерен при 25°C и давлении 740 мм рт. ст.). 0,1197 г паров того же соединения, нагретых до 260°C, вытесняют 50,0 см³ воздуха, объем которого

также измерен при указанных выше условиях. Известно, что исследуемое соединение реагирует с хлором, образуя монохлорпроизводное, которое при реакции с аммиаком дает соединение *B*, содержащее 32,0% углерода, 6,71% водорода, 18,06% азота и кислород. 0,7507 г соединения *B* реагирует с раствором гидроксида натрия, причем для появления окраски добавленного в раствор фенолфталеина ко взятому количеству вещества необходимо добавить 25,0 см³ 0,400 н. раствора щелочи.

а. Установите структурные формулы исходного соединения *A* и вещества *B*, полученного в результате превращений.

б. Объясните результаты определения молекулярной массы.

в. Напишите уравнения указанных выше превращений.

г. Объясните, почему ход реакции вещества *B* со щелочью можно контролировать по изменению окраски фенолфталеина.

319. Неизвестное органическое вещество, имеющее большое практическое значение, подвергли элементному анализу. При сжигании образца вещества массой 0,0155 г получили только 22 мг двуокиси углерода и 13,5 мг воды. При испарении образца этого вещества массой 0,4902 г его пары занимают объем 302 см³ при 200°C и давлении 760 мм рт. ст. Исследуемое вещество реагирует с металлическим натрием при обычной температуре, при этом выделяется водород. Образец вещества массой 6,2 г при реакции с избытком натрия дает 2,45 дм³ водорода, измеренного при температуре 25°C и давлении 760 мм рт. ст.

Установите формулу исследуемого вещества и назовите его.

5 Ряд напряжений металлов. Электрохимия

320. а. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих соединений: $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, H_3AsO_4 , AlCl_3 , Na_2HPO_4 и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

б. Определите понятия «степень диссоциации» и «константа диссоциации».

в. На основании положения элементов в периодической системе и строения их атомов объясните, почему гидроксид натрия является несколько более слабым основанием, чем гидроксид цезия.

г. Расскажите, какие физико-химические процессы происходят при электролизе водного раствора хлорида натрия.

321. Напишите ионное уравнение реакции между раствором соли аммония и щелочью.

322. Приведите уравнения электролитической диссоциации следующих соединений: $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, HClO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KH_2PO_4 , AlBr_3 .

323. Объясните состояние химического равновесия, существующее в примерно 2 н. растворе уксусной кислоты. Как изменяется это состояние при дальнейшем разбавлении кислоты и при добавлении другой сильной кислоты?

Приведите молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации раствора уксусной кислоты раствором гидроксида кальция.

324. а. Объясните, почему луженое железное изделие при нарушении защитного слоя ржавеет быстрее, чем оцинкованное железное изделие, например ведро.

б. Процесс ржавления корпуса корабля или нефтепровода можно уменьшить, подсоединив к ним стержни, изготовленные из магния. Объясните описанные явления и назовите другие способы борьбы с процессами ржавления.

325. Каплю раствора соли неизвестного металла поместили на медную пластинку. Через некоторое время пластинку тщательно промыли дистиллированной водой, при этом обнаружилось, что на том месте, где была капля

раствора, остался четко выраженный блестящий след, который исчез только после нагревания.

а. Какой металл входил в состав соли?

б. Какие из солей этого металла могли содержаться в растворе?

326. Водный раствор объемом 1200 мл, содержащий 85,675 г хлорида калия, поместили в электролизер, снабженный диафрагмой и платиновыми электродами. Через раствор в течение 4 ч 75 с пропускали ток силой 1 А. Продукты электролиза непрерывно удаляли из электролизера.

а. Какова концентрация хлорида калия до начала и после окончания электролиза?

б. Какие продукты и в каком количестве (по массе и объему) образовались на электродах?

в. Какие вещества и в каком количестве можно получить при выпаривании воды из раствора, образовавшегося после электролиза?

327. При электролизе иодида калия в разбавленном водном спирте образуется иодоформ. Объясните ход реакции на каждом этапе этого электрохимического процесса.

Напишите уравнения этих реакций и вычислите количество образовавшегося иодоформа, если на катоде выделилось 201,6 мл водорода, измеренного при нормальных условиях.

328. Через раствор соли органической кислоты в течение 2 ч пропускали ток силой 0,5 А. В результате электролиза на катоде образовался металл (в количестве 3,865 г), а на аноде — этан и двуокись углерода.

а. Соль какого металла подвергли электролизу и какое количество грамм-ионов металла образовалось на катоде, если известно, что 5,18 г этого металла вытесняет из водного раствора сульфата меди 1,59 г меди (атомная масса меди 63,6)?

б. Установите, соль какой кислоты подверглась электролизу, и напишите уравнения реакций, происходящих на электродах, а также реакций между металлом и ионом меди.

в. Укажите, какие из этих процессов относятся к окислительным, а какие к восстановительным.

329. При электролизе расплава бинарного неорганического соединения (его составляющие относятся по массе как 1 : 0,145) на одном из электродов было получено 1,034 г металла, а на другом — 1800 мл газа, собранного при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 21°C. Электролиз проводили в течение 2 ч током 2 А.

а. Определите, какое соединение было подвергнуто электролизу.

б. Напишите уравнения происходящих химических процессов.

330. Раствор сульфата никеля подвергли электролизу током 15 А. На катоде выделились никель и водород, при этом 60% электроэнергии было израсходовано на выделение никеля.

Сколько граммов никеля выделилось на катоде за час? Какой толщины слой никеля образовался на катоде, если последний имеет форму пластинки со стороной 4 см и она покрывается никелем с обеих сторон?

Какой объем водорода выделяется за час при нормальных условиях? Плотность никеля равна 8,6 г/см³.

331. Газы, образующиеся при электролизе уксусной кислоты, пропустили через промывную склянку, заполненную концентрированным раствором КОН, масса которого равна 64,274 г. После окончания электролиза масса жидкости в промывной склянке возросла до 69,486 г.

а. Напишите уравнения реакций, происходящих при электролизе, если известно, что электроды изготовлены из платины.

б. Вычислите, сколько литров этана при нормальных условиях выделится в результате этого процесса.

332. В электролизер, катод которого изготовлен из стали, а анод из графита, поместили 2,5 м³ 10%-ного раствора хлористого натрия. Электролиз производили при низкой температуре, обеспечивая взаимодействие образующихся продуктов реакции с раствором. Сила тока в электролизере была равна 1000 А, а напряжение подбирали таким образом, чтобы на аноде мог выделяться только хлор. Через некоторое время электролиз прекратили и из электролизера отобрали пробу раствора объемом в 50 мл. Пробу обработали раствором иодида калия и разбавленной

серной кислотой. На титрование полученного в результате этого раствора израсходовано 40 мл 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

а. Приведите уравнения химических реакций, описанных в задаче.

б. Предполагая, что во время электролиза объем раствора не изменился, вычислите массу новой соли, образовавшейся в растворе, и продолжительность процесса электролиза.

333. Иод, полученный при электролизе (в течение 1 ч) водного раствора иодида калия оттитровали 20 мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

а. Напишите уравнения химических реакций, происходящих на аноде и катоде.

б. Какова была сила тока при электролизе?

в. Какой объем водорода образовался в процессе электролиза, если температура была равна 20°C , а давление — 750 мм рт. ст.?

г. Сколько грамм-ионов OH^- образовалось в процессе электролиза?

334. После электролиза 750 мл раствора иодида калия из него отобрали пробу объемом 30 мл и оттитровали ее 11,2 мл 0,5 н. раствора тиосульфата натрия.

а. Напишите уравнения реакций, происходящих при электролизе.

б. Вычислите величину электрического заряда, прошедшего через электролизер.

в. Какое количество иодида калия разложилось в ходе электролиза и сколько при этом образовалось иода?

г. Как изменилась концентрация раствора иодида калия, если для электролиза был взят 0,5 н. раствор соли, а объем раствора не изменился?

335. Через три последовательно соединенных электролизера, каждый из которых содержал раствор различных солей, в течение 1 ч 6,67 мин пропускали постоянный ток силой 1,93 А. В результате электролиза на катодах выделилось три различных металла в количествах 2,6150 г, 8,6296 г и 2,5424 г.

Вычислите химические эквиваленты выделившихся металлов. Установите, какие это металлы. Укажите их валентность и напишите уравнения реакций, происходивших на катодах электролизеров в процессе электролиза.

336. В водный раствор хлорида некоторого металла, имеющий объем 10 мл, опустили железную пластинку массой 10 г. После того как металл из раствора полностью осел на пластинке, ее масса увеличилась до 10,1 г. Затем в такое же количество исследуемого раствора опустили кадмиевую пластинку массой 10 г, и после завершения реакции ее масса уменьшилась до 9,4 г.

Хлорид какого металла содержался в исследуемом растворе и какова была молярная концентрация последнего?

Объясните происходящие процессы, приведя уравнения соответствующих химических реакций.

337. 500 кг каменной соли, содержащей 98% хлорида натрия, растворили в воде и через полученный раствор пропустили электрический ток. Образовавшийся хлор количественно ввели в реакцию с выделившимся в процессе электролиза водородом и получили хлористый водород, из которого приготовили 38%-ный раствор соляной кислоты. Приняв, что выход продуктов электролиза равен 90%, а выход хлористого водорода (с учетом потерь при его растворении в воде) составляет 85%, установите:

а) уравнения реакций, происходящих на электродах, а также реакции разрушения амальгамы, полученной во время электролиза раствора хлористого натрия ртутным методом;

б) количество полученного 50%-ного натриевого щелока (кг);

в) количество полученной соляной кислоты (кг).

338. При электролизе водного раствора соли методом, близким к методу Кастнера — Кельнера, в результате восстановления на ртутном катоде было получено вещество, которое растворяется в ртути, образуя амальгаму. После прекращения процесса электролиза, продолжавшегося 0,5 ч, и удаления электролита амальгаму обработали 10 мл воды. Когда реакция амальгамы с водой закончилась, полученный раствор оттитровали 3,73 мл 0,25 М раствора серной кислоты.

Определите силу тока, пропущенного через раствор в процессе электролиза.

339. Две электролитические ячейки, содержащие растворы двух различных солей, соединили последовательно

с источником постоянного тока. В первом сосуде, содержащем растворенный в воде сульфат меди, масса катода при электролизе возросла на 1,1858 г. На катоде второго сосуда было получено эквивалентное количество хрома, который количественно выделили из раствора, приготовленного из 4,12 г гидрата сульфата хрома. Предполагая, что продуктами восстановления на катодах были только металлы, определите:

а) силу тока и время, необходимое для полного выделения хрома из 4,12 г взятой соли хрома;

б) формулу гидрата сульфата хрома, из которого был приготовлен электролит.

340. При электролизе водного раствора хлористого натрия в случае, когда электроды электролизера не разделены диафрагмой, в результате вторичной реакции образуется гипохлорит натрия. На аноде вследствие частичной разрядки OH^- -ионов помимо хлора выделяется также небольшое количество кислорода.

Напишите уравнения реакций, происходящих на обоих электродах.

Вычислите:

а) какая часть электрического заряда (в процентах), проходящего через раствор электролита, расходуется на выделение хлора, если на долю выделившегося в процессе электролиза водорода приходится 97,3%, а на долю кислорода — 2,7% общего объема газов, образовавшихся при электролизе;

б) сколько миллиграмм-эквивалентов хлора образуется и с каким количеством грамм-ионов OH^- этот хлор реагирует;

в) сколько образуется грамм-ионов ClO^- и какова сила тока в электролизере, если за 4 мин 39,3 с электролиза на катоде выделилось 97,3 мл водорода (условия нормальные).

341. Из высушенной смеси хлоридов четырех металлов взята проба массой 0,7054 г. После ее внесения в воду образовался осадок труднорастворимых гидроксидов этих металлов. Осадок отфильтровали и прокалили, при этом масса образовавшихся оксидов составила 0,4308 г. Валентность металлов в результате проведения описанных операций не изменилась. Сильно подкисленный водный раствор 35,27 г той же смеси металлов подвергли электролизу.

Считая, что выход металлов по току равен 100%, установите:

а) какова масса металлов, выделившихся в результате электролиза;

б) в течение какого времени (с) следует пропускать ток силой 0,965 А, если при электролизе не происходит выделения водорода.

342. При производстве гидроокиси натрия ртутным методом был использован источник тока напряжением 4,95 В. В этих условиях на ртутном катоде наряду с амальгамой натрия образовался газообразный водород, который был смешан с продуктами, выделившимися на аноде. Амальгаму натрия, полученную при затрате 3855 кВт·ч электроэнергии, разложили водой, получив при этом 2,25 т нагриевого щелока и 315,2 м³ водорода (объем измерен при нормальных условиях). В процессе электролиза образовались следующие газы: 96% хлора, 3% водорода и 1% двуокиси углерода.

Вычислите:

а) концентрацию полученного раствора натриевой щелочи (в процентах);

б) выход продуктов восстановления на катоде по току;

в) количество водорода (в молях), выделившегося на катоде;

г) количество хлора (кг), полученного после отделения примесей.

343. Хлорат калия можно получить при электролизе хлорида калия.

Вычислите:

а) сколько килограммов хлората калия и сколько литров водорода (при нормальных условиях) получится, если в процессе электролиза затрачено 714,8 А·ч тока, из которых 90% пошло на электрохимическое превращение солей;

б) сколько литров кислорода (при нормальных условиях) можно получить при разложении определенного выше количества хлората калия и соответствует ли по объему это количество кислорода объему водорода, полученного в процессе электролиза;

в) какое количество хлорида калия нужно взять для электролиза;

г) какое количество электроэнергии израсходуется на получение хлората калия, если разность потенциалов между электродами при электролизе составляет 3 В.

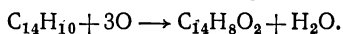
344. При прохождении постоянного тока через два последовательно соединенных электролизера в течение 40 мин выделяется 0,3264 г серебра.

а. Вычислите объем хлора (при температуре 20°C и давлении 750 мм рт. ст.), который выделится за 90 мин при том же токе в процессе электролиза концентрированного раствора NaCl, если известно, что свободный хлор выделяется количественно.

б. Какие химические процессы происходят на электродах в обоих электролизерах?

в. Как долго следует пропускать ток той же силы, чтобы на катоде выделилось 0,7392 г свинца?

345. Антрацен можно окислить на аноде до антрахинона. При этом происходит следующая реакция:



В течение какого времени следует пропускать через электролизер ток силой 2 А, чтобы образовалось $\frac{1}{2}$ моля антрахинона?

Напишите структурные формулы антрацена и его ангулярного изомера. Как называется его изомер?

346. При напряжении 6 В через электролит пропускают ток в течение 45 мин, при этом из 2 л раствора сульфата меди выделяется 1,5 г меди.

Вычислите:

а) количество и силу тока, прошедшего через электролит;

б) расход электроэнергии, если известно, что побочных реакций при электролизе не происходит;

в) нормальную концентрацию раствора перед началом электролиза, если в ходе процесса выделяется только 25% меди, содержавшейся в растворе.

347. Водный раствор калийной соли монокарбоновой органической кислоты подвергли электролизу. На аноде выделились одновременно бутан и другой неизвестный газ. На катоде выделился водород, который занял объем 140 мл

(в пересчете на нормальные условия). Электрохимический эквивалент водорода равен 0,63 мг/мин. Сила тока при электролизе составляла 2 А.

а. Установите название образовавшейся соли и приведите ее формулу.

б. Напишите уравнения реакций, происходящих на обоих электродах.

в. Объясните, как можно отделить от бутана газ, который наряду с ним образуется на аноде. Предложите схему приспособления, необходимого для этой цели.

г. Определите, во сколько раз объем собранного бутана отличается от объема полученного в ходе электролиза водорода.

д. Как долго продолжался электролиз?

348. а. Напишите уравнения процессов электролитической и термической диссоциации воды.

б. Вычислите, сколько отдельных ионов водорода находится в 1 мл воды, если известно, что при температуре 20°C в 1 л воды электролитической диссоциации подверглось 10^{-7} моля воды.

349. В 1 л 2 н. раствора AgNO_3 погрузили цинковый стержень. Металлическое серебро осело на поверхности стержня. Масса стержня после реакции возросла на 75,192 г. Оставшийся раствор разбавили до объема 15 л.

Вычислите концентрацию серебра (в грамм-ионах) на литр образовавшегося раствора.

350. Из двух одинаковых цинковых пластинок массой 10 г каждая одну опустили в раствор FeSO_4 , вторую — в раствор CdSO_4 . После окончания реакции пластины извлекли из растворов, промыли и высушили, при этом обнаружилось, что первая из них весит 9,049 г., а вторая — 14,702 г. Атомные массы Zn, Fe и Cd равны соответственно 65,38; 55,84 и 112,4. Элементы приведены в последовательности ряда напряжения металлов, причем во всех случаях металлы проявляют одинаковую степень окисления, равную +2.

а. Объясните потерю массы первой и возрастание массы второй из цинковых пластинок после реакции.

б. Вычислите массы элементов, которые прореагировали между собой в обоих случаях.

351. В раствор сульфата меди поместили железную пластинку массой 61,2629 г. После того как пластинку вынули из раствора, промыли и высушили, ее масса оказалась равной 62,8 г.

Объясните ход процесса. Напишите соответствующее химическое уравнение и вычислите, сколько граммов меди выделилось на пластинке.

352. Две пластинки, изготовленные из одного и того же неизвестного металла, погрузили в два химических стакана, содержащих 0,1 н. растворы AgNO_3 и CuCl_2 . Через некоторое время пластинки вынули из растворов, промыли водой и спиртом, высушили и взвесили. Масса пластинки, погруженной в раствор ионов Ag^+ , возросла на 2,501 г, масса другой пластинки возросла на 0,243 г. После удаления с пластинок слоя осажденного металла обнаружилось, что потеря массы пластинки, погруженной в раствор ионов Cu^{2+} , в два раза больше, чем потеря массы другой пластинки.

Пластинку, изготовленную из того же неизвестного металла массой 57,30 г, нагрели на водяной бане до 100°C и опустили в калориметр, содержащий 60 г воды при температуре 25°C , при этом вода в калориметре нагрелась на 6°C . Теплоемкость калориметра равна 12,5 кал/град.

Из какого металла были изготовлены пластинки?

353. Две цинковые пластинки массой 10 г каждая поместили в два раствора солей двухвалентных металлов. Через некоторое время пластинки вынули из растворов, осторожно промыли и высушили. Масса первой пластинки стала равной 9,5235 г, а второй — 17,091 г. Первый из растворов был раствором соли двухвалентного железа, в реакцию вступили одинаковые количества грамм-атомов металлов.

а. Объясните процессы, происходящие на пластинках.

б. Установите, какой металл входил в состав раствора второй соли.

354. При электролизе водного раствора Na_2SO_4 в электролизере с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород.

а. Напишите уравнения электродных реакций. Объясните, какую роль при этом играет соль, содержащаяся в растворе.

б. Как можно объяснить, почему цинк, выделяющийся при электролизе водного раствора соли цинка, обладает повышенной хрупкостью?

в. Чистый цинк довольно медленно растворяется в соляной кислоте, однако скорость реакции заметно увеличивается при добавлении к раствору небольшого количества соли меди. Как объяснить это явление?

355. 0,6 г некоторого металла вытеснили 1,587 г другого металла из водного раствора его соли. Полученный металл подвергли окислению, получив при этом 1,987 г его окисла.

а. Определите химический эквивалент первого из металлов.

б. Объясните, на чем основан процесс вытеснения одного металла другим из растворов солей.

в. В состав ядра атома металла, для которого был определен эквивалент, входят 12 протонов и 12 нейтронов. Чему равна приблизительная атомная масса этого металла, чему равен его порядковый номер и каковы его свойства?

356. При электролизе водного раствора соли на катоде электролизера получено 0,5741 г некоторого металла. При этом на катоде последовательно включенного медного кулонометра выделилось 0,4766 г меди. При нагревании серебристо-белого металла, полученного в электролизере, в токе хлора выделилось 1,106 г легко возгоняющегося вещества, плотность паров которого при температуре 800°C в 7,63 раза больше плотности воздуха при той же температуре.

Установите формулу полученного вещества, если известно, что при указанных условиях его пары не подвергаются ни диссоциации, ни ассоциации.

357. Водный раствор хлорида некоторого металла подвергли электролизу в ячейке, последовательно соединенной с медным кулонометром. При этом было получено 10,59 г меди и 12,751 г неизвестного металла. Известно, что другой хлорид того же металла содержит 38,19% хлора, а 1,0730 г третьего его хлорида содержит 0,8197 г исследуемого металла.

Вычислите химический эквивалент металла в хлориде, подвергнутом электролизу. Установите формулы хлоридов, укажите максимальную степень окисления и атомную

массу исследуемого металла, если известно, что в одном из названных хлоридов он одновалентен.

358. При количественном анализе некоторого вещества установлено, что оно содержит 18,55% натрия и 25,80% серы. Недостающая до 100% часть исследуемого вещества приходится на кислород. Для определения содержания воды пробу исследуемого вещества массой 1,68 г обработали избытком карбида кальция. Выделившийся при этом ацетилен занимает объем 0,378 дм³ (в пересчете на нормальные условия).

а. Установите формулу исследуемого вещества, если его молекулярная масса равна 248.

б. Предложите полное химическое название этого соединения с учетом входящей в его состав воды.

в. Какие процессы могут происходить при электролизе раствора этого соединения?

359. Для определения количественного состава сплава серебра с медью образец сплава массой 0,3725 г растворили в азотной кислоте. Выделяющиеся оксиды азота удалили из раствора, который разбавили водой и подвергли электролизу на платиновых электродах до полного выделения металлов из раствора. Электролизер был последовательно соединен с медным кулонометром. Убыль массы воды в кулонометре при этом составила 0,2313 г. (Электролиз проводился в условиях, полностью исключающих протекание на электродах побочных процессов.)

а. Напишите уравнения электродных процессов и укажите, в какой последовательности выделялись металлы.

б. Вычислите процентный (по массе) состав сплава.

360. Напишите уравнения ионных процессов, которые приводят к установлению равновесия при растворении в воде гидрокарбоната натрия.

361. Какое примерно количество 0,01 н. раствора гидроксида натрия необходимо прибавить к 400 см³ соляной кислоты, чтобы кислотность раствора кислоты снизилась с рН 2 до 4?

362. Электролизу на платиновых электродах подвергли 200 г 10%-ного раствора хлорида натрия, содержащего несколько капель раствора фенолфталеина. После прекра-

щения электролиза было установлено, что на отрицательно заряженном электроде выделилось 240 см^3 газа (в пересчете на нормальные условия), масса которого составляла $0,0217 \text{ г}$.

Предполагается, что газообразные продукты электролиза, выделившиеся на положительно заряженном электроде, количественно реагируют с раствором, образовавшимся в катодном пространстве электролизера, объем раствора не изменяется вследствие испарения и электролиз проводится при комнатной температуре.

а. Определите, какой газ выделился на отрицательном электроде.

б. Напишите уравнения реакций, протекающих на обоих электродах, а также реакций, которые можно провести между продуктами электролиза.

в. Укажите, какую окраску имел раствор в процессе электролиза.

г. Напишите уравнения электродного процесса, который может происходить при замене платинового катода на ртутный, и определите, каким был бы конечный состав электролита, если бы продукты электролиза не реагировали между собой, а остальные параметры процесса сохранились бы без изменения.

363. К $0,1 \text{ дм}^3$ $0,100 \text{ н}$. раствора уксусной кислоты добавили $0,050 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора гидроксида натрия. Температура во время опыта равна 298 К , константа диссоциации уксусной кислоты при этих условиях составляет $1,78 \cdot 10^{-5}$.

а. На сколько единиц рН водородный показатель полученного раствора отличается от водородного показателя исходного раствора уксусной кислоты?

б. Во сколько раз изменился бы водородный показатель при десятикратном разбавлении исходного раствора кислоты?

в. Как изменился бы водородный показатель раствора при частичной нейтрализации его, при его десятикратном разбавлении?

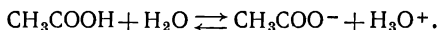
Свои выводы подтвердите расчетами.

364. Степенью диссоциации называют отношение числа молей вещества, подвергнувшегося диссоциации, к начальному числу молей вещества в растворе. Согласно резуль-

татам анализа водный раствор уксусной кислоты имеет концентрацию $0,12 \text{ моль/дм}^3$ при температуре 298 К ; степень диссоциации кислоты в нем равна $1,2\%$ ($\alpha=0,012$).

Вычислите водородный показатель (рН) этого раствора и константу диссоциации уксусной кислоты при 298 К . Объясните допущенные при вычислениях упрощения.

365. Уксусная кислота в водном растворе подвергается диссоциации по уравнению:



Состояние равновесия определяется константой диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

при температуре 298 К величина $K=1,75 \cdot 10^{-5}$, а $\text{p}K = -\lg K_a = 4,76$.

Вычислите водородный показатель (рН) $0,1 \text{ н.}$ раствора уксусной кислоты.

366. Пробу в 100 см^3 раствора сульфата меди, содержащего 1 моль соли в 1 л раствора, подвергли электролизу на платиновых электродах массой $2,0 \text{ г}$ каждый. Электролиз проводили током 100 мА в течение 15 мин . По окончании электролиза электроды извлекли из раствора, промыли над электролизером дистиллированной водой, высушили и взвесили. Электролит после этого разбавили водой до объема 200 см^3 .

а. Напишите уравнения реакций, происходящих на катоде и аноде.

б. Определите массу катода и анода в конце электролиза, считая, что процессы протекали строго количественно.

в. Пробу исходного раствора объемом $10,0 \text{ см}^3$ и такую же по объему пробу раствора после электролиза и разбавления водой обработали $0,1 \text{ н.}$ гидроксида натрия. Вычислите объем водного раствора NaOH , который требуется для реакции с каждым из растворов на осаждение ионов меди.

г. Рассчитайте объем газа, выделившегося на аноде в процессе электролиза при температуре 298 К и давлении 800 мм рт. ст.

значены реакторы и аппараты, в которых протекают основные химические процессы. Линиями 1—20 обозначены трубопроводы, по которым осуществляется транспортировка сырья, полуфабрикатов и готовой продукции, а буквами А—F отмечены резервуары и контейнеры для готовой продукции.

а. Приведите уравнения реакций, осуществляемых в реакторах R. Опишите принципы действия этих реакторов и кратко охарактеризуйте происходящие в них процессы (допустим, например, что в некотором реакторе R_{10} осуществляется растворение NaOH в горячей воде).

б. Объясните, что транспортируется по трубопроводам 1—20.

в. Назовите готовую продукцию, находящуюся в резервуарах и контейнерах А—F.

При решении задачи можно воспользоваться следующими дополнительными данными: R_1 — электролизер с ртутными катодами и графитовыми анодами; R_8 — батарея выпарных аппаратов (обозначен только один из них) для концентрирования растворов; R_5 — фильтр-пресс для отделения кристаллов от раствора; R_6 — сушильная камера; F — ненасыщенное соединение (мономер), который после полимеризации включается в состав ряда широко распространенных пластмасс; 1 — водный раствор хлорида натрия; 2 и 17 — вода; 10 — известковое молоко.

369. Сырой никель, содержащий 95,0% Ni, 2,5% Cu, 2,5% Fe, подвергается электролитическому рафинированию. При осуществлении этого процесса пластина сырого никеля служит анодом, а пластина из тонкой стальной жести — катодом. Электролиз производится в электролизере, в котором анодное пространство отделено от катодного пористой диафрагмой. Катодное пространство заполнено раствором NiSO_4 , концентрация которого в пересчете на никель равна 60 г/дм³, а также рядом других компонентов, содержащихся в малых концентрациях. Металлы, входящие в состав анода, окисляются на аноде и переходят в раствор, кислород при этом практически не выделяется. Раствор, заполняющий анодное пространство, непрерывно отводится из электролизера, так чтобы количество раствора в электролизере сохранялось неизменным. Выведенный из анодного пространства раствор, загрязненный ио-

нами Cu^{2+} и Fe^{2+} , подвергается очистке и вновь вводится, теперь уже в катодное пространство в качестве питающего раствора.

а. Напишите уравнения электродных процессов. Установите, какие ионы находятся в удаляемом из электролита зера растворе.

б. Объясните, почему из раствора электролита необходимо устранять посторонние ионы.

в. Первый этап очистки раствора заключается в продувании воздуха через слегка подщелоченный раствор. После отделения осадка к раствору добавляют порошкообразный никель, затем после повторного фильтрования и легкого подкисления раствор направляют в катодное пространство. Напишите уравнения описанных химических реакций по очистке раствора. Какие компоненты (элементы) и в какой последовательности удаляют из раствора?

г. Содержание Fe^{2+} в анодном растворе (в пересчете на железо) не превышает 1 г/дм^3 . Электролизер питают электрическим током силой $2,5 \text{ кА}$. Предполагая, что процессы анодного растворения металлов протекают со 100% -ным выходом по току, вычислите минимально допустимую скорость течения раствора через электролизер ($\text{дм}^3/\text{мин}$). Атомные массы принять для Ni — $58,7$; Cu — $63,5$; Fe — $55,8$.

д. Выход катодного процесса равен 98% . Вычислите суточную продукцию электролизера (в килограммах чистого никеля).

370. А. Основным сырьем для производства алюминия служат бокситы. Подготовительный этап в производстве алюминия состоит в получении чистой окиси алюминия. Один из промышленных способов осуществления этой операции, предложенный Педерсеном, заключается в следующем: боксит, содержащий примерно $59\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $24\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $7\% (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$ и $10\% \text{ H}_2\text{O}$, мелко размалывают, смешивают с известняком и коксом и подвергают сплавлению (спеканию) в электропечи при температуре $1500\text{—}1700^\circ\text{C}$. Часть соединений, входящих в состав смеси, при этом восстанавливается, часть разлагается, кроме того, в процессе сплавления образуется метаалюминат кальция в форме шлака с мольным отношением $\text{Ca} : \text{Al} = 1 : 2$. Из плава метаалюминат кальция извлекают выщелачиванием с помощью горячего раствора соды. После отделения от нерастворимых примесей чистый раствор алюмината натрия насы-

щают газообразной двуокисью углерода, что приводит к выпадению осадка X , который дополнительно подвергают ряду операций. В результате получается чистая окись алюминия (с выходом 85% по отношению к количеству Al_2O_3 , содержащемуся в руде).

а. Приведите уравнения реакций, протекающих при спекании, и назовите вещества, которые образуются в качестве побочных продуктов процесса.

б. Напишите уравнения реакций, происходящих в процессе выщелачивания шлаков, и укажите вещества, которые входят в состав осадка, отделяемого фильтрованием.

в. Напишите уравнение реакции осаждения осадка X и объясните, на чем основывается процесс переработки X в Al_2O_3 .

г. Вычислите, из какого количества руды (т) получается 1 т чистой окиси Al_2O_3 .

Б. Смесь расплавов Al_2O_3 и криолита Na_3AlF_6 подвергают электролизу на угольных анодах. Процесс электролиза протекает без выделения кислорода, так как последний полностью вступает в соединение с элементами, входящими в состав анода, и образует двуокись углерода. На 1 т получаемого алюминия расходуется около 400 кг углерода, входящего в состав анодов, при этом в течение суток при токе 100 кА выделяется несколько меньше 700 кг алюминия. Кроме алюминия на катоде не образуется никаких других продуктов. Условия технологического процесса таковы, что не происходит ни восстановления окиси или двуокиси углерода до углерода, ни восстановления двуокиси углерода углеродом и криолит не вступает ни в какие химические реакции. Образующийся в ходе электролиза газ содержит двуокись и окись углерода. Механическими потерями материала анода можно пренебречь.

а. Напишите уравнения реакции, при которой образуется окись углерода.

б. Вычислите состав газа (в процентах по объему), если известно, что на производство 1 т алюминия расходуется 400 кг углерода.

в. Вычислите точно массу алюминия, выделяемую в течение суток при токе 100 кА.

г. На основании закона Фарадея выведите формулу общей зависимости $W=f(z)$ выхода алюминия W от процентного содержания (по объему) CO_2 в газах z . Проверьте

применимость полученной вами формулы к условиям задачи.

д. Вычислите эффективность (выход) процесса электролиза, если содержание CO_2 в отходящих газах составляет 80% по объему. Пользуясь данными, приведенными в первой части задачи (А), вычислите, какое количество боксита необходимо для производства 1 т алюминия при данной эффективности процесса.

е. Объясните роль криолита в проведении процессов электролиза.

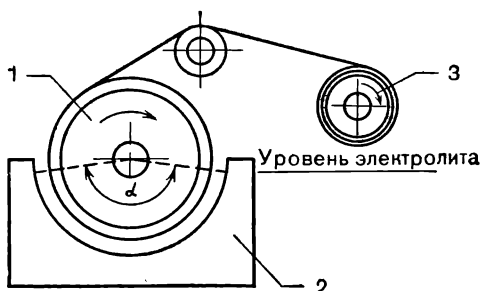
371. Продукты электролиза водного раствора натриевой соли некоторой одноосновной карбоновой кислоты пропустили через промывные склянки с баритовой водой и раствором едкого натра. Газ, выделявшийся на аноде, вызывал помутнение известковой воды; газ, полученный на катоде, проходил через склянки, не меняя своего объема. После окончания электролиза объемы газов, собранных в цилиндрах, оказались одинаковыми. После сгорания газов на стенках сосудов появились капельки воды, а баритовая вода, добавленная к продуктам сгорания газов (после их очистки), помутнела только в случае газа, выделившегося на аноде.

а. Из каких элементов состоял газ, собранный после очистки газа, который образовался на аноде?

б. Какова формула кислоты, если плотность полученного газа в 1,037 раза больше плотности воздуха при тех же условиях, а масса углерода, вводящего в его состав, составляет 80% от массы газа?

372. Тонкие медные листы можно получить в ходе непрерывного электрохимического процесса.

Схема соответствующего электролизера представлена на рис. 4. Катодом здесь является вращающийся свинцовый барабан 1 длиной 1,50 м, диаметр которого равен 1,00 м. Угол погружения барабана $\alpha = 150^\circ$. Анодом служит свинцовое дно резервуара 2. Осажденную на катоде медную жечь отрывают и наматывают после промывки и высушивания на барабан 3. В качестве электролита используется проточный раствор, содержащий на входе в электролизер $230 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $70 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Плотность тока на катоде равна 10 А/дм^2 , напряжение на зажиме электро-



лизера составляет 8,4 В. Выход по току практически равен 100%.

а. Необходимо получить листовой металл толщиной в 0,100 мм. Вычислите, с какой скоростью (обороты/мин) должен вращаться барабан катода.

б. Содержание сульфата меди (в пересчете на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на выходе электролизера должно быть не ниже 210 г/дм³. Вычислите минимальную скорость (дм³/ч) подачи в электролизер питающего электролита. Вычислите состав электролита (г/дм³), вытекающего из электролизера (изменением объема раствора пренебречь).

в. Вычислите расход энергии постоянного электрического тока, необходимой для выпуска 1000 м² жести указанной толщины. Плотность меди 8,93 кг/дм³; атомная масса меди 63,54; молекулярная масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 249,5; молекулярная масса H_2SO_4 98, постоянная Фарадея 96500 Кл/г-экв.

6 Вычисление процентного состава смесей и соединений

373. Каково содержание (в процентах по массе) серы и магния в сульфате магния?

Какие количества серы и магния (в кг) содержатся в 150 кг сульфата магния?

374. В какой из медных руд — куприте или халькопине — содержится больше меди (в процентах по массе)?

375. Образец смеси цинковой пыли с окисью цинка массой 0,45 г встряхивали с раствором сульфата железа (III). Полученную смесь подкислили разбавленной серной кислотой и оттитровали 90,6 мл раствора марганцовокислого калия; концентрацию последнего определяли титрованием подкисленного раствора, содержащего 0,2466 г оксалата натрия. На титрование в этом случае было затрачено 9,2 мл раствора марганцовокислого калия.

Вычислите состав (в процентах по массе) смеси, а также массу содержащегося в ней цинка. Атомные массы округлите до целочисленных значений.

376. 1,00 г брома, загрязненного хлором, внесли в избыток раствора иодида калия. Раствор окрасился в темно-бурый цвет. Для полного обесцвечивания раствора было израсходовано 126,70 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

а. Объясните причину изменения окраски раствора KI. Напишите уравнения реакций, происходящих после введения в раствор KI брома, содержащего хлор. Обоснуйте эти реакции на основании положения элементов в таблице Менделеева.

б. Объясните причину обесцвечивания раствора после добавления к нему $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Напишите уравнение соответствующей реакции (покажите на основе изменений степени окисления, что в этой реакции является окислителем, а что — восстановителем).

в. Вычислите процентное содержание хлора в бrome.

377. В химической лаборатории случайно смешали сульфат калия с хлоридом калия. Для выяснения процентного состава образовавшейся смеси ее пробу массой 0,1462 г

обработали серной кислотой, получив в результате этой реакции 0,1623 г сульфата калия.

Вычислите массу хлорида калия (в граммах) в данной смеси и определите процентный состав последней.

378. 0,3 г смеси окиси цинка и окиси магния растворили в 17 мл 1 н. соляной кислоты. Избыток кислоты нейтрализовали 8 мл 0,5 н. раствора гидроокиси натрия. Вычислите процентный состав смеси обеих окисей.

379. Смесь окислов азота с азотом объемом 2,99 см³, измеренным при температуре 21°C и давлении 748 мм рт. ст., подвергли анализу с целью установления ее процентного состава. После встряхивания с водой объем газов, измеренный при нормальных условиях, уменьшился до 2,02 см³. К этому объему газов добавили раствор сульфата железа(II), после встряхивания установился постоянный объем газа 0,25 см³.

Каков был процентный состав смеси и какие окислы азота содержались в ней (давлением паров воды можно пренебречь)? Приведите уравнения химических реакций, описанных в задаче.

380. В газах, образующихся при крекинге одной из фракций нефти, содержатся, в частности, такие ненасыщенные углеводороды, как этилен, пропилен и изомеры бутилена, служащие исходным сырьем для органического синтеза.

а. Приведите названия этих углеводородов по женевской номенклатуре.

б. Определите, какие получатся вещества, если этилен и пропилен обработать водой в присутствии концентрированной серной кислоты, а изомеры бутиленов обработать бромистым водородом. Напишите соответствующие уравнения реакций.

в. Установите процентный (по массе) состав смеси пропана и пропилена, если известно, что 20 г этой смеси обесцвечивают 100 мл раствора брома. 1 л раствора брома в четыреххлористом углероде содержит 160 г брома.

381. При пропускании двуокиси углерода над нагретым металлическим натрием при температуре около 350°C была получена смесь щавелевокислого и углекислого натрия.

При обработке 6,42 г этой смеси концентрированной серной кислотой выделилось 3,32 г смеси газов.

Вычислите содержание оксалата натрия в образовавшейся смеси (в процентах по массе).

382. Чтобы определить содержание примеси цинка в окиси цинка, образец смеси массой 1,9 г растворили в разбавленной азотной кислоте, получив при этом 70 мл окиси азота, измеренных при нормальных условиях.

Вычислите процентный состав смеси.

383. На 1,8 г смеси хлорида натрия и иодида натрия подействовали хлором. Масса образца после реакции уменьшилась до 1,288 г.

Вычислите процентный состав данного образца. Объясните на основе представлений об окислительно-восстановительных реакциях, в чем заключается суть проведенной реакции. Назовите все известные вам способы получения хлора и иода и напишите уравнения соответствующих химических реакций.

384. Образец цинковой руды массой 20,00 г прокалили в открытом тигле. После прокаливания масса образца уменьшилась на 3,36 г. Другой образец той же руды массой 10,00 г обработали избытком соляной кислоты, а выделившийся при этом газ ввели в сосуд, содержащий 75 мл подкисленного 2 н. раствора марганцовокислого калия. После завершения реакции для восстановления избытка марганцовокислого калия потребовалось 50 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты.

а. Определите процентный состав руды, если известно, что она содержала сульфид и карбонат цинка, а также двуокись кремния.

б. Напишите уравнения проведенных химических реакций.

385. В результате сильного прокаливания 5,00 г смеси карбоната кальция и карбоната магния получили 1,29 л CO_2 , измеренного при температуре 17°C и давлении 750 мм рт. ст.

Вычислите состав (в процентах по массе) исследуемой смеси.

386. В контактный аппарат ввели смесь газов, содержащую 11,76% NH_3 , 17,65% O_2 и 70,59% N_2 (по объему).

Вычислите состав (в процентах по массе) газов, выходящих из контактного аппарата, если окисление NH_3 до NO происходит с выходом 95%, а остатки аммиака окисляются до свободного азота.

387. Стеклянный сосуд, заполненный смесью хлора и водорода, плотно закрыли и при постоянной температуре осветили рассеянным светом. Через некоторое время было установлено, что смесь содержит 10% водорода, 30% хлористого водорода, а содержание хлора в ней снизилось на 20% (по объему) по сравнению с его первоначальным содержанием.

а. Вычислите первоначальный состав газовой смеси.

б. Опишите промышленные методы получения газов, названных в задаче.

388. Приготовленную в стехиометрическом отношении смесь паров метанола и кислорода подвергли каталитическому окислению, в результате чего образовался альдегид. До реакции смесь занимала объем 3 л при температуре 200°C и давлении 800 мм рт. ст., а после реакции ее объем при температуре 150°C и давлении 740 мм рт. ст. оказался равным 3,48 л.

а. Напишите уравнение происходящей реакции окисления.

б. Вычислите процентное содержание альдегида в смеси после окисления при исходных температуре и давлении.

389. В эвдиометр ввели V_1 см³ смеси аммиака, азота и водорода и подвергли ее действию искрового электрического разряда. После завершения реакции, в результате которой аммиак полностью распался, объем газов при тех же условиях составил $V_2 = \frac{5}{3} V_1$.

Газы, выделившиеся в процессе реакции, пропустили под нагретой окисью меди, после чего оставшийся газ при тех же давлении и температуре занял объем $V_3 = \frac{3}{10} V_1$.

Вычислите первоначальный состав газовой смеси (по объему) и напишите уравнения происходящих реакций.

390. Образец смеси трех безводных солей — карбоната, оксалата и хлорида натрия — массой 0,5980 г растворили

в воде, а полученный раствор разделили на две равные части. Одну часть подкислили азотной кислотой и обработали избытком раствора нитрата серебра, а вторую часть обработали избытком AgNO_3 , но в нейтральной среде. Выпавшие осадки промыли и обработали цинком в присутствии избытка соляной кислоты.

Установлено, что массы осадков, не растворимых ни в соляной кислоте, ни в растворе аммиака, соответственно равны 0,1079 г и 0,5395 г.

а. Напишите уравнения происходящих химических реакций.

б. Вычислите процентный (по массе) состав смеси солей.

391. Пробу смеси азота, окиси азота и двуокиси азота объемом 54,8 мл пропустили через воду. Объем газов, не поглощенных водой, составил 40,4 мл. Эти газы пропустили через промывную склянку с раствором сульфата железа(II), после этого осталось не поглощенным 5 мл газа.

Напишите уравнения происходящих реакций и вычислите состав смеси газов (в процентах по объему).

392. Смесь метилового и этилового спиртов объемом 2 мл окислили, при этом образовалась смесь кислот, которые в свою очередь нейтрализовали раствором натриевой щелочи. Затем приготовленный таким образом раствор выпарили досуха и полученный продукт обработали концентрированной серной кислотой. В результате было получено 123,8 мл окиси углерода при температуре 24°C и давлении 748 мм рт. ст.

Вычислите содержание метилового спирта в смеси (в процентах по объему). Плотность метилового спирта равна $0,7923 \text{ г/см}^3$.

393. При нитровании бензола образовалось некоторое количество динитробензола. Для определения процентного содержания динитробензола взвесили образец смеси массой 2,340 г и сожгли его в токе чистого кислорода. Объем образовавшегося в результате этого азота составлял 255,8 мл при температуре 27°C и давлении 740 мм рт. ст.

Вычислите процентное содержание динитробензола в смеси.

394. Подействовав на некоторое количество смеси карбоната натрия и формиата натрия концентрированной серной кислотой, получили 300 мл смеси газов (в пересчете на нормальные условия), масса которых равнялась 0,5422 г.

Какое количество смеси (в граммах) карбоната натрия и формиата натрия израсходовали для анализа и каков был ее процентный состав (по массе)?

395. Вычислите, какая часть общего количества N_2O_4 распадается при температуре $27^\circ C$ и давлении 760 мм рт. ст. с образованием NO_2 , если плотность смеси N_2O_4 и NO_2 при указанных условиях равна 3,11 г/л.

396. Смесь KCl , $KClO_3$ и $KClO_4$ массой 3,355 г смешали с избытком древесного угля и сильно нагрели без доступа воздуха. В результате реакции было получено 841 мл двуокиси углерода, измеренной при температуре $27^\circ C$ и давлении 780 мм рт. ст.

Твердые продукты реакции обработали водой и полученную смесь профильтровали. Фильтрат подкислили разбавленной азотной кислотой и обработали 35 мл 1 н. раствора $AgNO_3$. Для удаления избытка ионов серебра из раствора потребовалось добавить 50 мл 0,1 н. раствора $NaCl$.

а. Напишите уравнения проведенных реакций.

б. Вычислите соотношение между числом молей отдельных компонентов исходной смеси.

397. Навеску цианамид кальция массой 2,348 г при нагревании обработали избытком воды. Образовавшийся аммиак растворили в дистиллированной воде, причем для нейтрализации полученных 75 мл раствора потребовалось 58 мл 1 н. раствора HCl .

а. Приведите уравнения описанных реакций.

б. Вычислите процентное (по массе) содержание цианамид кальция в исследуемом образце цианамид кальция.

в. Вычислите процентное содержание азота в исследуемом цианамиде кальция.

398. Образец доломита массой 1,2005 г обработали серной кислотой, получив при этом 1,6659 г смеси сульфатов. Вычислите состав доломита и содержание (в процентах) основных компонентов этого минерала.

399. Смесь содержит металлическую медь, закись и окись меди. При реакции 1,42 г этой смеси с концентрированной соляной кислотой выделился осадок массой 0,071 г. При реакции же образца смеси массой 1,24 г с разбавленной серной кислотой выделилось 0,31 г осадка.

Сколько граммов металлической меди можно получить из 1 г исходной смеси?

400. В химической лаборатории в одном сосуде находилось 150 мл 10%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1,047 г/мл, а в другом — 250 мл 2 н. раствора соляной кислоты. На занятиях кружка один из учащихся случайно смешал эти растворы. Далее в процессе работы по определению процентного состава смеси железа и цинка возникла необходимость использовать раствор соляной кислоты, полученный смешением растворов этой кислоты разной концентрации. Для растворения 2,7 г образца металлов потребовалось 40 мл имевшегося раствора соляной кислоты.

Каков был состав смеси железа и цинка (в процентах по массе)?

401. Образец смеси бертолетовой соли и марганцовокислого калия массой 0,3 г прокалили и получили при этом 0,5056 л газа, измеренного при температуре 27°C и давлении 740 мм рт. ст. Другой образец исходной смеси той же массы оттитровали в кислой среде 20 мл 0,55 н. раствора сульфата железа(II).

Вычислите процентный состав исходной смеси, в том числе содержание в ней инертных примесей.

402. Над окисью алюминия при температуре около 300°C пропустили 4,6 г паров этанола. Объем газов после реакции при температуре 200°C и давлении 1130 мм рт. ст. составил 4180 см³.

а. Напишите уравнение происходящей реакции.

б. Вычислите состав газов, выделившихся после реакции (в процентах по объему).

в. Определите, какая часть этанола (в процентах) вступила в реакцию.

403. В период рабочего (горячего) хода в генераторе воздушного газа через слой раскаленного кокса пропустили

воздух. Газы, выделившиеся в результате реакции, которые содержали CO_2 , CO , N_2 и O_2 , подвергли количественному анализу. Для анализа взяли 1000 мл газа при температуре 17°C и давлении 740 мм рт. ст. и пропустили его через систему поглотительных склянок. Было обнаружено, что уменьшение объема газа в сосуде, содержащем взвесь белого фосфора в воде, составило 15 мл, в сосуде с аммиачным раствором хлорида меди — 170 мл, а в сосуде с концентрированным раствором гидроксида калия — 35 мл.

а. Напишите уравнения реакций поглощения газов и укажите последовательность расположения поглотительных склянок в системе.

б. Определите процентный (по объему) состав смеси газов, образовавшихся в результате реакции.

г. Вычислите, сколько кокса, содержащего 98% угля, можно подвергнуть газификации в течение 1 ч, если за это время образуется $15\,000\text{ м}^3$ газа определенного выше состава.

404. Образец смеси NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, масса которого равна m г, поместили в герметический сосуд объемом V мл, нагрели до температуры 900°C и при этой температуре измерили давление p_1 . Другой образец смеси той же массы предварительно подвергли действию газообразного аммиака. Полученный продукт поместили в такой же герметический сосуд и также нагрели до температуры 900°C . Давление p_2 , измеренное при этой температуре, оказалось в 1,2 раза больше p_1 .

а. Напишите уравнения происходящих реакций.

б. Определите процентный состав (по массе) смеси карбонатов.

405. При нагревании водного раствора смеси хлорида аммония и нитрита натрия при температуре 17°C и нормальном атмосферном давлении получено 233,6 мл азота. Вследствие того что процесс сопровождался образованием небольших количеств окислов азота, полученное количество азота оказалось на 1,8% меньше теоретического.

а. Каков процентный состав смеси солей?

б. Какое количество двуххромовокислого аммония необходимо подвергнуть разложению, чтобы получить такой же объем азота (233,6 мл)?

в. Напишите уравнения происходящих реакций в моле-

кулярном и ионном виде и на основании электронного баланса определите элемент — окислитель и элемент — восстановитель в обеих реакциях.

г. Каким образом можно очистить выделяющийся азот от примесей окислов азота, кислорода и водяных паров?

406. В состав сплава входят три металла, один из которых выступает в соединениях как одновалентный, а два остальных, чаще всего, как двухвалентные. Для растворения образца этого сплава массой 10 г израсходовали 377,6 мл 1 М раствора азотной кислоты. Полученный раствор обработали избытком соляной кислоты, при этом выпал осадок хлорида одного из находящихся в растворе металлов. Осадок отфильтровали и растворили в 22,8 мл 1 М раствора тиосульфата натрия. Фильтрат, содержащий соли двух оставшихся металлов, обработали разбавленным раствором гидроокиси натрия, взятым в небольшом избытке. Выпавший при этом студенистый осадок отфильтровали и растворили в 2 н. растворе серной кислоты. Раствор сульфатов подвергли электролизу. Сила тока во время электролиза равнялась 2 А, а разность потенциалов была подобрана так, чтобы на катоде выделился только один из металлов. Для выделения этого металла потребовался 1 ч 31 мин, а его масса оказалась равной 3,596 г.

Напишите уравнения проведенных реакций. Определите, какие металлы и в каких количествах (в процентах по массе) входили в состав сплава.

407. Образец смеси хлоридов аммония, натрия и калия массой 1,00 г прокалили в платиновом тигле. Сплав растворили в воде, а полученный раствор обработали небольшим избытком нитрата серебра. Масса выпавшего осадка оказалась равной 1,89 г. Второй образец смеси также массой 1,00 г растворили в дистиллированной воде, подкислили соляной кислотой, а затем обработали раствором нитрата натрия. Выделяющийся газ собрали над концентрированным раствором гидроксида калия. Объем этого газа при температуре 17°C и давлении 730 мм рт. ст. был равен 46,25 см³.

Установите состав взятой смеси (в процентах по массе).

408. При прокаливании смеси двуокиси свинца и перекиси бария получено 49,9 мл кислорода при давлении

740 мм рт. ст. и температуре 23°C. На неразлагающийся при дальнейшем нагревании остаток действовали азотной кислотой и получили 1,198 г нитратов этих металлов.

Вычислить процентное содержание перекиси бария в исследуемой смеси.

409. В воде растворили 1 г смеси хлорида, бромида и иодида калия (KCl , KBr , KI) и к полученному раствору добавили избыток раствора нитрата серебра, получив при этом после фильтрования, промывания и высушивания 1,719 г осадка. Затем на осадок действовали избытком аммиачной воды, нерастворившийся осадок отфильтровали и к фильтрату после подкисления его серной кислотой добавили гранулированный цинк. В результате было получено 0,996 г осадка, который не реагировал с разбавленной серной кислотой, но растворялся в разбавленной азотной кислоте.

Вычислите процентное (по массе) содержание соли в смеси. Опишите с помощью соответствующих химических уравнений ход процессов, перечисленных в задаче.

410. Раствор, полученный при кипячении сульфита натрия с серой, кроме основного продукта реакции содержал также остаток непрореагировавшего сульфита. Для анализа полученного раствора отобрали две пробы по 10 см³ каждая. Первую пробу разбавили дистиллированной водой до объема 100 см³, обработали избытком разбавленной серной кислоты и оттитровали 22 см³ 1 н. раствора $KMnO_4$. Вторую пробу прокипятили с бромной водой до растворения первоначально выпавшего осадка. Полученный таким образом раствор обработали избытком раствора $BaCl_2$. Масса выпавшего при этом осадка после прокаливании оказалась равной 4,9015 г.

Напишите уравнения проведенных реакций и вычислите содержание продукта реакции и непрореагировавшего сульфита натрия в анализируемом образце.

411. Вычислите процентный (по массе) состав смеси гидрокарбоната и карбоната натрия ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$), если известно, что из 1 г смеси при прокаливании получено 56 мл CO_2 (в пересчете на нормальные условия). Обнаружено также, что при действии избытка кислоты на остаток

выделяется 168 мл CO_2 , измеренного также при нормальных условиях.

Какова степень загрязненности исходной смеси инертными примесями (в процентах)?

412. Чистый пентан имеет плотность $0,626 \text{ г/см}^3$, чистый тетралин — $0,971 \text{ г/см}^3$, а плотность смеси пентана с тетралином при той же температуре равна $0,902 \text{ г/см}^3$.

Каков процентный (по массе) состав этой смеси?

413. На 0,4 г смеси опилок магния, алюминия и меди подействовали разбавленной соляной кислотой и получили 358,4 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Известно, что из такого же количества смеси можно получить 0,05 г окиси меди.

а. Вычислите процентный (по массе) состав смеси.

б. Каким образом из исходной массы можно выделить медь в виде окиси меди? Напишите соответствующие уравнения реакций и объясните план получения окиси меди. Для атомных масс принять целочисленные значения: Mg —24, Al —27, Cu —64.

414. Вычислите процентное содержание карбида кальция CaC_2 в техническом карбиде, если известно, что из его образца массой 2,5 г получено 0,72 л ацетилена при температуре 18°C и давлении 753 мм рт. ст.

415. Промытый водой и раствором щелочи воздушный газ ввели при давлении 25 атм и температуре 150°C в смесь известкового молока с сульфатом натрия. Из отделенного от осадка раствора выкристаллизовалось соединение A , которое подвергли разложению, прокаливая при 360°C без доступа воздуха.

Полученный при этом продукт B должен был содержать 34,33% натрия и 17,91% углерода. Пробу этого соединения нагрели с концентрированной серной кислотой. Выделившиеся газы пропустили через раствор едкого натра и высушили. Оставшееся газообразное соединение C заняло объем V . Из полученных экспериментальных данных был сделан вывод, что вещество A не полностью разложилось при прокаливании, так как при полном разложении полученный и очищенный газ G должен был бы занять объем, в 1,2 раза меньший V .

а. Дайте названия и формулы веществ *A*, *B*, *C*. Напишите уравнения проведенных химических реакций.

б. Вычислите процентное (по массе) содержание веществ *A* и *B* в исследуемом образце.

416. Вычислите состав смеси $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 и Na_2HPO_4 , если известно, что из 1,5 г этой смеси получили 0,271 г CO_2 и 0,328 г NH_3 . (При расчетах использовать целочисленные значения атомных масс.)

417. Какие количества азота (в пересчете на процентное содержание чистого азота) содержат следующие азотные удобрения: 98%-ный $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 96%-ный NH_4Cl ; 100%-ный $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 94%-ный $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Вычислите, сколько килограммов каждого из перечисленных удобрений должен закупить сельскохозяйственный кооператив, имеющий 400 га земли, если на каждый гектар нужно внести 15 кг связанного азота.

418. Смесь измельченного алюминия и оксида никеля(II) подожгли с помощью магниевой ленты.

Вычислите процентное содержание алюминия в смеси, если в результате реакции был получен сплав никеля и алюминия, содержащий 52,21% алюминия.

419. При реакции соляной кислоты с 1,04 г смеси, состоящей из металлического алюминия и карбида алюминия, получено 0,76 л газа, измеренного при температуре 27°C и давлении 738 мм рт. ст.

Вычислите:

а) процентное (по массе) содержание карбида алюминия в смеси;

б) плотность полученного газа при указанных температуре и давлении. (Атомные массы при расчетах округлить до целочисленных значений.)

420. Смесь бромида и хлорида калия массой 0,4934 г растворили в воде и обработали раствором нитрата серебра до полного осаждения бромида и хлорида серебра. Полученный осадок восстановили с образованием металлического серебра и высушили до постоянного веса. Масса полученного серебра составила 0,5494 г.

Каков процентный состав исходной смеси (по массе)?

421. Смесь окиси кальция и углекислого кальция теряет в результате прокаливания 15% своей массы.

Определите:

а) процентное (по массе) содержание компонентов смеси до прокаливании;

б) объем (мл) 2 н. раствора HCl , который следует взять для превращения исходной смеси в хлорид кальция.

422. 100 мл светильного газа, состоящего из водорода, метана, этилена, окиси углерода, двуокиси углерода и азота, встряхивали с раствором едкого натра, бромной водой, а затем с аммиачным раствором однохлористой меди. Объем газовой смеси при этом последовательно уменьшался на 2,5 мл; 4 мл; 7,5 мл. После сгорания 0,1 моля исследуемого газа было получено 2,112 г CO_2 и 2,052 г H_2O .

Напишите уравнения проведенных реакций и объясните их.

Определите состав газа в процентах по объему.

423. К 3,750 г смеси хлорида и сульфата натрия добавили концентрированную серную кислоту, получив при этом 4,234 г сульфата натрия.

Определите состав смеси в процентах по массе.

424. Для растворения 3,51 г сплава алюминия и магния израсходовано 50 мл смеси кислот, приготовленной из 2 объемов 6 М раствора HCl и 3 объемов 4 М раствора H_2SO_4 .

Вычислите процентное содержание металлов в сплаве.

425. Смесь аммиака, метана и водорода сожгли в равном объеме кислорода. Полученные газообразные продукты после охлаждения до начальной температуры и высушивания занимают $\frac{2}{5}$ первоначального объема. После встряхивания оставшейся газовой смеси с раствором едкого кали остался чистый азот, который занимает $\frac{1}{10}$ первоначального объема исследуемой смеси газов.

Установите процентный состав исследуемой газовой смеси по объему.

426. В результате проведения химической реакции образовалась смесь хлористого натрия и хлористого калия

массой 64 г. Смесь обработали концентрированной серной кислотой. Общая масса полученных в результате этого сульфатов оказалась равной 76,08 г.

Каков процентный (по массе) состав смеси хлористого натрия и хлористого калия?

427. Смесь карбонатов железа(II) и свинца прокалили при температуре 500°C. В результате термической диссоциации было получено 0,9 моля двуокси углерода. Образовавшуюся при разложении смесь окислов обработали серной кислотой, при этом в осадок выпало 151,635 г. нерастворимого сульфата.

Напишите уравнения происходящих реакций и установите состав исходной смеси карбонатов (в граммах и процентах по массе).

428. В результате реакции 1 кг технического карбида кальция с водой выделилось 280 л газов, измеренных при давлении 729,9 мм рт. ст. и температуре 17°C. После удаления из газовой смеси фосфористого водорода давление оставшегося чистого вещества понизилось на 8,6 мм водяного столба при той же температуре. Предполагая, что объем газовой смеси не изменился, вычислите:

а) процентное содержание фосфористого водорода в полученном газе;

б) процентное содержание карбида и фосфида кальция в исследованном карбиде. (Атомные массы: Ca—40,0; P—30,975; C—12,01. Плотность ртути 13,55 г/см³.)

429. Образец сплава для пайки металлов массой 5 г растворили в азотной кислоте. Полученный раствор выпарили, а оставшийся осадок прокалили до постоянной массы. В результате этого было получено 5,87 г смеси оксидов свинца(II) и олова(IV). Установите процентное содержание свинца и олова в данном сплаве.

430. Смесь газов, состоящая из пропана, метана и окиси углерода, занимает объем 13,7 л. После сжигания смеси в избытке кислорода получено 25,7 л двуокси углерода при первоначальных давлении и температуре.

Вычислите процентное содержание пропана в смеси (по объему).

431. Установите процентный состав смеси NaCl и MgCl_2 , если известно, что после растворения в воде образца, масса которого составляет 0,1645 г, на полное осаждение хлорид-ионов израсходовано 30 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 .

432. Для определения оптимальных условий синтеза метанола окись углерода смешали с водородом в отношении 1 : 2,5 при давлении 740 мм рт. ст. и температуре 30°C и полученную смесь пропустили через контактный аппарат. После реакции объем газов при температуре 300°C и давлении 1200 мм рт. ст. оказался равным объему газов до реакции.

а. Вычислите, какое количество (%) окиси углерода прореагировало в указанных условиях.

б. Определите процентное содержание паров метанола в газах после реакции.

433. Образец смеси, состоящей из хлорида, бромида и сульфида натрия, массой 0,841 г растворили в дистиллированной воде и обработали избытком раствора нитрата серебра. Масса выпавшего при этом осадка составляла 2,031 г. После неоднократного промывания раствором тиосульфата натрия масса осадка уменьшилась до 0,992 г.

а. Вычислите процентное содержание компонентов смеси.

б. Напишите уравнения происходящих химических реакций.

434. Для определения процентного (по массе) состава смеси двух солей, образованных одной и той же кислотой, проведен ряд химических реакций и при этом установлено следующее:

а) при прокаливании смеси выделяется двуокись углерода;

б) после обработки смеси уксусной кислотой образуется раствор (его разделили на две части);

в) при действии на раствор хромата калия выпадает мелкокристаллический желтый осадок, а при добавлении к раствору ферроцианида калия образуется белый осадок;

г) после прокаливании образца смеси массой 1,448 г выделяется двуокись углерода, которая занимает объем 243,5 мл при температуре 20°C и давлении 750 мм рт. ст.

Какие соли входят в состав смеси? Вычислите их про-

центное содержание в смеси. Напишите ионные уравнения реакций, названных в пункте (в).

435. Водный раствор иодида натрия с примесью бромида натрия встряхивают с бромной водой, а затем подвергают упариванию и кристаллизации. В результате получается продукт, масса которого на m г меньше, чем масса использованного для опыта препарата. Этот продукт вновь растворяют в воде, через раствор пропускают хлор, упаривают и опять проводят кристаллизацию. Масса образовавшегося вещества оказывается также на m г меньше массы препарата, полученного в предыдущем опыте.

Предполагая, что все проведенные операции выполнены количественно, установите процентное содержание бромида натрия в исходном препарате.

436. Образец технической аммиачной селитры массой 1 г смешали с соответствующим образом подобранным количеством сплава Декарда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) и прокипятили с раствором едкого натра. Выделяющиеся газы пропустили через промывную склянку, содержащую 62 см³ 0,2 н. раствора серной кислоты. После завершения реакции оставшуюся в промывной склянке кислоту оттитровали 14 см³ 0,1 н. раствора едкого кали. К другому образцу той же аммиачной селитры массой 8,3 г добавили 22,31 г раствора серной кислоты. Оставшиеся после завершения реакции вещества имели массу 28,784 г.

Напишите уравнения реакций, использованных в процессе исследования технической аммиачной селитры, и определите ее состав (в процентах по массе), если известно, что кроме аммиачной селитры и известняка она содержит еще некоторое количество примесей, которые не выделяют газов ни при действии щелочей, ни при действии кислот.

437. Пробу смеси двуокиси свинца и двуокиси марганца массой 1,4673 г обработали соляной кислотой и получили при этом 291,3 мл хлора, измеренных при температуре 17°C и давлении 1,02 атм.

Вычислите содержание двуокиси свинца в смеси (в процентах по массе и мольных процентах).

438. Образец смеси гидроокиси бария с карбонатами кальция и магния массой 3,05 г прокалили до полного уда-

ления летучих веществ. При этом было получено 2,21 г сухого остатка. Летучие продукты разложения пропустили через трубку, содержащую гидроокись калия, масса которой после прогрева трубки до 150—200°C увеличилась на 0,66 г.

а. Приведите уравнения описанных превращений.

б. Вычислите содержание отдельных компонентов смеси (по массе) в исследованном образце (при расчетах атомные массы округлите до целочисленных значений).

439. При сгорании в кислороде смесь двух соседних газообразных гомологов насыщенных углеводородов образует двуокись углерода и пары воды. Объемное соотношение реагирующих веществ и продуктов реакции представлено в таблице:

Смесь углеводородов	Кислород	Двуокись углерода	Пары воды
22	47	24	46

а. Какие это углеводороды?

б. Определите процентное содержание углеводородов в смеси (по объему).

в. Вычислите процентное содержание компонентов смеси (по массе).

440. Для определения содержания MnO_2 в природном пиролюзите его навеску массой 0,1762 г растворили в 25 см³ серной кислоты (1 : 4) и обработали 50,00 см³ 0,107 н. раствора щавелевой кислоты. На титрование полученного раствора до появления слабо-розовой окраски потребовалось 21,75 см³ 0,1105 н. раствора перманганата калия.

а. Напишите уравнения реакций, объяснив последовательность проведения хода анализа.

б. Вычислите процентное (по массе) содержание MnO_2 в руде.

441. Был проведен количественный анализ смеси NH_4Cl ; NaCl и KCl . С этой целью навеску смеси массой 1,015 г прокалили в платиновом тигле. После растворения остатка в воде полученный раствор обработали избытком раствора AgNO_3 , выпавший осадок AgCl отфильтровали на пористом

фильтре, высушили и взвесили. Масса полученного осадка была равна 1,890 г. Другую навеску анализируемой смеси массой 0,998 г растворили в воде, раствор подкислили соляной кислотой и добавили в него около 3 г нитрита натрия. Выделившийся газ собрали в газовую бюретку. Его объем при температуре 17°C и давлении 730 мм рт. ст. оказался равным 46,25 см³.

а. Приведите уравнения описанных химических реакций.

б. Вычислите процентный состав исследованной пробы (по массе).

442. Образец сплава серебра с медью массой 0,5134 г. растворили в азотной кислоте и раствор после отделения нерастворимых примесей упарили досуха. При этом было получено 1,993 г смеси солей, среди которых содержалась медная соль, образующая кристаллогидрат. При нагревании смеси солей на термогравиметрических весах обнаружилось, что при температуре 120°C происходит обезвоживание кристаллогидрата, при 400°C соль разлагается с образованием смеси CuO и AgNO₃, причем масса остатка составляет 0,7336 г. При дальнейшем нагревании до 700°C в смеси остаются CuO и Ag, масса которых равна 0,5480 г.

Вычислите:

а) процентный состав сплава;

б) число молекул кристаллизационной воды, содержащихся в кристаллогидрате медной соли.

443. Для определения содержания хрома в стали образец стали массой 9,672 г растворили в разбавленной серной кислоте и добавили в раствор определенное количество (NH₄)₂S₂O₈ с целью окисления солей железа и хрома до Fe³⁺ и CrO₄²⁻. Для удаления избытка персульфата аммония раствор прокипятили и количественно перенесли в мерную колбу объемом 250 см³, долив в нее дистиллированной воды до метки. К пробе полученного раствора объемом 25,0 см³ добавили 25 см³ титрованного раствора соли Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ и образовавшийся раствор оттитровали 15,0 см³ 0,045 н. раствора KMnO₄. Известно, что на титрование 25,0 см³ раствора соли Мора расходуется 35,0 см³ 0,045 н. раствора перманганата калия.

а. Приведите уравнения описанных реакций.

б. Определите процентное (по массе) содержание хрома в образце стали.

444. Для определения содержания серы в стали пробу стали массой 20,73 г сожгли в электрической печи в токе кислорода. Образовавшиеся при этом газы пропустили через систему промывных склянок, содержащих примерно 1 н. раствора NaOH. Содержимое промывных склянок количественно перенесли в мерную колбу емкостью 1000 см³, нейтрализовали 1 н. раствором H₂SO₄ и разбавили водой до метки; 100 см³ полученного раствора оттитровали в присутствии крахмала 3,35 см³ 0,01125 н. раствора иода в иодистом калии до появления синей окраски.

а. Напишите уравнения реакций, происходящих при определении серы в анализируемой стали, считая, что сера окисляется только до SO₂.

б. Вычислите процентное содержание серы в стали.

445. Взаимодействие воды с двуокисью серы и иодом находит широкое применение для количественного анализа воды, содержащейся, например, в растворах органических веществ. Этот способ анализа воды был предложен К. Фишером.

Для приготовления реактива Фишера 245 г иода и 192 г двуокиси серы растворяют в 790 г пиридина и разбавляют до объема 5,0 дм³ метанолом. Титр реактива Фишера определяют следующим способом: а) в высушенную колбу емкостью 250 см³ помещают 2,50 см³ воды и добавляют безводный метанол до метки; полученный таким образом раствор называют «титрованным раствором воды»; б) пробу «титрованного раствора воды» объемом 10,0 см³ титруют реактивом Фишера в присутствии крахмала до появления голубого окрашивания, при этом на титрование расходуется в среднем примерно 38,5 см³ реактива Фишера.

а. Вычислите, какое количество воды (мг) теоретически соответствует 1 см³ реактива Фишера, приготовленного описанным выше способом.

б. Чему в действительности соответствует титр реактива Фишера (мг воды/1 см³ реактива) по приведенному выше среднему результату титрования?

в. Объясните причину расхождения титров, полученных при ответах на предыдущие вопросы.

г. Является ли пиридин органической кислотой или органическим основанием? Как вы представляете его роль в соответствии с законом действующих масс? Зачем в реак-

тив Фишера в качестве составного компонента вводят пирдин?

д. Для определения содержания воды в метаноле квалификации «чистый для анализа» его пробу объемом 25,0 см³ титруют реактивом Фишера, используя на титрование в среднем 3,78 см³ реактива с вычисленным ранее по экспериментальным определениям титром. Плотность метанола равна 0,797 г/см³.

Вычислите процентное (по массе) содержание воды в метаноле квалификации «чистый для анализа».

446. Пробу железной руды массой 3,156 г поместили в химический стакан, накрытый покровным часовым стеклом, и обработали при нагревании 100 см³ соляной кислоты. По окончании реакции раствор количественно перенесли в колбу емкостью 250 см³ и разбавили дистиллированной водой до метки. Из колбы пипеткой объемом 25,00 см³ отобрали пробу, перенесли ее в коническую колбу, слегка подкислили соляной кислотой и по каплям добавили раствор SnCl₂ до обесцвечивания раствора, затем добавили туда 1 см³ раствора HgCl₂, что вызвало выпадение белого шелковистого осадка. На титрование подготовленной таким образом пробы до появления бледно-розового окрашивания израсходовали 28,35 см³ 0,1050 н. раствора перманганата калия.

а. Напишите ионные уравнения перечисленных реакций.

б. Объясните порядок проведения операций.

в. Укажите, какие трудности могут встретиться при проведении анализа по данной методике.

г. Вычислите процентное содержание железа в руде.

447. Пробу смеси, содержащей безводные нитраты бария, свинца и кальция, массой 1,108 г растворили в воде и полученный раствор в присутствии уксусной кислоты обработали избытком раствора хромата калия. При этом выпал осадок, который после промывания и высушивания имел массу 0,680 г. Другую пробу массой 0,737 г также растворили в воде и полученный раствор обработали избытком соляной кислоты. Выпавший при этом осадок отцентрифугировали при низкой температуре. Образовавшееся в виде осадка вещество после растворения в теплой воде подвергли электролизу. Масса металла, осевшего на катоде, оказалась равной 0,133 г.

а. Приведите уравнения описанных реакций и объясните целесообразность выбранного хода анализа.

б. Вычислите процентное содержание металлов (в пересчете на чистый металл), а также процентное содержание солей во взятых образцах.

448. На дне герметически закрытого сосуда находится $60,0 \text{ см}^3$ 88%-ной серной кислоты плотностью $1,80 \text{ кг/дм}^3$. Над раствором в свободном пространстве объемом $10,0 \text{ дм}^3$ сожгли некоторое количество водорода, смешанного с двукратным избытком воздуха. Установлено, что после сгорания и поглощения продуктов реакции концентрация раствора серной кислоты понизилась до 87,0%.

Вычислите состав газовой смеси (в процентах по объему)

а) до сгорания и б) после сгорания.

Вычислите, на сколько процентов изменилось давление в сосуде после сгорания и охлаждения сосуда до исходной температуры. (Принять, что в состав воздуха входит 80% азота и 20% кислорода по объему.)

7 Некоторые свойства элементов и их соединений

449. Элементы с атомными номерами 15, 16 и 20 образуют по одному очень гигроскопичному соединению, которое используется в качестве осушающего средства.

а. Назовите эти элементы и их соединения. Кратко опишите их физические и химические свойства.

б. В каком виде и где встречаются эти элементы в природе?

в. Из каких природных соединений и каким образом в промышленности получают упомянутые в задаче осушители?

450. Раствор кристаллов некоторой соли зеленого цвета дает с нитратом бария белый осадок, не растворимый в кислотах. При действии раствора едкого натра из раствора этой соли выпадает осадок зеленоватого цвета, который под влиянием воздуха приобретает коричневую окраску. Установлено также, что исходная соль представляет собой кристаллогидрат, раствор которого обесцвечивает подкисленный раствор марганцовокислого калия. Кроме того обнаружено, что для титрования 1,389 г этой соли в растворе, подкисленном серной кислотой, необходимо 50 см³ 0,02 М раствора марганцовокислого калия.

Установите молекулярную формулу исследуемой соли.

451. Продукт прокаливания негашеной извести и кокса подвергли действию воды. Выделившийся в результате реакции газ ввели в разбавленную серную кислоту, содержащую соли ртути и железа. Образовавшееся при этом вещество, которое дает реакцию серебряного зеркала, в присутствии кислоты отщепляет воду, подвергаясь конденсации. На продукт конденсации подействовали при нагревании аммиачным раствором окиси серебра и в результате реакции после подкисления раствора получили кристаллическое соединение с температурой плавления 72°C. Это соединение реагирует с едким натром, обесцвечивает бромную воду и раствор марганцовокислого калия. При сжигании 2,58 г соединения образуется 5,28 г двуокиси углерода и 1,62 г воды. Было также обнаружено, что молекулярная масса исследуемого соединения не может быть меньше 50 и больше 100.

а. Установите молекулярную и структурную формулы, а также название полученного соединения.

б. Напишите уравнения реакций, ведущих к его получению.

в. Приведите структурные формулы и названия важнейших изомеров, которые подобным образом реагируют с бромной водой и раствором марганцовокислого калия.

г. Какие из этих изомеров находят применение при производстве синтетических веществ?

452. Органические вещества *A* и *B* представляют собой жидкости. Оба они имеют одинаковые молекулярные массы и одинаковый качественный состав молекул. Вещество *A* относительно мало растворимо в воде, вещество *B* смешивается в любых соотношениях, растворимость одного из этих веществ в другом не ограничена. Вещество *A* получают из ближайшего гомолога вещества *B* при нагревании этого гомолога с концентрированной серной кислотой. Отношение масс водорода и кислорода, входящих в состав соединений *A* и *B*, равно 3 : 8, а масс углерода и кислорода — 3 : 2.

Напишите молекулярные и структурные формулы веществ *A* и *B*. Назовите их. Напишите уравнения реакций получения обоих соединений.

453. Даны три элемента: *A*, *B* и *C*. Простые вещества *A* и *B* при нагревании до высокой температуры образуют между собой соединение, которое гидролизуется водой с выделением горючего газа, обладающего неприятным запахом. Элементы *A* и *C* образуют соединение, которое принадлежит к числу наиболее твердых веществ. Элементы *B* и *C* образуют газ, растворимый в воде, причем в растворе этого соединения лакмус приобретает красную окраску. Соединение всех трех элементов представляет бесцветную, растворимую в воде соль, которая гидролизуется в водном растворе.

Назовите элементы *A*, *B* и *C*. Напишите уравнения реакций, упомянутых в задаче. Расскажите более подробно об этих элементах и их соединениях.

454. Неизвестное химическое соединение образовано металлом и неметаллом, входящими в его состав в массовых

отношениях 18 : 7. При действии воды на 1 моль этого соединения образуются 2 моля газообразного вещества и 3 моля слаборастворимого в воде соединения. Оба продукта гидролиза обладают основными свойствами. Плотность выделяющегося газа равна 0,76 г/л.

а. Что собой представляет описанное соединение?

6. Приведите ход логических рассуждений, которые позволяют ответить на первый вопрос.

455. Некоторая соль *A*, полученная при взаимодействии металла с неметаллом, полностью окислилась при длительном кипячении с концентрированной азотной кислотой. При этом была получена кристаллическая соль *B* белого цвета, слабо растворимая только в концентрированной серной кислоте. Продуктом реакции соли *A* с кипящей концентрированной соляной кислотой является вещество *C*, которое выпадает из охлажденного и достаточно разбавленного раствора в виде белых кристаллов. Каждое из трех соединений содержит металл в одной и той же степени окисления.

Вычислите химический эквивалент металла в указанных соединениях. Установите формулу исследуемой соли *A*, если известно, что для проведения обоих опытов были взяты одинаковые навески соли *A*, а соединения *B* и *C* после их количественного образования, выделения и высушивания кристаллических осадков имеют соответственно массы 1,818 и 1,668 г.

Напишите уравнения всех перечисленных реакций.

456. В школьной химической лаборатории утеряна этикетка с банки, содержащей белое кристаллическое вещество. С помощью имевшихся реактивов удалось установить, что это вещество принадлежит к числу кристаллогидратов солей серной кислоты, однако из-за недостатка реактивов не было выяснено, какой катион входит в состав соли. Для определения состава вещества количественными методами взвесили 56,75 г его, растворили в воде и раствор разбавили до объема 500 мл. Одну из проб этого раствора объемом 20 мл обработали избытком 0,1 н. раствора аммиака, а на другую, также объемом 20 мл, подействовали избытком 0,1 н. раствора BaCl_2 . В обоих случаях выпали осадки, массы которых после их отделения, промывания

и прокаливания равны 0,348 г (первого) и 2,381 г (второго).

Установите формулу неизвестной соли.

457. При обжиге некоторого минерала получено твердое вещество *A* и газ *B*. Прокаливание вещества *A* в электропечи с коксом привело к получению соединения *C*. Последнее легко подвергается гидролизу с образованием газа, служащего основным сырьем для проведения многих разнообразных синтезов. При действии азота на нагретое вещество *C* образуется соединение *D*, используемое как химическое удобрение. Гидролиз соединения *D* приводит к выделению газа *E*, который является сырьем для производства одной из наиболее сильных кислот. Газы *B* и *E* в присутствии паров воды могут реагировать между собой, образуя в зависимости от условий реакции либо вещество *G*, нередко используемое при выпечке кулинарных изделий, либо вещество *H*, которое может быть использовано как химическое удобрение или как сырье для производства пластмасс. Кроме того известно, что вещество *H* является одним из первых органических веществ, полученных из неорганических соединений. При взаимодействии соединения *D* с водным раствором вещества *B* образуется соединение *F*, которое при взаимодействии с водой превращается в соединение *H*.

а. Установите название и химическую формулу минерала, служащего сырьем для получения перечисленных веществ.

б. Напишите химические уравнения всех перечисленных превращений.

в. Напишите структурные формулы упомянутых соединений и приведите их структурные формулы.

г. Расскажите, кем, когда и каким образом был осуществлен синтез вещества *H* из неорганических веществ.

458. Химик получил три образца металлов, похожих по внешнему виду (по окраске), и нашел способ, как их быстро различить. Для этого он подверг взятые образцы действию кислот и раствора едкого натра. Результаты его исследования представлены в таблице, где знаком «+» обозначены случаи, когда происходит растворение металла, а знаком «—» случаи, когда металл не реагирует с раствором кислоты или щелочи.

Реактивы	Металл I	Металл II	Металл III
Соляная кислота	—	+	+
Азотная кислота	+	—	+
Раствор щелочи	—	+	+

Определите, какие металлы были подвергнуты исследованию. Напишите уравнения проведенных реакций и объясните, почему данные металлы не во всех случаях взаимодействуют с указанными веществами.

459. Среди немногочисленных химических элементов, название которых относится к женскому роду, два элемента образуют между собой соединение ярко-красного цвета, встречающееся в природе.

а. Напишите химические символы этих элементов, укажите их положение в периодической системе и объясните электронную конфигурацию их атомов.

б. Расскажите о промышленных способах получения и применения этих элементов.

в. Напишите формулы и дайте названия шести различных соединений, три из которых содержат один из этих элементов, и три остальных — другой.

460. Имеются три жидких углеводорода *A*, *B* и *C*, содержащих одинаковое число атомов углерода в молекуле. Соединение *C* можно получить как из *A*, так и из *B*. Известно также, что вещества *A* и *C* устойчивы к окислению, медленно реагируют с бромом, тогда как вещество *B* обесцвечивает бромную воду. Соединение *C* реагирует с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты, в результате чего образуется желтоватая жидкость с характерным запахом.

Назовите вещества *A*, *B* и *C*, напишите их молекулярные и структурные формулы. Приведите уравнения упомянутых в задаче реакций.

461. Даны три углеводорода *A*, *B* и *C*. Известно, что углеводород *B* можно получить из *C*, а соединение *A* — из *B*. Вещество *A* медленно реагирует с бромом, не вызывает обесцвечивания раствора KMnO_4 . Соединения *B* и *C* обесцвечивают

чивают бромную воду и раствор перманганата калия. Под действием искрового электрического разряда углеводород *A* разлагается, при этом объем газа увеличивается втрое. Соединение *B* используется в промышленности для производства этилового спирта. На базе углеводорода *C* получают уксусную кислоту и синтетический каучук.

Установите, о каких углеводородах идет речь. Напишите их структурные формулы и приведите уравнения описанных процессов.

462. В лабораторном шкафу стояло десять банок с солями, от которых отклеились этикетки. Содержимое девяти банок выбросили, а в последней банке, как предполагалось, должно было находиться одно из следующих веществ: NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , NaBr , NaNO_2 , CH_3COONa , Na_3PO_4 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Химик, исследовавший содержимое этой банки, располагал только тремя реактивами: 98%-ной H_2SO_4 , 2 н. раствором HCl , 2 н. раствором BaCl_2 и дистиллированной водой. Он провел следующие операции.

1. Химик растворил в воде образец соли и к раствору добавил соляную кислоту. При этом он наблюдал за происходящими явлениями, понюхал полученный раствор и нагрел его до кипения. Через несколько минут он оставил пробирку и вычеркнул из списка названия некоторых солей.

2. К полученному в результате проведенных операций раствору химик добавил несколько капель раствора хлористого бария и после проведенных наблюдений вычеркнул из списка еще ряд наименований солей.

3. Небольшое количество оставшейся соли химик обработал в пробирке концентрированной серной кислотой, наблюдая за происходящими изменениями и исследуя, обладают ли запахом продукты реакций, происходящих на холоде и при нагревании.

После проведенных опытов химик вычеркнул из списка еще несколько названий и заявил, что он точно знает, какая из солей содержалась в этой банке.

Восстановите ход рассуждений химика при проведении анализа и скажите, какая соль содержалась в банке.

463. В пронумерованных ($\text{№№ } 1-5$) пробирках находятся водные растворы Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 .

Какие вещества и в какой пробирке находятся, если при попарном сливании растворов было установлено следующее:

- а) раствор 2 дает белые осадки с растворами 1, 3 и 4;
- б) раствор 5 дает белый осадок с растворами 1, 3 и 4;
- в) раствор 3 дает белый осадок с раствором 4;
- г) раствор 1 не образует осадков с растворами 3 и 4;
- д) раствор 2 не дает осадка с раствором 5;
- е) при сливании растворов 2 и 4 добавление первых капель раствора не приводит сразу к выпадению осадка (поясните, почему);
- ж) осадок, образующийся при сливании растворов 3 и 4, растворяется при нагревании полученной смеси и вновь выпадает при охлаждении?

464. Из смеси двух солей — хлорида магния MgCl_2 и хлорида аммония NH_4Cl — выделите MgCl_2 .

Предложите все возможные способы получения MgCl_2 из этой смеси. Объясните, как можно доказать, что выделенный MgCl_2 не содержит примеси хлорида аммония.

465. В состав сухой смеси входят следующие вещества: CuSO_4 , ZnCl_2 , MgCO_3 , NH_4Cl .

Предложите возможно более простой и удобный способ выделения отдельных компонентов этой смеси и побочно образующихся соединений в чистом виде и объясните выбранный вами способ.

466. Смешаны одинаковые объемы следующих пар электролитов, имеющих концентрацию 0,1 н.: хлорида бария и сульфата натрия, нитрата серебра и хлорида калия, нитрата серебра и хлорида цинка. Экспериментально установлено, что тепловые эффекты некоторых из проведенных реакций одинаковы.

Напишите ионные уравнения проведенных реакций. Объясните, в каких случаях тепловые эффекты реакции будут одинаковыми, а в каких они будут различаться.

467. а. Элемент X, который образует соединения во многих степенях окисления, может быть получен в виде простого вещества при прокаливании в электрической печи кальциевой соли, содержащей этот элемент, с коксом и кварцевым песком. Образующиеся при этом пары элемента X

конденсируются при пропускании их через воду, образуя реакционноспособную аллотропную модификацию.

б. Наиболее важное из соединений элемента X с водородом образуется при действии X на крепкие растворы щелочей. В этих реакциях данное простое вещество диспропорционирует с образованием соединений в степенях окисления -3 и $+1$. Полученное водородное соединение обладает характерным запахом, который часто ошибочно приписывают другому промышленно важному газу, не обладающему в чистом виде запахом.

в. Простое вещество X сгорает в хлоре, окисляясь до степени окисления $+3$, причем образующееся хлорпроизводное гидролизуеться в присутствии следов влаги.

г. Полученное при хлорировании соединение может окисляться при нагревании в атмосфере хлора дальше. Образующееся при этом вещество энергично гидролизуеться и реагирует с оксидом X_2O_5 , давая в обоих случаях одно и то же соединение.

д. Элемент X образует ряд кислородсодержащих кислот, в которых он обладает различными степенями окисления и степенями гидратации оксида X .

е. Ангидрид X_2O_5 образуется непосредственно при сгорании простого вещества X , однако ортокислота получается не при реакции этого оксида с водой, а при взаимодействии кальциевой соли с серной кислотой. Ортокислоту, образованную X , можно получить также при действии на простое вещество X паров воды при высокой температуре.

ж. Существует ряд солей (например, натриевых), соответствующих замене одного, двух или трех атомов водорода в ортокислоте на металл. Их водные растворы при равной концентрации солей обладают различной кислотностью (с различными концентрациями в них ионов водорода).

з. Растворы, содержащие одно- и двухзамещенные натриевые соли ортокислоты, широко используются в лабораторной практике.

и. Некоторые из соединений элемента X широко используются в сельском хозяйстве, промышленность производит их в большом количестве.

к. От названия элемента X происходит название одного из физико-химических явлений.

Установите, о каком элементе идет речь. Объясните процессы, упомянутые в условиях задачи. Напишите формулы веществ и уравнения реакций, названных в задаче. При от-

вете на пункт (ж) охарактеризуйте кислотность растворов натриевых солей по величине рН. В пункте (з) отметьте, какое из свойств растворов используется в лабораторной практике и на чем основано его использование. В пункте (и) назовите формулы и способы получения некоторых из промышленно важных соединений Х. В ответе на последний пункт поясните кратко, в чем заключается упомянутое физико-химическое явление.

468. Металл Х находит широкое применение в технике. Основным сырьем для его производства является минерал, в состав которого входит также железо. Металл Х получают из руды, используя электротермическое восстановление его коксом. При этом образуются сплавы металла Х с железом, которые сами по себе частично используются в промышленности. Чистый металл Х получают восстановлением оксида X_2O_3 кремнием или алюминием, а также путем электролиза растворов солей Х. Элемент Х образует оксиды HO , X_2O_3 , HO_2 и HO_3 , три из которых применяются в технике. Использование одного из этих оксидов основано на его мелкозернистой структуре и твердости, другого — на хорошей растворимости в воде, благодаря чему этот оксид применяется в процессе приготовления электролитов. Промышленное применение третьего оксида связано с наличием у него ферромагнитных свойств.

Оксид HO_3 имеет кислотный характер. Он образует ряд кислот, содержащих один или несколько атомов Х в молекуле (изополикислоты). Бариевые и свинцовые соли некоторых из этих кислот находят непосредственное практическое применение. Сильные окислительные свойства растворимых солей этих кислот в кислой среде широко используются в количественном анализе. Название элемента Х связано с некоторым общим свойством его соединений.

а. Назовите металл Х и объясните происхождение его названия.

б. Минерал, который служит важнейшей рудой для производства металла Х, содержит 28,5% кислорода по массе. Остальное составляют железо и металл в мольном отношении 1 : 2. Выведите молекулярную формулу этого минерала.

в. Напишите уравнение электротермической реакции получения сплавов металла Х с железом. Охарактеризуйте области применения этих сплавов и чистого металла Х.

г. Какие из оксидов металла X имеют непосредственное практическое применение и для чего применяется каждый из них?

д. Напишите формулы солей двух наиболее известных типов кислот, соответствующих оксиду XO_3 . Одну из этих солей (натриевую соль) можно получить путем сплавления указанного минерала с содой с последующим выщелачиванием плава водой. Другая соль получается при подкислении раствора первой соли. Напишите уравнения этих реакций.

е. Назовите области аналитической химии, в которых используются окислительные свойства указанных солей. Проиллюстрируйте применение последних уравнениями типичных реакций, протекающих при их участии.

ж. Металл X в степени окисления +3 образует несколько характерных двойных солей, которые хорошо кристаллизуются и находят широкое практическое применение. Дайте общее название и общую формулу такого типа соединений элемента X.

з. Какое применение в полиграфической промышленности находит калийная соль, образованная из оксида XO_3 ? Объясните ее применение.

469. Один из изотопов элемента А, входящего в состав ферромагнитных сплавов, благодаря своей радиоактивности нашел широкое применение в онкологии. Элемент А проявляет степени окисления +2 и +3, однако его соединения в степени окисления +3 малоустойчивы. Водный раствор соли ASO_4 имеет слабокислую реакцию. В сильноокислой среде раствор ASO_4 реагирует с раствором перманганата калия. Гидроксиды A(OH)_2 и A(OH)_3 при действии сероводорода образуют одну и ту же соль AS, которая при реакции с соляной кислотой легко превращается в соль ACl_2 . Оксиды AO и A_2O_3 при действии концентрированной соляной кислоты образуют только одну соль — ACl_2 .

а. Назовите элемент А.

б. Объясните причину появления кислой реакции у раствора и поясните ее возникновение соответствующим химическим уравнением.

в. Напишите уравнение реакции ASO_4 с KMnO_4 .

г. Какие свойства солей A(III) вытекают из описания их малой устойчивости?

д. Напишите уравнения реакций $A(OH)_2$ и $A(OH)_3$ с H_2S , а также уравнение реакции соли AS с соляной кислотой.

е. Напишите уравнения реакций оксидов AO и A_2O_3 с соляной кислотой.

Все уравнения реакций, по возможности, приведите в ионном виде, а там, где это затруднительно, — в молекулярном.

470. Атомы элемента E имеют электронную конфигурацию $K^2L^8M^{18}N^4$. В природе этот элемент существует в виде смеси изотопов с атомными массами 70 (0,3%), 72 (69,2%), 73 (16,9%), 74 (5,9%), 76 (7,7%) и встречается в виде минерала аргиродита, представляющего собой двойную соль состава $Ag — 76,51\%$, $S — 17,06\%$ и $E — 6,4\%$. При прокаливании в токе воздуха аргиродит образует серебро, оксид элемента E в высшей степени окисления и газообразный продукт реакции. Разделение составных компонентов полученной при этом смеси осуществляется действием концентрированного раствора гидроксида натрия, в котором легко растворяется оксид элемента E . Этот оксид почти не растворим в воде и несколько лучше растворим в соляной кислоте. Раствор соли, образовавшейся при реакции оксида с $NaOH$, обладает щелочным характером.

Раствор натриевой соли, в которой элемент E содержится в менее высокой степени окисления, обладает еще более сильной щелочной реакцией. Кроме того, названная соль характеризуется сильными восстановительными свойствами. При подкислении она восстанавливает перманганат калия до солей Mn^{2+} , в щелочной среде она восстанавливает $Bi(OH)_3$ до металлического висмута.

Элемент E образует несколько соединений с водородом, по структуре аналогичных соединениям первого из элементов той же группы периодической системы. Известны соединения E с водородом, содержащие 1—3 атома элемента E в молекуле с насыщенным характером связей. В этих соединениях под действием хлористого водорода может быть проведено замещение водорода на хлор. В электрохимическом ряду элемент E расположен между медью и серебром.

а. О каком элементе идет речь? Что вы знаете о его применении? Какую роль сыграло открытие этого элемента в развитии учения о химических элементах?

б. Установите формулу аргиродита (при расчетах следует использовать вычисленную из условий задачи атомную массу элемента Е).

в. Напишите молекулярные (а где можно — ионные) уравнения реакций всех химических процессов, названных в задаче.

г. Охарактеризуйте свойства солей и оксидов элемента Е, упомянутых в тексте.

д. Дайте характеристику физических свойств элементов той группы периодической системы, к которой принадлежит элемент Е. Охарактеризуйте химические свойства оксидов элементов этой группы.

е. Предскажите явления, которые можно будет наблюдать, если пластины, изготовленные из цинка и элемента Е, соединить между собой и погрузить в раствор серной кислоты. Объясните эти явления.

471. Даны три элемента X, Y и Z. Простые вещества X и Y реагируют между собой при нагревании до температуры $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$, образуя очень твердое вещество, содержащее около 70% (по массе) элемента X. Это вещество можно получить также при восстановлении соединения X_aZ_b простым веществом Y при высокой температуре. Указанное соединение устойчиво химически и может реагировать только с сильными щелочами в отсутствие кислорода. При этом образуются два соединения элементов Y и Z, молекулярные массы которых относятся между собой как 7 : 11. Одно из образующихся соединений широко используется как хладагент, а второе — как исходное вещество в промышленном органическом синтезе.

Установите, о каких элементах и процессах идет речь, какие соединения указаны в задаче.

472. Некоторое вещество, принадлежащее к числу неорганических соединений, не растворяется в соляной кислоте, но может быть переведено в раствор при длительном кипячении с разбавленной азотной кислотой. В указанных условиях был растворен образец этого вещества массой 0,9554 г. Полученный раствор выпарили досуха, а сухой остаток прокалили. При обжиге наблюдалось выделение белого дыма, а масса оставшегося после прокаливания вещества оказалась равной 0,7950 г. Образовавшееся в результате прокаливания вещество растворили в разбавленной соляной

кислоте и к полученному раствору добавили избыток раствора иодистого калия. На титрование выделившегося иода потребовалось $20,0 \text{ см}^3$ $0,50 \text{ н.}$ раствора тиосульфата натрия. Было также установлено, что солянокислый раствор под действием избытка раствора аммиака меняет свою окраску характерным образом.

а. Назовите анализируемое вещество.

б. Напишите уравнения всех превращений, названных в условии задачи.

473. Водный раствор бесцветной соли X обладает кислой реакцией. Образец соли X массой $0,521 \text{ г}$ подвергли несильному нагреванию (сильное нагревание вызывало возгонку безводной соли) и летучие продукты разложения пропустили последовательно через U -образные трубки, заполненные безводным хлористым кальцием и гранулированным едким кали. Масса трубок при этом возросла соответственно на $0,175$ и $0,236 \text{ г}$.

Другой образец той же соли массой $0,725 \text{ г}$ растворили в воде и полученный раствор обработали раствором едкого кали. При этом выпал осадок, который растворился при дальнейшем добавлении раствора щелочи. После полного растворения образовавшийся раствор нейтрализовали серной кислотой, упарили и охладили до 0°C . При этом выпали кристаллы двойной соли Y . Масса высушенных кристаллов соли Y составляла $1,424 \text{ г}$. Следует считать, что катион соли X количественно вошел в состав полученной двойной соли Y .

а. Напишите формулу соли X и назовите ее, учитывая, что она представляет собой кристаллогидрат.

б. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно обнаружить катион соли X .

474. Образец смеси соли некоторого металла с его двуокисью массой $0,45 \text{ г}$ нагрели до температуры, превышающей 530°C . Выделившийся при этом бурый газ количественно собрали в газовую бюретку над ртутью. При температуре 20°C и давлении 740 мм рт. ст. объем собранного газа был равен $72,3 \text{ см}^3$. Твердый остаток, образовавшийся после прокаливании, растворили в водном растворе серной кислоты и полученный раствор обработали раствором перекиси водорода. При этом выделился газ, который при температуре 20°C и давлении 912 мм рт. ст. занимал в газовой бюрет-

ке объем 69,1 см³. Для характеристики катиона, входящего в состав соли, небольшое количество смеси обработали водой и обнаружили, что полученный раствор при действии сульфата натрия выделяет осадок телесного цвета.

а. Установите, какие соединения входили в состав смеси, и напишите уравнения реакций, описанных в задаче.

б. Вычислите процентный состав смеси.

475. Соединение *A* подвергли реакции дегидратации и полученное вещество *B* ввели в реакцию с бромом, в результате чего было получено соединение *C*. Из последнего путем гидролиза получили вещество *D*, которое при дегидратации превращается в соединение *E*, изомеризирующееся в вещество *F*. Соединение *G*, образовавшееся при окислении *F*, реагирует с исходным веществом *A*, образуя сложный эфир. Относительная плотность паров этого эфира по воздуху равна 3,03.

Напишите уравнения названных реакций, используя при этом структурные формулы.

476. При термической полимеризации бутадиена-1,3 помимо высокомолекулярного полимера образуется циклический димер, который не склонен к дальнейшей полимеризации. Для установления строения димера был проведен ряд опытов, в результате которых удалось получить следующие результаты:

а) димер может быть прогидрирован с образованием этилциклогексана;

б) при действии брома 1 моль димера присоединяет 2 моля брома;

в) в результате деструктивного окисления димера образуется карбоксиадипиновая кислота.

Напишите уравнение реакции, приводящей к образованию димера, и уравнения реакций, на основании которых была установлена его структура.

477. Ученик *X* хотел убедиться в том, что окисление азотной кислотой известного спирта *A* приводит к образованию соответствующего кетона *B*. Для этого он окислил 10 г взятого спирта избытком азотной кислоты и определил количества продуктов реакции. Высушенный газообразный продукт реакции, который, по мнению ученика *X*, был двуокисью азота, был поглощен в поглотительных трубках,

заполненных КОН. Прирост массы трубок при этом составил 9,4 г. На основании этого ученик X вычислил, что выход кетона равен 90% от теоретически возможного. Далее ученик X ознакомил с результатами своего опыта ученика Y и предложил ему выяснить, какой спирт он взял для окисления. Ученик Y решил эту задачу и определил как молекулярную формулу спирта A, так и кетона B.

Со своими результатами ученики обратились к преподавателю, который указал им на ошибку: исходный спирт реагировал с азотной кислотой двумя путями. В одной реакции, которая была основной, азотная кислота восстанавливалась до NO_2 , в другой же — она восстанавливалась до NO , а следовательно, проведенные расчеты были неточными. Учитывая полученные учениками результаты, преподаватель предложил им вычислить, какая доля спирта участвовала в одной реакции, а какая — в другой. Расчеты должны были производиться с учетом следующих ограничений:

1) окисление спирта проходит только в соответствии с названными двумя уравнениями;

2) выход кетона оказывается количественным;

3) эквимолекулярная смесь названных двух окислов азота поглощается в поглотительной трубке количественно, а избыток двуокиси азота поглощается на 95%.

Ученики провели необходимые расчеты, успешно справившись с поставленной задачей.

а. Воспроизведите ход расчетов при первом варианте решения задачи вторым учеником и установите формулу спирта A и кетона B.

б. Проведите необходимую корректировку хода расчетов и установите, какая доля спирта (в процентах) участвовала в каждой из названных окислительно-восстановительных реакций.

в. Напишите уравнения реакций, происходящих при поглощении смеси NO и NO_2 (возможно также N_2O_3 и N_2O_4) едким кали.

8 Лабораторные задания

478. С помощью физических и химических методов определите, какие химические вещества предложены вам для анализа.

а. Установите, какие из трех предложенных веществ относятся к органическим и какие — к неорганическим.

б. Определите, какие неорганические вещества предложены вам для исследования.

в. Опишите ход своей работы, мотивируя последовательность проводимых опытов и сделанные на их основе выводы.

479. Проведите качественное различение и количественное определение концентрации растворов кислот, оснований и солей, если известно, что в каждой паре пробирок из 6 выданных для анализа содержится одно и то же соединение. Названия исследуемых веществ также известны.

а. Выясните, в каких пробирках находятся пары растворов одного и того же вещества.

б. Определите, в какой из пробирок, содержащих пары веществ, находится более концентрированный, а в какой — более разбавленный раствор.

480. Из смеси меди с алюминием выделите медь. Напишите уравнения известных вам реакций, с помощью которых можно выделить медь из этой смеси. Как можно доказать, что выделенная из смеси медь не содержит примеси металлического алюминия?

481. Из смеси меди с цинком выделите медь. Напишите уравнения всех реакций, пользуясь которыми можно выделить медь из этой смеси. Как можно проверить, что полученная медь не содержит примеси металлического цинка?

482. Выделите медь из ее смеси с железом. Напишите уравнения всех возможных реакций, с помощью которых можно выделить медь из этой смеси. Как можно установить, не содержит ли полученная медь примеси металлического железа?

483. Из смеси двух металлов — железа и алюминия — выделите металлическое железо. Опишите все возможные

способы выделения железа из этой смеси. Как можно проверить, не содержит ли выделенное из смеси железо примеси металлического алюминия?

484. Из смеси сульфидов меди CuS и цинка ZnS выделите сульфид меди. Напишите уравнения всех возможных способов получения CuS из этой смеси. Как доказать, что полученная CuS не содержит примеси ZnS ?

485. Из смеси оксидов свинца PbO и PbO_2 выделите PbO_2 . Напишите уравнения реакций, которые можно для этого использовать. Как можно установить, что полученный PbO_2 не содержит PbO ?

486. Из смеси двух оксидов ZnO и HgO получите HgO . Предложите все известные вам способы выделения HgO из этой смеси, написав соответствующие уравнения реакций. Как можно доказать, что полученная HgO не содержит примеси ZnO ?

487. Из смеси солей MgCl_2 и NH_4Cl выделите чистый MgCl_2 . Напишите уравнения всех возможных способов получения MgCl_2 из этой смеси. Как можно проверить отсутствие NH_4Cl в полученном MgCl_2 ?

488. Определите, какие два металла выданы вам для различения, мотивировав свой ответ уравнениями реакций, которые вы используете для идентификации. Опишите важнейшие соединения этих металлов и их использование на практике. (Для определения могут быть предложены Zn , Al , Ag , Fe , Pb или Mg .)

489. В десяти пронумерованных пробирках содержатся растворы следующих солей: AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , CH_3COONa , Na_2SO_4 , NaCl , KI . Определите, в какой из пробирок находится раствор каждой из солей.

Результаты определения оформите в виде следующей таблицы:

№ пробирки	Характерные реакции	Формула соли, содержащейся в пробирке
1		
2		
...		
10		

490. а. Из раствора дихромата калия получите чистый раствор сульфата хрома.

б. Из раствора перманганата калия получите двуокись марганца.

в. Из хлорида серебра получите в лабораторных условиях раствор нитрата серебра.

г. Из раствора, содержащего $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, получите раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

491. Проведите анализ образца мрамора и вычислите процентное (по массе) содержание в нем карбоната кальция, используя количественное определение содержания углерода (по CO_2) в исследуемой пробе образца минерала. (Вычислите приблизительное содержание основного вещества.)

Опишите ход проведения анализа.

492. Как, не прибегая к помощи других реактивов, различить три раствора, содержащих хлорид кальция, сульфат натрия и карбонат натрия?

Опишите ход проведенного анализа.

493. Получите аммиак, используя предложенные вам для этой цели реактивы.

а. Напишите уравнения соответствующих реакций.

б. Опишите ход выполнения работы.

в. С помощью каких реакций и каким образом можно доказать, что полученное вами вещество действительно представляет собой аммиак?

494. Располагая образцом сульфата меди, получите из него CuO и CuCl_2 .

Предварительно определите, в какой из пробирок, предложенных вам для выполнения работы, находится раствор кислоты, а в какой — раствор щелочи. Используя дополнительные реактивы, установите, какая кислота и какая щелочь вам выданы.

495. Проведите титрование раствора KOH , используя выданный вам 0,1 н. раствор соляной кислоты.

Вычислите количество KOH (в граммах), содержащееся в выданной вам пробе. (Для проведения анализа вам выданы две пробирки, содержащие одинаковые количества KOH . Определите концентрацию KOH в каждой из пробирок.)

496. Проведите титрование раствора FeCl_2 и, располагая 0,1 н. раствором KMnO_4 , определите количество FeCl_2 (в граммах), содержащееся в выданном вам растворе. (В обеих выданных для анализа пробирках находится одинаковое количество FeCl_2 . Определите содержание FeCl_2 в каждой из них.)

497. В пяти пронумерованных пробирках содержатся следующие, легко растворимые в воде соли: K_2SO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Определите, в какой из пробирок находится каждая из указанных солей.

498. В пяти пронумерованных пробирках находятся следующие, слабо растворимые в воде соединения: CaCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 , MgO , ZnCO_3 .

Установите, в какой из пробирок находится каждое из названных соединений.

499. В пяти пронумерованных пробирках содержатся следующие твердые вещества: BaSO_4 , PbSO_4 , MgNH_4PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnNH_4PO_4 .

Определите, в какой из пробирок содержится каждое из названных веществ.

Результаты эксперимента оформите в виде таблицы:

№ пробирки	Характерные реакции	Формулы найденной соли	Примечание
1			
2			
...			
5			

500. В каждой из пяти пробирок, взятых для исследования, находится раствор, содержащий один или два из названных анионов: Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . В трех пробирках содержатся растворы, в состав которых входит по два аниона; в две остальные помещены растворы, содержащие по одному аниону.

Установить, соли каких кислот находятся в каждой из пробирок.

Результаты опытов оформите в виде таблицы:

№ пробирки	Характерные реакции	Химический символ аниона	Примечание

501. К некоторому количеству воды сначала добавили 50 мл 0,1 н. раствора HCl , а затем 0,1 г одного из следующих веществ: NaOH , KOH , NaHCO_3 , AgNO_3 (в случае добавления AgNO_3 смесь профильтровали).

Используя 0,1 н. раствор NaOH , установите, какое из перечисленных веществ было добавлено к соляной кислоте. Свой вывод мотивируйте и докажете расчетами.

502. Из смеси трех веществ было получено три раствора или суспензии, содержащих только одно соединение некоторого металла (включая и катион аммония), которые соответствуют исходным компонентам смеси.

Из каких солей состояла взятая смесь? Дайте письменный отчет о проведенном вами анализе, свой ответ мотивируйте.

В качестве примеров смесей, «разделенных на составляющие компоненты», были даны следующие:

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuCl}_2 + \text{PbS}$,
2. $\text{MgCO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{AgNO}_3$,
3. $\text{PbCl}_2 + \text{Zn(пыль)} + \text{CuS}$.

(Катионы и анионы, соответствующие возможному набору солей в каждом варианте задачи, могут быть сообщены участникам заранее.)

503. В пяти пронумерованных пробирках находятся растворы пяти различных веществ.

Пользуясь в качестве исходных только названными растворами, установите, под каким номером находится каждый из анализируемых растворов. Объясните свои выводы и напишите уравнения проведенных реакций.

Возможные варианты набора солей, которые могут различаться порядком расстановки образцов:

1. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , Na_2CO_3 .
2. CaCl_2 , Na_2SO_4 , AgNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

504. Используя предложенные вам реактивы, установите, какие восемь неизвестных веществ предложены вам для различения. Набор катионов и анионов, которые могут содержаться в солях, ограничен следующими: K^+ , Na^+ , Al^{3+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- .

505. Четыре пронумерованные (№ 1—4) пробирки содержат смесь двух солей одной и той же кислоты. В четырех других пробирках (№ 5—8) находятся растворы следующих реагентов: BaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , NaCl (порядок их расположения может быть произвольным).

Используя только выданные неизвестные смеси и растворы, рекомендованные как реагенты, а также простейшие кислоты и щелочи, определите, какие соли содержатся в пробирках 1—4, если известно, что в состав смесей могут входить хлориды, сульфаты, нитраты и карбонаты серебра, алюминия, бария, кальция, магния, свинца и цинка.

506. Используя простейшие из кислот и оснований, предложите самый простой и разумный способ получения сульфата цинка и нитрата цинка из хлорида цинка. При проведении работы следует по мере возможности выделить в чистом виде также и побочные продукты реакций.

507. Соберите в мерный цилиндр над водой весь водород, выделяющийся при растворении предложенного вам для исследования образца металла в 20 мл 1 н. соляной кислоты. Реакцию проведите в выданном вам приборе. Необходимые для расчета данные о температуре, атмосферном давлении и давлении водяного пара вы сможете получить из показаний лабораторных приборов и таблиц, имеющихся в лаборатории. На основании полученных данных вычислите массу исследуемого образца металла.

508. В одной из пробирок находится дистиллированная вода, а в остальных девяти — растворы, каждый из которых содержит только один из следующих катионов: K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} .

Используя в качестве реагентов воду и растворы $NaClO_4$, KI , H_2SO_4 , $NaOH$ и NH_3 , установите, в какой из пробирок находится раствор каждого катиона.

Результаты оформите в виде следующей таблицы:

№ пробирки	Характерные реакции (уравнения)	Катион	Примечания

509. В пяти пробирках находятся растворы солей, содержащих анионы I^- , Br^- , CO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_4^{3-} . Используя перечисленные в условии задачи 508 растворы реагентов и катионов, установленных при ее решении, определите, в какой из пробирок находится раствор, содержащий каждый из указанных анионов.

510. Определите, какие катионы содержатся в выданных вам образцах растворов смесей солей, используя только следующие растворы: HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, $(NH_4)_2S$ и NH_3 .

Проба 1 может содержать катионы Ag^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} .

Проба 2 может содержать катионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ .

Свой ответ мотивируйте необходимыми уравнениями реакций. В качестве реактивов вам выданы 2 н. растворы HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, NH_3 и свежеприготовленный раствор $(NH_4)_2S$. Перед началом эксперимента напишите обоснованный план его проведения.

511. Ознакомьтесь с простейшими способами различения пластмасс, прежде всего с пробой на сожжение следующих пластмасс: полиэтилена, полихлорвинила, плексигласа, полистирола, целлулоида, ацетилцеллюлозы, галалита, нейлона, бакелита и аминопласта.

Напишите схемы получения каждой из указанных пластмасс, представив их, по возможности, в виде химических уравнений.

512. а. Используя раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, установите, раствор какой кислоты выдан вам для анализа.

б. Путем титрования с использованием 1 н. раствора гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина определите нормальность выданного раствора.

в. Установите процентную концентрацию исследуемой кислоты и 1 н. раствора NaOH по их плотности, пользуясь имеющимися в лаборатории таблицами.

513. Растворы, находящиеся в пронумерованных пробирках, содержат катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ и анионы NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , причем в каждом растворе присутствует по одному катиону и одному аниону.

Используя только выданные растворы и дополнительно раствор NaCl , определите, раствор какого химического соединения находится в каждой пробирке.

В отчете напишите уравнения характерных реакций, использованных для установления содержимого пробирок.

514. С помощью имеющихся на лабораторном столе реактивов, платиновой проволоки и горелки определите, какие вещества содержатся в 6 пронумерованных пробирках. (Для определения могут быть использованы следующие реактивы: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , BaCl_2 , AgNO_3 и раствор NH_3 .)

515. Установите, раствор какого химического соединения находится в выданной вам колбе. Используя 0,01 н. раствор серной кислоты, определите молярную концентрацию выданного раствора.

516. Используя 2 н. растворы NaOH , NH_3 , NH_4Cl , HCl , 0,1 н. раствор AgNO_3 , концентрированную серную кислоту, а также горелку и платиновую проволоку, определите, какие шесть различных веществ содержатся в пронумерованных пробирках (№ 1—6).

Предложенные для анализа вещества относятся к солям и среди них могут быть только хлориды, иодиды, карбонаты, сульфаты, сульфиты, ацетаты или нитраты аммония, натрия, калия, магния, кальция, цинка, алюминия и свинца. В ходе анализа в качестве реагентов можно использовать уже обнаруженные вами вещества.

При оформлении результатов работы напишите уравнения проведенных вами реакций и укажите характерные признаки, которые вы использовали при обнаружении веществ.

Для анализа предложены следующие 4 варианта веществ:

1. NH_4Cl , Na_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KI .
2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COONa , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , KI , MgCO_3 .
3. Na_2SO_4 , KI , CaCO_3 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
4. K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 .

517. Образец металлического магния растворен в 34 мл 0,5 н. соляной кислоты. Полученный раствор предлагается вам для анализа.

Располагая бюреткой и 0,1 н. раствором NaOH , определите избыток соляной кислоты, не вступившей в реакцию, и вычислите на основании этого массу образца магния, растворенного в кислоте.

518. В 22 мл 1 н. соляной кислоты растворен образец металлического цинка.

Используя для титрования избытка соляной кислоты 0,1 н. раствор NaOH , определите массу растворенного образца цинка.

519. К 30 мл 0,2 н. соляной кислоты добавлено 4 мл раствора NaOH неизвестной концентрации.

Оттитруйте избыток соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH и вычислите, какое количество NaOH содержалось в добавленном к кислоте растворе и чему была равна его нормальная концентрация.

520. 20 мл 0,5 н. соляной кислоты было частично нейтрализовано 5 мл раствора KOH неизвестной концентрации.

Располагая бюреткой и 0,1 н. раствором NaOH , определите, сколько граммов KOH содержалось в добавленном растворе и вычислите, какова была нормальность раствора KOH .

521..а. В трех пронумерованных пробирках (№ 1—3) находятся три пары смесей солей следующих возможных составов:

1. $\text{ZnSO}_4 + \text{NaBr}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\text{MgCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.
2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaI}$; $\text{CaCO}_3 + \text{KNO}_3$; $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCO}_3$; $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{AgNO}_3$; $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
4. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$; $\text{MgCl}_2 + \text{ZnSO}_4$.

б. На трех часовых стеклах (№ 4—6) находится по одному из следующих органических веществ: глюкоза, сахароза, мочеви́на, ацетат натрия и щавелевая кислота.

Используя имеющиеся в вашем распоряжении 2 н. растворы NaOH , NH_3 , NH_4Cl , BaCl_2 , CuSO_4 , CaCl_2 , HCl , H_2SO_4 , 0,1 н. раствор AgNO_3 , растворы метилоранжа и фенолфталеина, установите, какая из смесей и под каким номером содержится в пробирках и какие из органических веществ находятся на часовых стеклах.

При оформлении результатов работы напишите необходимые уравнения реакций и укажите характерные признаки, которые вы использовали для различения смесей и обнаружения отдельных веществ.

522. Дана смесь двух порошкообразных металлов, в состав которой могут входить цинк, алюминий, магний и железо. На основании простейших реакций установите, какие металлы входят в состав смеси. Определите процентный состав выданной вам смеси; с этой целью растворите образец смеси известной массы в определенном объеме 2 н. соляной кислоты, а затем оттитруйте избыток соляной кислоты, не вступившей в реакцию с металлами, 0,1 н. раствором гидроокиси натрия.

В отчете напишите уравнения проведенных реакций, сделайте необходимые расчеты. (Образцы навесок исследуемых проб не должны превышать 1 г, вносить образцы в раствор кислоты следует постепенно, малыми порциями так, чтобы избыток кислоты, которую необходимо оттитровать, был минимален. Навески смеси металлов следует брать на фильтровальной бумаге и вводить в раствор кислоты вместе с этой бумагой.)

523. Тщательно смешайте определенные количества окиси цинка и окиси магния и растворите отвешенное количество смеси в определенном объеме соляной или серной кислоты известной концентрации. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитруйте раствором щелочи (гидроксида натрия) известной концентрации.

На основании полученных экспериментальных данных

вычислите процентный состав полученной вами смеси и оцените степень ее однородности.

Опишите проведенный анализ и сделайте необходимые вычисления.

524. Предложите простые опыты, пригодные для использования в школе, которые показывают, что скорость химической реакции зависит от а) концентрации реагентов, б) температуры, в) наличия катализатора, г) степени измельчения реагирующих веществ. Опыты следует разработать так, чтобы каждый из них отражал не менее трех (двух) параметров.

Полученные в результате экспериментальной проверки цифровые данные следует представить в виде таблиц или графиков, выполненных на миллиметровой бумаге.

Предложенные опыты должны быть оригинальными, т. е. не должны повторять экспериментов, описанных в сборниках упражнений и химических демонстраций.

525. В пяти пронумерованных пробирках находятся пять пар смесей двух солей. Установите, какие соли входят в состав каждой из смесей, или укажите катионы и анионы, обнаруженные в этих смесях. Набор ионов, которые могут быть обнаружены, ограничен: катионы — NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} ; анионы — Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Объясните полученные вами результаты, приведя необходимые уравнения реакций. Для проведения экспериментов вам даются горелка, платиновая проволока, 2 н. растворы NaOH , NH_3 , NH_4Cl , BaCl_2 , HCl , 0,1 н. растворы AgNO_3 и KMnO_4 , концентрированные растворы FeSO_4 и H_2SO_4 .

526. Из смеси двух веществ, состав которой показан на информационной карточке, необходимо выделить первое из названных веществ в чистом виде. Эту процедуру следует провести наиболее простым способом, используя простейшее лабораторное оборудование и реактивы.

Опишите способ разделения смеси и выделения первого компонента, сопровождая свой ответ необходимыми уравнениями реакций.

527. На часовом стекле помещен образец одного из следующих органических веществ: глюкозы, сахарозы, крах-

мала, щавелевой кислоты, некоего белка, мочевины, стеариновой кислоты.

Используя предложенные реактивы и простейшие химические операции, установите, какое вещество вам предложено для анализа. Ход эксперимента проиллюстрируйте уравнениями проведенных реакций.

528. В стаканчике находится смесь двух из следующих металлов: магния, цинка, свинца, железа, меди, серебра, алюминия или марганца.

Используя простейшее лабораторное оборудование и имеющиеся реактивы, установите, какие металлы входят в состав выданной вам смеси. Из имеющегося у вас образца смеси следует выделить в чистом виде небольшое количество одного из металлов и сдать его вместе с отчетом о работе. В отчете необходимо написать уравнения реакций, которые вы использовали для установления состава смеси и выделения одного из металлов.

529. В шести пронумерованных пробирках (№ 1—6) находятся растворы следующих веществ (возможны 4 варианта):

1. MgSO_4 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaOH , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, BaCl_2 .
2. Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , Na_2S , KOH .
3. KOH , NaI , Na_2CO_3 , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 .
4. Na_2S , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Используя в качестве исходных реагентов только названные растворы, установите, в какой из пробирок находится каждый из анализируемых растворов.

В пробирках 7 и 8 находятся растворы двух других неизвестных веществ, для определения которых следует использовать реактивы, установленные при решении первой части задачи.

530. В пробирке 1 находится смесь трех из перечисленных ниже металлов: алюминия, железа, меди, магния, алюминия, марганца, серебра, свинца.

В пробирке 2 помещена смесь оксидов двух из следующих металлов: магния, кальция, алюминия, цинка, хрома, меди, свинца, марганца, железа.

В пробирке 3 содержится смесь одной из распространенных солей и одного из вышеназванных оксидов, в состав

солей могут входить ионы NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Располагая простейшим лабораторным оборудованием, а также горелкой, платиновой проволокой, концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , 2 н. растворами NaOH , NH_3 , BaCl_2 , NH_4Cl , 0,1 н. раствором AgNO_3 и насыщенным раствором FeSO_4 , определите, какие вещества содержатся в пробирках 1—3.

531. Проба исследуемой смеси веществ содержит карбонат кальция, карбонат натрия и двуокись кремния.

Определив объем выделяющейся при реакции с кислотой двуокиси углерода и оценив самостоятельно выбранным методом содержание Ca^{2+} , установите процентный (по массе) состав выданной вам смеси.

532. В семи пронумерованных пробирках (№ 1—7) содержатся растворы сульфатов, нитратов или хлоридов следующих элементов: Bi (III) , Zn (II) , Sn (II) , Hg (II) , Cu (II) , Ag (I) , Cd (II) , причем ряд растворов для предупреждения гидролиза подкислен.

В пробы исследуемых растворов объемом 2—3 см³ внесите щепотку цинковой пыли (на конце стеклянного шпателя). Наблюдайте за происходящими явлениями. При необходимости пробы растворов перед повторным внесением в них цинковой пыли подкислите, добавив туда 2—3 см³ серной кислоты (в соотношении 1 : 4). Если полученные результаты вызовут у вас какие-либо сомнения, можете повторить опыт, взяв вместо цинковой пыли гранулированный цинк.

Свои наблюдения запишите. Повторите опыты, используя новые порции исходных растворов и стружки металлического цинка. Запишите результаты наблюдений, на основании которых вы устанавливаете, катион какого из металлов содержится в исследуемых растворах. Если вы сочтете, что полученные результаты не дают возможности дать однозначный ответ, можете провести дополнительное исследование, используя порошки серебра и меди. Если вы не можете однозначно установить, какие ионы — Sn^{2+} или Cd^{2+} — присутствуют в растворе, то вспомните, что только Sn^{2+} может окисляться до Sn^{4+} , и тогда для подтверждения своего ответа вы можете воспользоваться 5%-ным раствором HgCl_2 .

В отчете приведите уравнения проделанных вами реакций, записанные в ионном виде.

533. В конических колбах *A* и *B* находятся соответственно примерно 1 М раствор сульфата меди, загрязненного сульфатом кадмия, и примерно 1 М раствор нитрата серебра, содержащий примесь нитрата висмута. Примеси составляют около 2%.

Предложите методы выделения из выданных вам растворов чистых металлической меди и серебра; свои предложения мотивируйте. В ходе работы вы можете использовать либо выданные вам вещества, либо вещества, полученные вами из самостоятельно выбранных других исходных веществ. Химические реакции вы можете ускорить нагреванием растворов. Выделенные металлы промойте 5—10 раз дистиллированной водой и высушите на фильтровальной бумаге.

Для проведения работы в качестве исходных реактивов разрешается использовать цинковую пыль, водный раствор H_2SO_4 (1 : 4) и дистиллированную воду.

534. Определите содержание MnO_2 в товарном (поступающем в продажу) пиролюзите, используя классические методы анализа. В выданной вам колбе емкостью 250 см³ содержится смоченный водой образец пиролюзита. Разработайте детально ход анализа и проведите его, проделав в среднем не менее двух титрований. Обоснуйте целесообразность своего метода анализа. (При анализе используйте образцы массой 0,100—0,200 г.)

535. Ранее, в задаче 440, были приведены данные о перманганатометрическом определении железа в железной руде.

Используя описанную в условиях названной задачи методику проведения анализа, экспериментально определите содержание железа в растворе *m* г железной руды в соляной кислоте. При проведении анализа используйте необходимые реактивы и разработайте методику аналитического определения железа.

Отчет о проведенной работе должен включать:

- а) краткое описание хода анализа с обоснованием целесообразности порядка выбора операций;
- б) ионные уравнения проведенных реакций;

в) объяснение роли реагента Рейнгаардта — Циммермана;

г) непосредственные конкретные результаты с расчетом процентного содержания железа в руде.

536. В мерной колбе, выданной для проведения анализа, находится образец (известной массы) смеси двух солей, обладающих общим ионом, растворенной в небольшом количестве воды. Разбавьте полученный раствор дистиллированной водой до метки.

а. Используя простейшие реакции, установите, смесь каких солей вам выдана для анализа. Напишите необходимые для обоснования своего ответа уравнения реакций.

б. Пипеткой отберите пробы по 25 см³ приготовленного раствора и оттитруйте его 0,1 н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. (Опыт следует повторить не менее двух раз.)

в. Проведите аналогичные титрования в присутствии метилоранжа.

г. Установите процентное содержание обеих солей в образце. Объясните, почему при титровании в присутствии различных индикаторов получаются разные результаты. Поясните свой ответ уравнениями соответствующих реакций.

(Следует напомнить, что переход окраски фенолфталеина происходит при $\text{pH} \approx 9$, а метилоранж меняет свою окраску в области $\text{pH} \approx 4$.)

537. Промышленные сточные воды часто содержат фенол. Аналитическое определение его содержания можно провести броматометрическим титрованием. Этот метод основан на количественном характере замещения бромом атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра по отношению к гидроксильной группе. В результате реакции образуется 2, 4, 6-трибромфенол.

Способ определения.

Образцы растворов, содержащиеся в трех конических колбах, помеченных буквами А, В, С, содержат 10—30 мг фенола (одно и то же количество во всех колбах). В колбу А прибавьте из бюретки или пипеткой 25,0 см³ титрованного примерно 0,1 н. (точный титр указан) раствора KBrO_3 , около 0,5 г KBr и около 15 см³ 2 н. HCl . Закройте колбу, тщательно перемешайте смесь и оставьте ее примерно на 10 мин в затемненном месте. Потом добавьте в колбу около 2 г ио-

дистого калия (квалификации «чистый для анализа») и оттитруйте выделившийся иод титрованным примерно 0,1 н. (точный титр указан) раствором тиосульфата натрия. В конце титрования прибавьте около 1 см³ раствора крахмала и точно определите точку эквивалентности.

Аналогичные определения проведите для содержимого колб В и С.

а. Напишите в ионном виде уравнения химических реакций, происходящих последовательно при титровании.

б. Вычислите содержание (мг) фенола в выданных вам колбах (на основании проведенных измерений определите среднее значение).

в. С помощью уравнений соответствующих реакций объясните, как бы вы определили точный титр раствора KBrO_3 , располагая точно титрованным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Приведите список необходимых реактивов и уравнения нужных реакций, опишите порядок проведения анализа и способ вычисления титра.

538. Одним из существенных параметров, характеризующих чистоту и биологическую пригодность воды, служит содержание в ней растворенного кислорода. Используя имеющуюся в руководствах по аналитической химии информацию по этому вопросу, разработайте методику определения и экспериментально определите сами содержание растворенного кислорода в дождевой и речной водах.

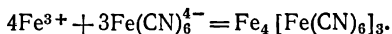
Опишите подробно методику отбора проб и проведения анализа.

539. Образец содержит смесь измельченных до порошкообразного состояния железа, меди и цинка. Разработайте метод разделения этой смеси с выделением каждого из ее компонентов по возможности в чистом виде. Для разделения следует использовать наиболее простые физические и химические способы.

540. В восьми пронумерованных пробирках находятся водные растворы HCl , NaOH , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 и AgNO_3 . Используя индикаторную бумагу и проводя любые реакции между растворами, находящимися в пробирках, установите, какое вещество содержится в каждой из них. Свой ответ подкрепите уравнениями соответствующих химических реакций. Опишите кратко

ход работы; пользоваться другими реагентами для проведения анализа не разрешается.

541. Соль железа (III) при реакции с ферроцианидом калия образует осадок ферроцианида железа (III), известный под названием «берлинская лазурь»:



В сильноразбавленных растворах осадок не образуется, а получается коллоидный раствор (золь) голубого цвета.

В двух пробирках смешаны названные растворы, в первой — 3 см³ 0,005 н. раствора FeCl₃ и 1 см³ 0,005 н. раствора K₄Fe(CN)₆, во второй — 1 см³ 0,065 н. раствора FeCl₃ и 3 см³ 0,005 н. раствора K₄Fe(CN)₆. Из образовавшихся золей пипеткой отобрано по одной капле однородных золей берлинской лазури и нанесено на фильтровальную бумагу. Сравните интенсивность окраски пятен, полученных из взятых золей берлинской лазури.

Учитывая, что целлюлоза, содержащаяся в бумаге, при смачивании водой приобретает отрицательный статический поверхностный заряд, объясните причину различия в окраске полученных пятен.

542. Многие выдающиеся физикохимики были великолепными популяризаторами науки. В своих научно-популярных лекциях они демонстрировали общеизвестные химические явления, убедительно доказывая объективность действия физико-химических законов.

Вам вполне по силам воспроизвести, например, некоторые простые эксперименты Майкла Фарадея, проведенные им при чтении цикла популярных лекций под названием «Химическая история свечи» в 1860 г. Целью опытов, поставленных Фарадеем, было выяснить сущность явлений горения и свечения пламени.

а. Зажгите горелку Бунзена или Теклю и закройте приток воздуха. Понаблюдайте за строением языка пламени и интенсивностью его свечения.

б. Откройте приток воздуха к горелке и проведите те же наблюдения.

в. Теперь зажгите парафиновую свечу и также наблюдайте за строением языка пламени и интенсивностью его свечения.

г. Посмотрите на зажженное преподавателем пламя водорода, обратив внимание на интенсивность его свечения и структуру. Хорошо известно, что светимость пламени придают нагретые твердые частицы. Расположите изученные вами виды пламени в порядке, соответствующем интенсивности их свечения, обратив внимание на разницу в размерах пламени. Распределите их также в соответствии с вероятными температурами сгорания названных веществ и обратите внимание на возникшее противоречие.

д. Возьмите кусочек СаО диаметром 4—5 мм, поместите его на конце железной проволоки (например, в ее петельке) и введите проволоку с веществом в пламя тех видов, которые были рассмотрены в пунктах (а—г). Обратите внимание на интенсивность свечения пламени. Эти опыты можно также провести, используя графитовую петлю или платиновую проволоку.

Опыты, описанные в пункте (г), лучше проводить сразу же после опытов, описанных в пункте (в). На основании опытов дайте ответ на следующие вопросы:

1. Почему пламя, возникающее при сгорании водорода на воздухе, вопреки его высокой температуре «не светит»?

2. Что «светит» в пламени газовой горелки и в пламени свечи?

3. Схематически изобразите исследованные вами виды пламени. Выделите в них те части, которые обладают наиболее интенсивным свечением.

4. Какая среда — окислительная или восстановительная — преобладает в светящей части пламени? Мотивируйте свой ответ.

5. Какой механизм процесса и какая последовательность этапов при сжигании газа и парафина согласуются с вашими наблюдениями?

543. В чистый химический стакан поместите около 20—30 см³ раствора серной кислоты (1 : 4) и спустите в него гранулу металлического цинка. Понаблюдайте в течение нескольких минут за интенсивностью выделения водорода, потом добавьте в стакан несколько капель раствора сульфата меди. Что при этом происходит? Затем прибавьте к раствору около 1 см³ 5%-ного раствора хлорной ртути (отметьте, как при этом изменилась интенсивность выделения водорода).

Обратите внимание, что соли Hg^{2+} очень ядовиты. Соблюдайте все меры предосторожности!

Чтобы понять и лучше выяснить механизм процессов, протекающих с участием солей меди и ртути, используйте следующий опыт.

В два химических стакана емкостью примерно 100 см^3 каждый поместите примерно по 30 см^3 раствора серной кислоты (1 : 4). В один из них погрузите цинковую пластинку, а во второй — кусочек медной проволоки. Через несколько минут наблюдений извлеките металлы, ополосните их водой и высушите фильтровальной бумагой. Затем аккуратно обейте медной проволокой один из концов цинковой пластинки и погрузите соединенные вместе металлы в новую порцию того же раствора серной кислоты. Подробно опишите результаты своих наблюдений.

Далее возьмите пробирку и заполните ее до краев 5%-ным раствором HgCl_2 . Извлеките соединенные вместе металлы из раствора серной кислоты и погрузите цинковую пластинку в раствор соли ртути примерно на 15 с, затем ополосните ее аккуратно водой (обратите внимание на то, чтобы во время извлечения и ополаскивания пластинки не было контакта медной проволоки с раствором соли ртути и не нарушался контакт пластинки с медной проволокой). После этого металлы вновь погрузите в раствор серной кислоты. Понаблюдайте и отметьте, какова будет при этом скорость выделения водорода. В заключение извлеките соединенные между собой пластинку и проволоку, ополосните их. Теперь аналогично покройте слоем ртути медную проволоку и снова погрузите металлы в раствор серной кислоты. Опишите результаты наблюдений.

а. Какова роль медных и ртутных солей в процессе растворения цинка в растворе H_2SO_4 ? На основании полученных результатов опыта попробуйте предложить механизм действия этих солей. Напишите уравнения каждого из происходящих процессов по отдельности и суммарное уравнение процесса в целом.

б. Видите ли вы сходство между действием ртутной соли в указанных опытах и действием металлической ртути в так называемых ртутных электролизерах, которые применяются в промышленности для электролиза соляного раствора (раствора NaCl). На основании ряда напряжений металлов попробуйте объяснить, в чем состоит это сходство.

Используйте следующий ряд напряжений металлов: K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Ni, Sn, Pb, (H₂), Bi, Cu, Ag, Hg, Au.

544. Перманганат калия в кислой среде является сильным окислителем и количественно окисляет оксалат-ион до свободной CO₂. Эта реакция широко используется в аналитической химии.

а. Вам выданы три конические колбы *A*, *B*, *C*, в которых находятся образцы растворов, содержащих только по $(0,2—0,4 \cdot 10^{-3})$ г-экв щавелевокислого калия (все они содержат одинаковое количество оксалата). Заполните бюретку раствором KMnO₄ концентрацией 0,002 моль/дм³, оцените путем расчета количество KMnO₄ (по объему раствора), которое необходимо для титрования каждого из образцов. Затем подкислите первую пробу, добавив 25 см³ 4 н. H₂SO₄. Титрование начните быстрым добавлением объема в 5 см³ раствора KMnO₄. Если наблюдаемые явления вызовут у вас удивление, проверьте первоначальные вычисления и сохраните терпение. Постарайтесь быстро и вместе с тем точно определить точку эквивалентности. Что вы наблюдаете при этом? Напишите все уравнения и проведите необходимые расчеты.

б. Чтобы понять причины наблюдаемых явлений, поставьте следующий стандартный опыт.

1. В коническую колбу объемом 200—250 см³ внесите пипеткой 25,0 см³ раствора щавелевокислого калия концентрацией 0,10 моль/дм³ и 25 см³ 4 н. H₂SO₄. Рядом на белом фоне поставьте колбу, содержащую около 75 см³ дистиллированной воды (стандарт бесцветности). К подготовленному таким образом раствору быстро прибавьте пипеткой 1 см³ KMnO₄ (0,002 моль/дм³). Тщательно перемешайте образовавшуюся смесь. С помощью секундомера измерьте время обесцвечивания раствора.

Когда обесцвечивание будет полным, прибавьте к этому раствору вторую порцию перманганата калия объемом 1 см³ и аналогично измерьте время обесцвечивания раствора. После полного обесцвечивания прибавьте третью порцию раствора перманганата объемом 1 см³ и, как прежде, измерьте время обесцвечивания раствора. Опыт с прибавлением раствора KMnO₄ и измерением времени обесцвечивания раствора оксалата повторите еще два раза. Считайте результатом средние данные, полученные из 2—3 опытов.

Результаты оформите в виде таблицы по указанному ниже образцу:

	Объем добавленного KMnO_4 , см^3			
	1	2	3	4
Время обесцвечивания после добавления 1 см^3 .				
Температура растворов, $^{\circ}\text{C}$				

2. В коническую колбу емкостью 200—250 см^3 поместите 25 см^3 раствора оксалата калия и аналогично тому, как было описано ранее, подкислите его H_2SO_4 . В подготовленный таким образом стандартный раствор добавьте по 1 см^3 раствора сернокислого марганца концентрацией в 0,002 моль/ дм^3 . Тщательно перемешайте раствор и прибавьте 1 см^3 раствора KMnO_4 концентрацией 0,002 моль/ дм^3 . Быстро перемешайте полученную смесь и измерьте время обесцвечивания раствора. Приготовьте раствор оксалата калия (объемом 25,0 см^3), подкисленного 25 см^3 4 н. H_2SO_4 , добавьте после этого 2 см^3 того же раствора сульфата марганца. Аналогично проведенным ранее измерениям оцените время обесцвечивания 1 см^3 раствора KMnO_4 .

Повторите этот опыт еще два раза с различными по объему растворами (3 и 4 см^3) марганцовокислого калия и сульфата марганца. Полученные результаты оформите в виде таблицы:

	Объем добавленного KMnO_4 , см^3			
	1	2	3	4
Время обесцвечивания после добавления 1 см^3 KMnO_4 , с				
Температура растворов, $^{\circ}\text{C}$				

3. В коническую колбу емкостью 200—250 см³ отберите пипеткой 1 см³ раствора КМпО₄ концентрацией 0,002 моль/дм³ и 1 см³ раствора МпSO₄ концентрацией 0,002 моль/дм³. Тщательно перемешайте растворы. Во второй колбе приготовьте 25,0 см³ 4 н. раствора Н₂SO₄. Быстро перемешивая, перенесите содержимое из второй колбы в первую и измерьте скорость обесцвечивания раствора, отметьте также другие наблюдаемые изменения.

4. Повторите опыты, описанные в пункте 1, предварительно подогрев подкисленный раствор оксалата до температуры на 10°C выше температуры растворов, с которыми проводились опыты ранее.

в. Обработайте результаты опытов, отметив следующие моменты:

1. Какой фактор наиболее сильно влияет на скорость реакции КМпО₄ с щавелевокислым калием? Скорость реакции оценивайте по формуле:

$$v = \frac{\text{количество прореагировавшего КМпО}_4}{\text{время протекания реакции}}.$$

Найдите количественное соотношение (и представьте, например, в виде графика) между скоростью реакций и наиболее существенным, по вашему мнению, фактором.

Как называется влияние этого фактора? Кратко изложите ход своих рассуждений.

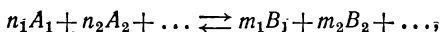
2. Как известно, для протекания реакции прежде всего необходимо, чтобы два иона, которые должны вступить в реакцию, вступили между собой в тесный контакт (столкнулись). Результативное столкновение назовем актом реакции. Стехиометрическое уравнение, как правило, ничего не говорит об этих элементарных актах реакции. Вообще говоря, реакция обычно состоит из ряда элементарных актов (стадий процесса), причем одни из них протекают быстро, другие — медленно. Определение стадий реакции — это определение так называемого механизма реакции. На основании сделанных экспериментов предложите механизм реакции окисления иона С₂О₄²⁻ ионом МпО₄⁻. Оцените, какой из этапов реакции медленный, а какой — быстрый. Изложите кратко ход своих рассуждений.

3. Объясните, как влияет температура на скорость изучаемой реакции. Оцените это влияние количественно.

г. На основании полученных в ходе описанных опытов данных предложите правильный аналитический метод опре-

деления содержания оксалата путем перманганатометрического титрования. Попробуйте кратко описать этот метод и определите на его основе содержание щавелевокислого калия в колбах В и С (результат выразите в граммах $K_2C_2O_4$)

545. Каждая реакция, которую можно описать уравнением



происходит до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. В этом состоянии отношение произведений концентраций всех реагентов, выраженное приведенным ниже уравнением, постоянно:

$$K_c = \frac{[B_1]^{m_1} \cdot [B_2]^{m_2}}{[A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2}} = \text{const.}$$

Константа K_c , называемая концентрационной константой равновесия, зависит только от температуры. Если какой-либо из реагентов составляет отдельную твердую фазу, его «концентрация» не фигурирует в выражении константы K_c и условно может быть заменена единицей. Изложенные представления в упрощенной форме могут быть применены полуколичественно к растворам слабых электролитов и для описания состояний равновесия в растворах малорастворимых солей.

На основании сказанного исследуйте количественно явления осаждения и растворения малорастворимых солей или гидроксидов на примерах соединений Cu^{2+} .

1. К 0,5 М раствору $CuSO_4$ объемом примерно 1 см³ добавляйте по каплям 5 М раствор аммиака, непрерывно встряхивая при этом содержимое пробирки. После прибавления каждой порции раствора запишите результаты последовательно наблюдаемых явлений.

2. Проведите аналогичный эксперимент, используя для осаждения 1 М раствор $NaOH$.

3. Смешайте 1 см³ 0,5 М раствора $CuSO_4$ и 1 см³ 1 М раствора $NaOH$, слейте осторожно жидкость, которая находится над осадком, и промойте осадок водой. Промытый осадок обработайте 3 см³ 2 М раствора NH_4NO_3 , добавьте к нему по каплям 1 М раствор $NaOH$, а затем также по каплям 2 М раствор H_2SO_4 . Опишите результаты своих наблюдений.

4. На 0,5 М раствор $CuSO_4$ объемом примерно 1 см³ подействуйте 1 см³ 0,5 М раствора Na_2S , осторожно слейте

с осадка жидкость, промойте осадок водой и проверьте, растворяется ли он в растворе аммиака.

5. Повторите эксперимент, описанный в пункте 4, осаждавая осадок 0,5 М раствором $K_4Fe(CN)_6$. Дополнительно исследуйте, растворяется ли осажденный этим реактивом осадок в 2 М растворе H_2SO_4 .

а. Напишите уравнения всех состояний равновесия, наблюдаемых в исследуемых системах. Напишите выражения констант этих равновесий, исключив концентрацию воды как реагента и учитывая вышеуказанное выражение.

Равновесие «осадок труднорастворимой соли \rightleftharpoons ионы в растворе» записывается условно в виде

$$ПР = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n,$$

и константу этого равновесия называют произведением растворимости (ПР).

Равновесное образование комплекса «комплекс=ион металла M^{n+} + комплексообразующий реагент L» записывается в форме

$$K = \frac{[M^{n+}][L]^m}{[ML_m]^{n+}},$$

и константу такого равновесия называют константой нестойкости комплекса K .

б. Используя полученную информацию, качественно опишите механизм явлений, наблюдаемых в опытах 1—3.

в. Что можно сказать о произведениях растворимости осадков, полученных в опытах 4—5? Что можно сказать о силе железистосинеродистой кислоты(II). Мотивируйте свои рассуждения и проведите их в полуколичественной форме.

Значения основных параметров даны при температуре 20°C:

Произведения растворимости: $ПР_{Cu(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-9}$; $-\lg ПР = 18,3$; $ПР_{CuS} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $-\lg ПР = 37,5$.

Константа нестойкости комплексов тетрааммиомагния(II): $K = 2,14 \cdot 10^{-13}$; $-\lg K = 12,67$.

Константа диссоциации NH_4OH (или, что правильнее, константа основности NH_3): $K_b = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $-\lg K = 4,20$.

Чтобы произвести полуколичественные рассуждения, постройте следующие графики:

1) на оси y отложите величины $\lg [Cu^{2+}]$, а на оси x — величины $\lg [NH_3]$ для раствора, в котором концентрация комплекса равняется 1 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³,

2) на оси y отложите величины $\lg [\text{Cu}^{2+}]$, а на оси x — величины pH насыщенного раствора относительно $\text{Cu}(\text{OH})_2$,

3) на оси y отложите величины $\lg [\text{NH}_3]$, а на оси x — величины pH раствора, в котором концентрация иона NH_4^+ равняется 1 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³.

Проанализировав полученные графики, ответьте на вопросы.

1. Мы постепенно подщелачиваем раствор CuSO_4 . При каких значениях pH начнется осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из 0,1 М и 1 М растворов сульфата меди?

2. Какова будет концентрация NH_3 в 1 М растворе NH_4NO_3 , если pH этого раствора определяется буферной смесью и равно 7?

3. В третьем опыте вы действовали на влажный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 2 М раствором NH_4NO_3 . Предположите, что ориентировочная концентрация NH_4^+ равнялась 1 моль/дм³. Учтите, что сильная синяя окраска во время подщелачивания образца, которая была сигналом растворения $\text{Cu}(\text{OH})_2$, появлялась тогда, когда концентрация комплекса тетраамминомеди(II) становилась равной 1 моль/дм³.

На основании графиков оцените, при какой величине pH наступило растворение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Докажите правильность своей оценки.

4. Выясните, по возможности количественно, почему CuS не растворяется в водном растворе NH_3 ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$).

5. Если вы хорошо поняли процессы осаждения и растворения осадков, объясните следующий мнимый парадокс:

Произведения растворимости при 20°C сравниваются
 $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$; $\text{PP}_{\text{MnS}} = 1,4 \cdot 10^{-15}$.

MnS растворим меньше, чем AgCl , однако MnS легко растворяется в HNO_3 , а AgCl в ней совсем нерастворим.

Объясните причины этого явления.

II РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

1. Барий обладает более выраженными металлическими свойствами, чем кальций, так как расположен в 6-ом периоде периодической системы элементов. Валентные электроны у бария находятся дальше от ядра, чем у кальция. Энергия отрыва валентных электронов у атома бария при образовании иона меньше, чем у кальция. Гидроксид бария должен обладать более основным характером, чем гидроксид кальция. Связь иона бария с кислородом менее прочна, чем связь водорода с кислородом; диссоциация гидроксида будет происходить легко, с отщеплением гидроксид-ионов.

2. Как следует из правила смещения (правила Содди—Фаянса), элемент, образовавшийся при излучении четырех альфа- и двух бета-частиц, будет иметь заряд на $4 \cdot 2 + (-1) \cdot 2 = 6$ единиц меньше, чем торий, следовательно, его атомный номер будет равен $90 - 6 = 84$. Этот элемент находится в VI группе элементов.

4. в. Грамм-атом (моль атомов) любого элемента содержит одно и то же число атомов, равное числу Авогадро $N = 6,02 \cdot 10^{23}$.

г. Природный хлор, как и большинство элементов, представляет собой смесь изотопов. Атомная масса такой смеси изотопов равна 35,457, т. е. моль атомов ($6,02 \cdot 10^{23}$) будет весить 35,457 г; отсюда следует, что масса одного атома хлора равна $5,89 \cdot 10^{-23}$ г.

6. а Ca, Sr, Ba.

б. II группа периодической системы.

в. Наиболее известное соединение — CaCO_3 .

г. ^{20}Ca : $K^2L^8M^8N^2$

^{38}Sr : $K^2L^8M^{18}N^8O^2$

^{50}Ba : $K^2L^8M^{18}N^{18}O^8P^2$

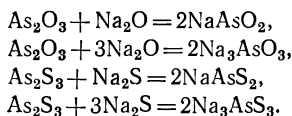
7. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и т. д.

Точные значения атомных масс приведены в справочниках, например: ^{12}C —12,00388; ^{13}C —13,00756 и т. д. Молекулярная масса молекулы CO_2 равна сумме атомных масс входящих в ее состав атомов.

8. в. PbO обладает амфотерными свойствами, у PbO_2 более сильно, чем у PbO , выражены кислотные свойства (с возрастанием степени окисления кислотные свойства увеличиваются). Оксиды элементов IV группы CO и SiO принадлежат к числу несолеобразующих, а CO_2 и SiO_2 являются ангидридами слабых кислот. Оксиды элементов, расположенных в периодической системе ниже, обладают амфотерными свойствами, которые с возрастанием атомного номера элемента переходят в более выраженные основные.

г. As_2O_3 обладает более выраженными кислотными свойствами. As принадлежит к той же группе, что и Sb , но последняя расположена в более старшем периоде и поэтому кислотные свойства ее оксида выражены слабее.

д. As_2S_3 и Na_2S реагируют между собой, образуя соли мета- и орто-тиомышьяковых кислот аналогично тому, как при реакции As_2O_3 с Na_2O образуются соли мета- и орто-мышьяковых кислот:



11. а. Сульфат натрия, глауберова соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется в красильном производстве, при изготовлении стекла и в медицине.

б. Сульфат магния, горькая соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется для пропитки в красильном производстве, в фармацевтике и медицине.

в. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ применяется главным образом как удобрение.

г. Сульфат цинка, цинковый купорос, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (образует также одно- и шестиводный гидраты) используется в производстве литопона, как консервирующее вещество для пропитки древесины, тканей, кожи.

д. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ находит применение в бумажном, красильном и кожевенном производствах.

е. Сульфат калия-алюминия, алюмокалиевые квасцы, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ используется в кожевенном и красильном производствах, а также в полиграфической промышленности.

ж. Сульфат меди, медный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ применяется в производстве неорганических пигментов для

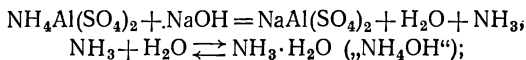
красок, при крашении тканей, для борьбы с сельскохозяйственными вредителями (в смесях).

з. Сульфат кальция, гипс, алебастр, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ используется в строительстве для изготовления лепных украшений, в хирургии. Безводная соль используется в производстве серной кислоты и цемента.

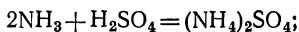
12. а) $2\text{MnO}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{CaOCl}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$,
 $\text{CaOCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$;
д) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ = 3\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = 3\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$;
е) $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$;
ж) $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

13. Из алюмоаммонийных квасцов можно получить следующие соединения:

а) газообразный аммиак и аммиачную воду

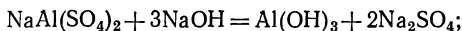


б. сульфат аммония

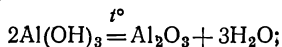


в) алюмо-натриевые квасцы [см. уравнение (а)];

г) гидроксид алюминия — с использованием ранее полученного аммиака [см. уравнение (а)] или с помощью реакции



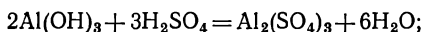
д) оксид алюминия — после отделения и прокаливания гидроокиси



е) алюминат натрия — путем взаимодействия гидроксида с едким натром



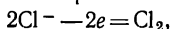
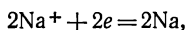
ж) сульфат алюминия — растворением гидроксида алюминия в серной кислоте



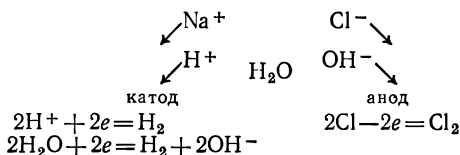
з) сульфат натрия — из раствора после осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Молекулярная масса $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ равна 453. Указанные в условиях задачи 75 г составляют $\frac{75}{453} \approx \frac{1}{6}$ моля. Исходя из этого количества, по уравнениям, приведенным выше, нетрудно вычислить, какие количества веществ можно приготовить, используя взятую соль полностью или частично. Аналогично можно рассчитать количества NaOH и H_2SO_4 .

15. а. Электролизом расплавленного хлорида натрия получают натрий (на катоде) и хлор (на аноде):

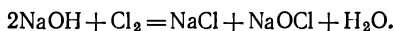


б. Продуктами электролиза водного раствора хлорида натрия, если проводить его с использованием полупроницаемой перегородки (диафрагмы), являются водород, хлор и гидроксид натрия



В растворе остаются ионы Na^+ и OH^- , при упаривании этого раствора получают NaOH .

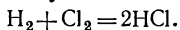
в. Если проводить электролиз охлажденного раствора NaCl без использования полупроницаемой диафрагмы, равномерно перемешивая раствор, то в растворе образуется гипохлорид натрия



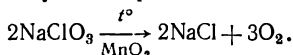
После отделения электролитического щелока и нагревания раствора получают хлорат натрия



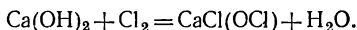
г. Водород и хлор при сжигании в специальной горелке образуют хлористый водород, растворением которого в воде получают соляную кислоту



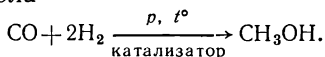
д. Кислород получают разложением хлората натрия



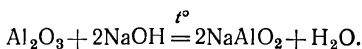
е. Белильная известь получается при действии хлора на гашеную известь



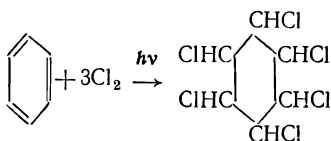
ж. Водород можно использовать для получения синтетического метанола



з. Взаимодействием раствора едкого натра с солями алюминия, его оксидом, гидроксидом или металлическим алюминием можно получить алюминат натрия



и. Гексахлорциклогексан получается в результате каталитического (или на свету) присоединения хлора к бензолу



16. Термической диссоциации подвергаются соли неустойчивых (или летучих) кислот и соли аммония. Однако только газообразные продукты разложения получаются из солей аммония, которые разлагаются без твердого остатка, причем кислотная составляющая соли дает дополнительное количество газообразных продуктов. Такими солями могли быть

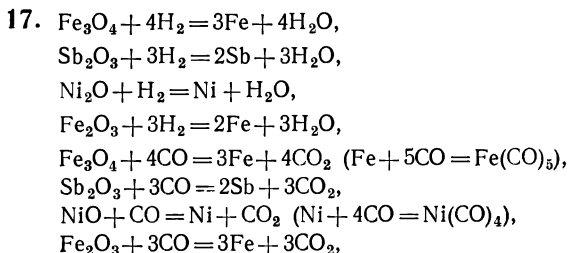
NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4F , NH_4Br и др.

Из уравнений термической диссоциации этих солей

- 1) $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$,
- 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,
- 3) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$

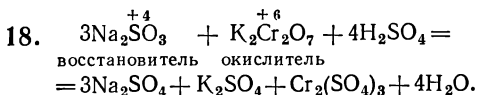
следует, что только соли (3) и (4) при разложении дают 3 моля газообразных продуктов на 1 моль взятой соли. Из сопоставления молекулярных масс этих солей с указанной в условии задачи вытекает, что неизвестной солью может быть NH_4HCO_3 . Поведение этого соединения в указанных реакциях описывается уравнениями:

- а) $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ (в растворе),
 б) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,
 в) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$; $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$,
 г) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
 $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$.

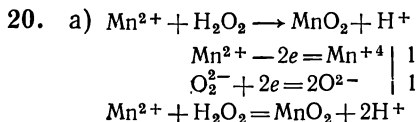


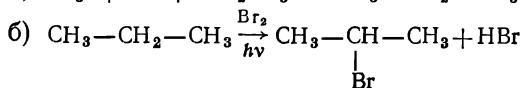
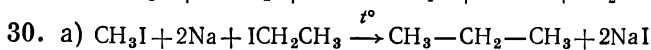
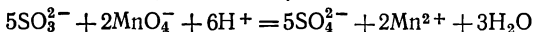
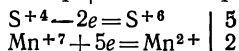
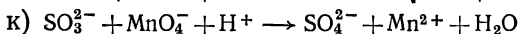
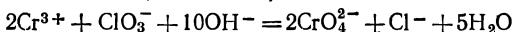
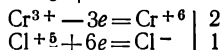
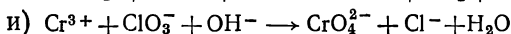
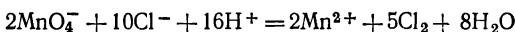
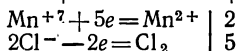
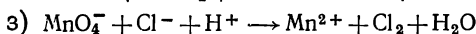
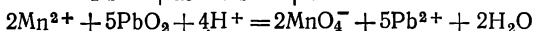
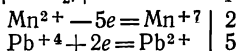
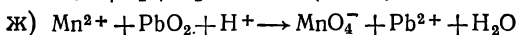
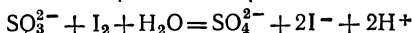
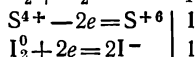
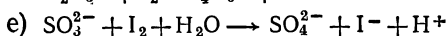
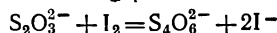
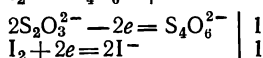
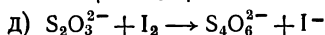
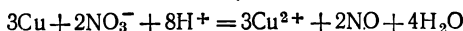
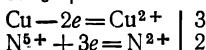
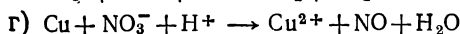
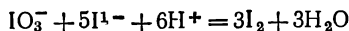
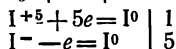
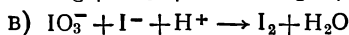
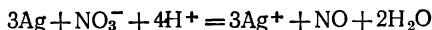
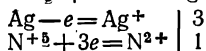
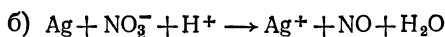
(Многие переходные металлы образуют с окисью углерода карбонилы металлов. — *Ред.*)

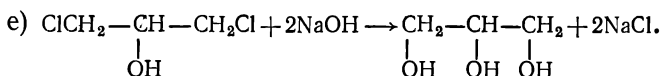
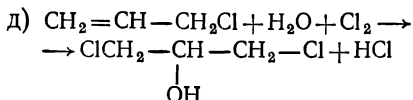
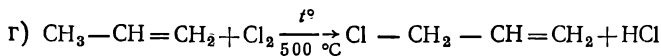
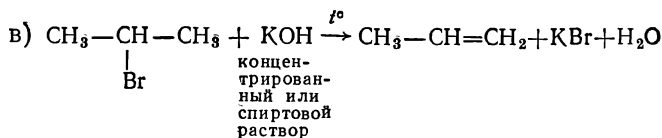
Водород и окись углерода являются восстановителями и в ходе окислительно-восстановительного процесса окисляются до воды и двуокиси углерода.



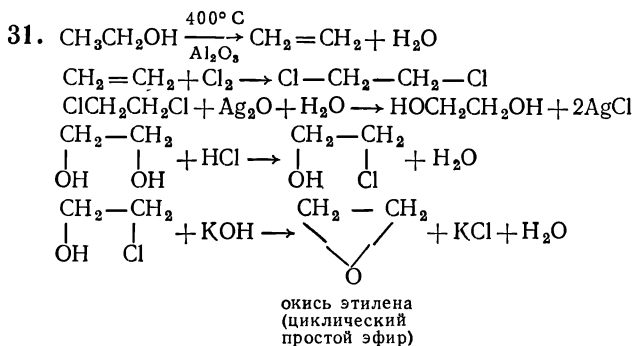
Сера окисляется, изменяя степень окисления от +4 до +6, а хром восстанавливается, изменяя степень окисления от +6 до +3.



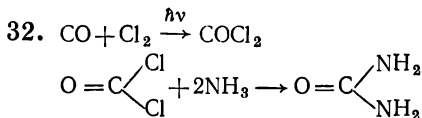




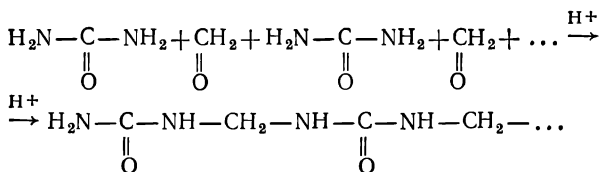
(В реакции (б) одновременно получается также $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, а в реакции (д) — $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$ гидролиз которого опять же приводит к глицерину.— *Ред.*)



(Окись этилена можно получить и непосредственно при окислении этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора.— *Ред.*)



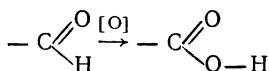
При реакции поликонденсации мочевины с альдегидами в результате участия амидных групп образуются новые связи. В присутствии кислот реакция протекает по схеме:



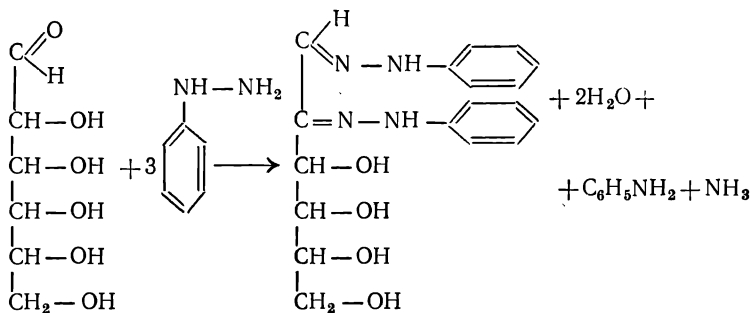
Мочевино-формальдегидные смолы относятся к числу термореактивных высокомолекулярных соединений. Их можно распознать, внеся пробу этой пластмассы в пламя: она плохо горит и при выведении из зоны пламени гаснет, не плавясь. При горении мочевино-формальдегидных смол выделяются газы с резким запахом (формальдегид); с помощью индикаторной бумаги можно обнаружить присутствие аммиака в этих газах.

33. Глюкоза содержит альдегидную группу, которую можно обнаружить с помощью реагента Фелинга или реакции с фенилгидразином.

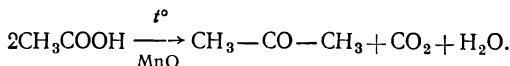
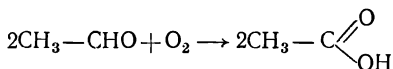
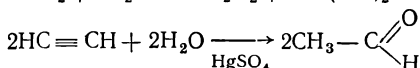
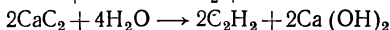
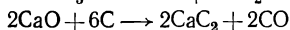
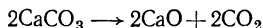
а. Реагент Фелинга представляет собой смесь растворов CuSO_4 и виннокислого калия-натрия (сегнетовой соли). Растворы веществ, содержащих альдегидную группу, при нагревании с реагентом Фелинга выделяют осадок Cu_2O апельсиново-оранжевого цвета. При этом ионы меди в степени окисления $+2$ восстанавливаются до ионов в степени окисления $+1$, а альдегидная группа окисляется до карбоксильной:



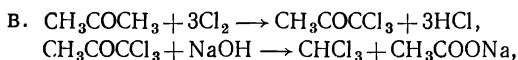
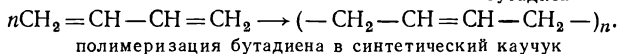
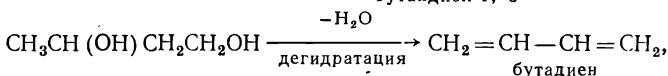
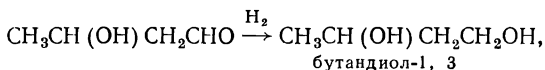
б. Фенилгидразин образует с глюкозой озазон, который выпадает в виде желтого осадка



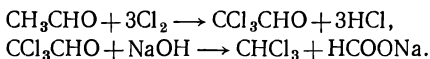
35. а. Получение ацетона:



б. Исходя из ацетилен, полученного вышеуказанным способом, можно по реакции Кучерова синтезировать уксусный альдегид и восстановить продукт его конденсации. При этом 2 моля CH_3CHO при действии щелочи дают 1 моль $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$:

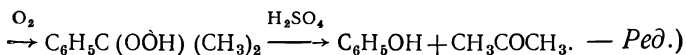
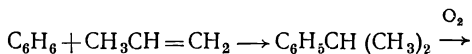


или

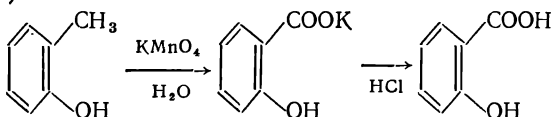


Таким образом, из 2 молей CaCO_3 , 5 молей H_2O и 6 молей угля можно получить 1 моль ацетона.

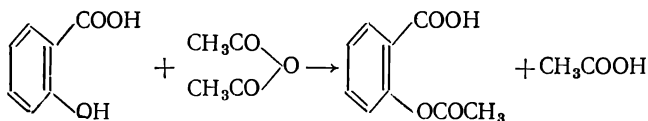
(Наиболее важным современным промышленным методом получения ацетона является так называемый кумольный процесс, также основанный на использовании пропиленá:



36. а. *o*-Крезол окисляется перманганатом калия (в нейтральном растворе) с образованием салициловой кислоты (ее соли)



Выделенная из соли салициловая кислота при реакции с уксусным ангидридом дает ацетилсалициловую кислоту

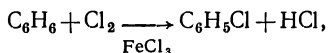


Конечным продуктом является ацетилсалициловая кислота, или аспирин.

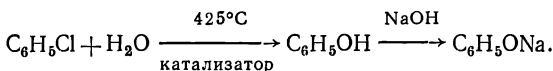
б. В результате тримеризации ацетилена получают

$$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6,$$

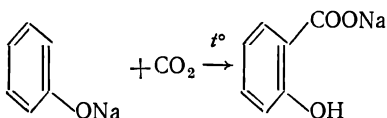
бензол который хлорируют



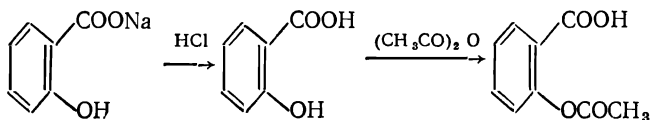
хлорбензол превращают в фенол, а затем в фенолят натрия



В дальнейшем фенолят натрия вводят в реакцию с двуокисью углерода при повышенной температуре, в результате чего получают салицилат натрия

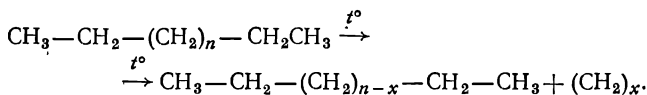


Из полученной соли выделяют кислоту, которую этерифицируют уксусным ангидридом также с образованием аспирина

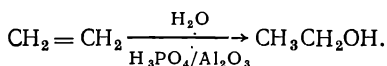


37. Нефть, а также высококипящие продукты перегонки сырой нефти в условиях повышенных температур подвергаются процессу крекинга. В результате этого процесса происходит расщепление молекул с большой молекулярной массой на более мелкие молекулы, входящие в состав бензинов, и газообразные продукты (газы крекинга нефти). Наряду с этим в указанных условиях протекают также и другие реакции (полимеризация, циклизация, дегидрирование и др.).

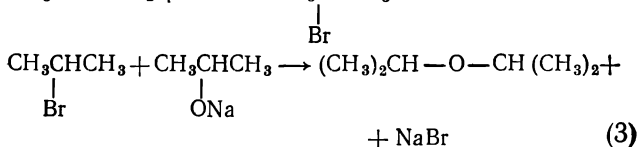
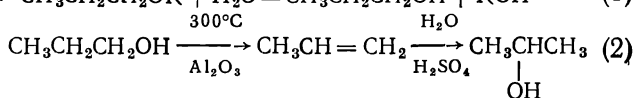
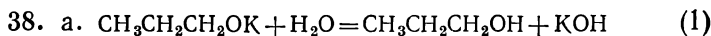
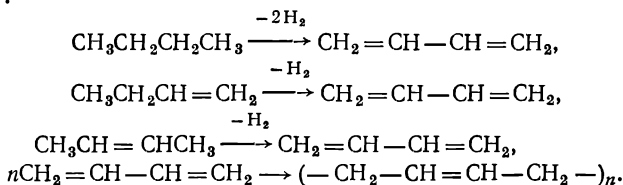
Схематически процесс крекинга может быть описан уравнением



а. Газы, образующиеся при крекинге нефти, наряду с другими непредельными соединениями содержат значительное количество этилена, из которого в результате каталитической гидратации можно получить этиловый спирт

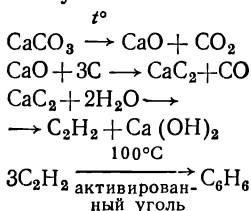


в. В результате дегидрирования бутана и бутиленов, содержащихся в газах крекинга нефти, образуется бутадиен. Полимеризация бутадиена ведет к искусственному каучуку:

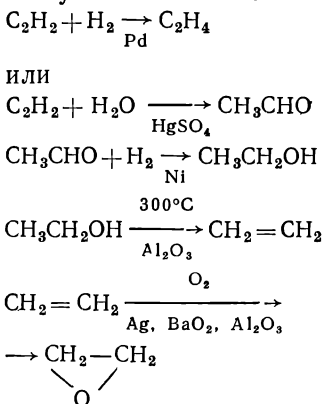


б. Из пропилена путем гидратации получают изопропиловый спирт и далее по реакции (2) — простой эфир.

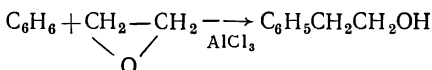
39. Получение бензола



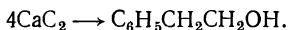
Получение окиси этилена



Получение β-фенилэтилового спирта:



Из уравнений реакций следует, что для получения 1 моля фенилэтилового спирта необходимо 4 моля ацетилена и, следовательно, 4 моля карбида кальция. Если принять выход равным 100%, то по уравнению



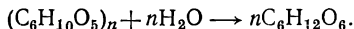
256 г CaC_2 ($M=64$) дают 122 г $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$,
 x кг CaC_2 — 50 кг $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$.

Отсюда следует, что на получение 50 кг фенилэтилового спирта необходимо

$$x = \frac{256 \cdot 50}{122} = 104,92 \text{ кг } \text{CaC}_2.$$

40. а. Получение целлюлозы из древесины. Целлюлозу можно получить из древесины, обрабатывая измельченную древесину (для удаления ненужных примесей) щелочами или раствором кислого сернистокислого кальция при температуре 120—160°C.

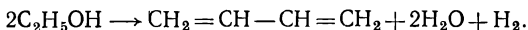
б. Получение глюкозы из целлюлозы. При нагревании с минеральными кислотами целлюлоза подвергается гидролизу с образованием D-глюкозы



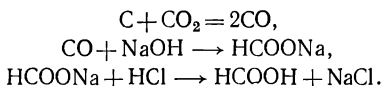
в. Брожение глюкозы с образованием этилового спирта. Под действием дрожжей, которые содержат фермент (биокатализатор) *зимазу*, глюкоза, входящая в состав бродильной массы (сусла), подвергается в водном растворе ферментативному брожению



г. Получение бутадиена (дивинила). При пропускании паров этилового спирта над дегидрирующими и дегидратирующими катализаторами Лебедева можно получить бутадиен

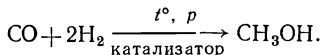


41. При пропускании CO_2 над раскаленным коксом получается CO , которым при нагревании действуют на едкий натр:

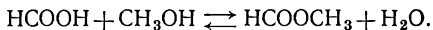


Полученный формиат натрия разлагают соляной кислотой, перегонкой выделяя муравьиную кислоту.

Если над раскаленным коксом пропускать пары воды, то образуется водяной газ, из которого после обогащения смеси водородом получают метанол

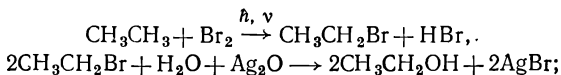
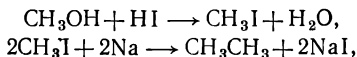


При взаимодействии муравьиной кислоты с метиловым спиртом образуется метилформиат

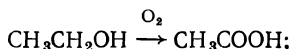


Этилацетат можно получить по следующей схеме:

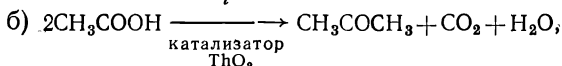
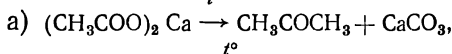
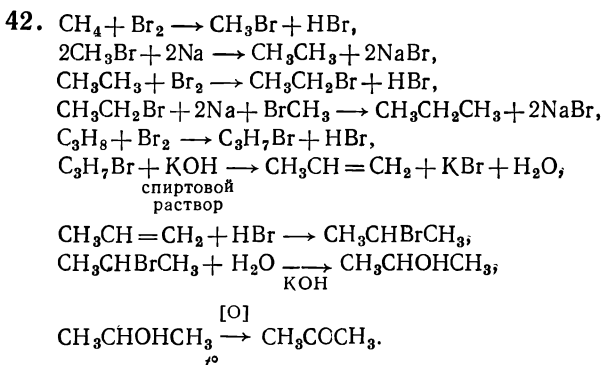
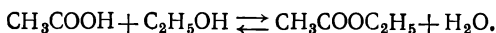
а) предварительно подействовать на метиловый спирт бромистым водородом или иодистым водородом



б) часть полученного этанола окислить до уксусной кислоты

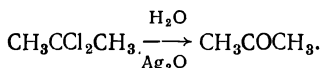


в) из уксусной кислоты и этанола этерификацией получить этилацетат

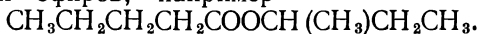


в) окисление изопропилового спирта по приведенной выше схеме, сухая перегонка древесины,

г) гидролиз соответствующих диалогенпроизводных пропана



43. Существует 4 кислоты состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ и 4 спирта состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, которые могут образовать между собой 16 сложных эфиров, например



44. 18,14 л воздуха.

45. $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}=102, M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}=342, M_{\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}}=948.$ Согласно уравнениям реакций, 1 моль Al_2O_3 получается из 1 моля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или 1 моля квасцов. Пусть было взято

x г смеси, в них содержится $0,35x$ г первого вещества и $0,60x$ г второго. В соответствии с мольными количествами взятых и образующегося веществ

$$0,35x \cdot \frac{102}{342} + 0,60x \cdot \frac{102}{948} = 0,7,$$

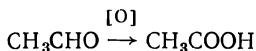
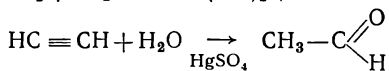
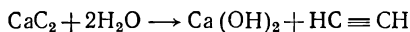
откуда находим x .

Такой способ решения может использоваться в тех случаях, когда процентный состав смеси известен.

47. Производство водяного газа в сутки составляет $V=1,8 \cdot 1\,000\,000=1\,800\,000$ м³. Как следует из основных уравнений процесса, из 1 моля метана получается 4 моля конверсионного газа (1 моль CO + 3 моля H₂), а в состав водяного газа CO и H₂ входят в объемном отношении 1 : 1. Отсюда следует, что для получения 44,8 м³ водяного газа необходимо взять 89,6 м³ конверсионного газа, который образуется из 22,4 м³ метана. В соответствии с этими данными для конверсии требуется взять $0,5 \cdot 1\,800\,000 = 900\,000$ м³ метана. Конверсия этого количества метана дает $4 \cdot 900\,000 = 3\,600\,000$ м³ конверсионного газа. После смешения этих количеств водяного и конверсионного газов будет получено $3\,600\,000 + 1\,800\,000 = 5\,400\,000$ м³ синтез-газа.

Дневная продукция синтина составит $5\,400\,000 \cdot 0,150 = 810\,000$ кг = 810 т.

48. Основные этапы производства включают следующие реакции:

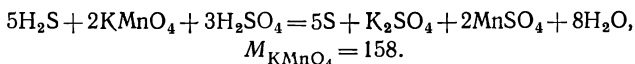


Из приведенных уравнений реакций следует, что из 1 моля CaC₂ (64,1 г) можно получить 1 моль уксусной кислоты (60 г). Далее на основании пропорции $64,1 : 60 = x : 1$ получаем $x = \frac{64,1}{60} = 1,069$, т. е. для производства 1 т уксусной кислоты нужно взять 1,069 т CaC₂. Поскольку содержание CaC₂ в техническом препарате составляет 87%, требуемое количество последнего определяется из соотношения:

$$1,069 : x = 87 : 100,$$

откуда $x = 1,23$ т.

49. Окислительно-восстановительная реакция происходит в соответствии с уравнением



Количество восстановленного KMnO_4 в молях составляет

$$\frac{m}{M} = \frac{0,316 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,002 \text{ моля}.$$

Количество окисленного H_2S :

$$m_1 = \frac{5 \text{ молей} \cdot 0,002 \text{ моля}}{2 \text{ моля}} = 0,005 \text{ моля}.$$

Объем окисленного H_2S в условиях опыта рассчитываем по уравнению

$$V_0 = \frac{nRT}{p},$$

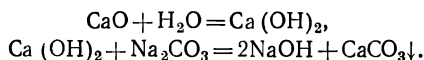
$$V_0 = \frac{0,005 \text{ моля} \cdot 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 290 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 0,11889 \text{ л}.$$

Процентное содержание H_2S в воздухе:

$$x = \frac{119 \text{ мл} \cdot 100}{110 \cdot 10^3 \text{ мл}} = 0,108\% \approx 0,11\%.$$

На 1 л воздуха приходится 1,1 мл сероводорода, т. е. его концентрация более чем в 100 раз превышает допустимую норму.

50. Получение щелочи:



Выщелачивание: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Гидролиз: $2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

Кальцинация: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Количество чистого $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащегося в минерале, составляет 65%. На 1 т Al_2O_3 приходится

$$\frac{156 \text{ т} \cdot 100 \text{ т}}{102 \text{ т}} = 1,53 \text{ т } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O},$$

расход сырья на 1 т Al_2O_3 равен

$$x = \frac{1,53 \cdot 100}{65} = 2,353 \text{ т}.$$

Общее количество молей атомов С в СО и СО₂ равно 2,25, что соответствует 27 г углерода.

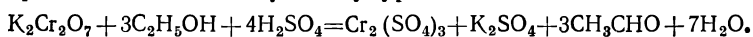
Количество углерода, израсходованного на производство 1 т алюминия, равно

$$x = \frac{27 \text{ т} \cdot 1 \text{ т}}{54 \text{ т}} = 0,5 \text{ т}.$$

Количество анодной массы, израсходованной на получение 1 т алюминия, составляет

$$x = \frac{0,5 \text{ т} \cdot 100}{80} = 0,625 \text{ т}.$$

51. При взаимодействии дихромата калия с этиловым спиртом в присутствии 40%-ной серной кислоты реакция происходила по следующему уравнению:



Из полученного раствора были выкристаллизованы хромово-калиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M=499$).

При этом было получено

$$n = \frac{42 \cdot 100}{84,17 \cdot 499} = 0,1 \text{ моля квасцов}.$$

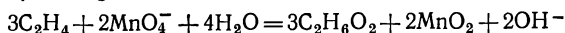
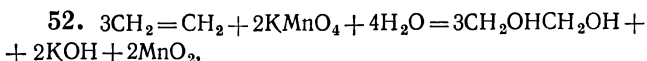
Для получения этого количества квасцов необходимо израсходовать 0,05 моля дихромата, 0,15 моля спирта, 0,20 моля серной кислоты.

Следовательно, для проведения реакции потребовалось

$$m_1 = 0,05 \cdot 294 = 14,7 \text{ дихромата калия,}$$

$$m_2 = \frac{0,15 \cdot 46}{0,96} = 72 \text{ г } 96\% \text{-ного этилового спирта,}$$

$$m_3 = \frac{0,2 \cdot 98}{0,40} = 49 \text{ г } 40\% \text{-ной серной кислоты.}$$



(уравнения составлены с учетом степеней окисления). Основным продуктом реакций является этиленгликоль, имеющий формулу $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Согласно условию задачи, масса полученной MnO_2 $m=1,74$ г, что соответствует 0,02 моля MnO_2 , при этом

должно образоваться 0,03 моля $C_2H_6O_2$, что составляет $0,03 \cdot 62 = 1,86$ г. Для образования такого количества гликоля должно прореагировать 0,03 моля, или $0,03 \cdot 22,4 = 0,672$ л этилена C_2H_4 (условия нормальные).

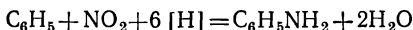
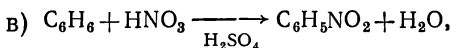
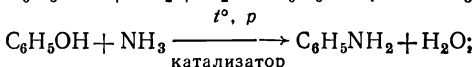
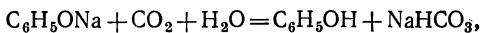
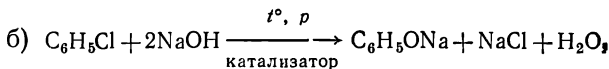
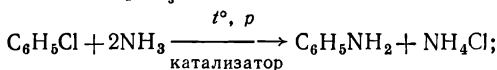
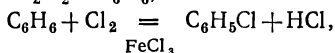
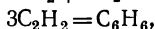
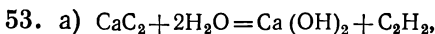
При условиях, указанных в задаче, объем этилена

$$V_1 = \frac{V_0 T_1}{T_0} = \frac{0,672 \text{ л} \cdot 291 \text{ К}}{273 \text{ К}} = 0,692 \text{ л} = 692 \text{ мл.}$$

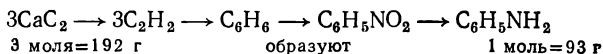
Согласно условию задачи, в 500 мл раствора $KMnO_4$ содержалось 0,02 моля растворенной соли. Следовательно, в 1 л раствора содержится

$$x = \frac{2 \cdot 0,02 \text{ моля}}{3} = 0,013 \text{ г-экв } KMnO_4.$$

Концентрация раствора $KMnO_4$ (для проведенной реакции. — *Ред.*) равна 0,013 н.



Вычисления:



Из 192 кг CaC_2 при выходе 100% образуется 93 кг анилина, следовательно, при выходе 60% должно быть получено

$$x_1 = 93 \text{ кг} \cdot \frac{60\%}{100\%} = 53,8 \text{ кг анилина.}$$

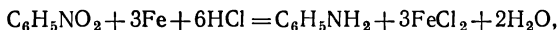
Если содержание CaC_2 в исходном техническом препарате составляет 95 %, то должно быть получено

$$x_2 = 53,8 \cdot \frac{95\%}{100\%} = 51,11 \text{ кг анилина.}$$

Таким образом, для получения 1 т анилина потребуется

$$x_3 = \frac{192 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ кг}}{51,11 \text{ кг}} = 3,757 \text{ т } \text{CaC}_2 (95\%).$$

Количество железа рассчитывается в соответствии с уравнением



1 моль железа ($A=56$) дает 2 г водорода, а по уравнению, приведенному выше,

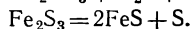
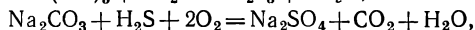
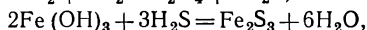
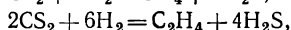
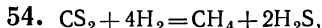
168 кг железа — 219 кг HCl — 93 кг анилина,

y железа — z_1 HCl — 1000 кг анилина,

$$y = \frac{168 \cdot 1000}{93} = 1806,5 \text{ кг железа, } z_1 = \frac{219 \cdot 1000}{93} = 2355 \text{ кг } \text{HCl}.$$

Для проведения реакции необходимо 1806,5 кг железа и

$$z_2 = \frac{2355 \cdot 100}{22} = 10\,706 \text{ кг } 22\% \text{-ной соляной кислоты.}$$



В результате реакции образовалось x молей CO_2 ,

$$x = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,3 \text{ моля } \text{CO}_2,$$

y молей Fe_2S_3 ,

$$y = \frac{62,4}{208} = 0,3 \text{ моля } \text{Fe}_2\text{S}_3 \text{ (или 0,6 моля } \text{FeS} \text{ и 0,3 моля } \text{S}).$$

Расчет прореагировавшего CS_2 :

1 моль Fe_2S_3 соответствует 3 молям H_2S и $3/2$ моля CS_2 , поэтому

$$0,3 \text{ моля } \text{Fe}_2\text{S}_3 - 0,3 \cdot 1,5 = 0,45 \text{ моля } \text{CS}_2 \text{ и}$$

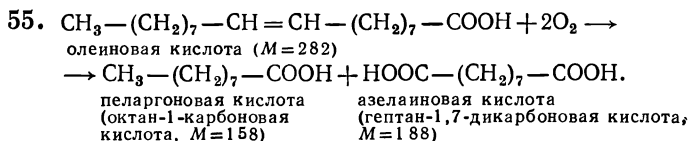
$$1 \text{ моль } \text{CO}_2 - 1 \text{ моль } \text{H}_2\text{S} \text{ или } 0,5 \text{ моля } \text{CS}_2,$$

следовательно, 0,3 моля CO_2 соответствуют $0,3 \cdot 0,5 = 0,15$ моля CS_2 . Общее количество CS_2 равно $0,45 + 0,15 = 0,6$ моля, что составляет $0,6 \cdot 76 = 45,8$ г.

Содержание CS_2 в газе:

$$z = \frac{45,6 \text{ г}}{50 \text{ м}^3} = 0,912 \text{ г/м}^3.$$

Объем газа равен 0,269 л.



Согласно уравнению реакции,

из 282 г олеиновой кислоты получается 158 г пеларгоновой кислоты,

из 80 г олеиновой кислоты — x_1 г пеларгоновой кислоты,

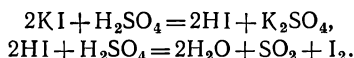
$$x_1 = \frac{80 \cdot 158}{282} = 44,8 \text{ г};$$

из 282 г олеиновой кислоты получается 188 г азелаиновой кислоты,

из 80 г олеиновой кислоты — x_2 г азелаиновой кислоты,

$$x_2 = \frac{80 \cdot 188}{282} = 53,3 \text{ г}.$$

56. При действии концентрированной H_2SO_4 на KI происходят следующие реакции:



В соответствии с первой реакцией

1 моль KI дает 1 моль, или 22 400 мл, HI ,

x молей KI — 150 мл HI .

$$x = \frac{150}{22\,400} \text{ моль KI}.$$

В соответствии со второй реакцией

2 моля KI образуют 1 моль, или 22 400 мл, SO_2 ,

y молей KI — 400 мл SO_2 ,

$$y = \frac{2 \cdot 400}{22\,400} = 0,0424 \text{ моля KI}.$$

Поскольку 2 моля KI выделяют 1 моль I_2 , то

$$\frac{2 \cdot 400}{22\,400} \text{ соответствует } 0,0179 \text{ моля иода}.$$

Общее количество израсходованного KI составляет

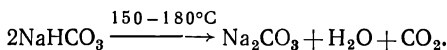
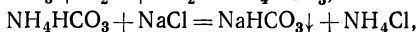
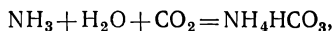
$$\frac{150}{22\,400} + \frac{800}{22\,400} = 0,0424 \text{ моля.}$$

Количество затраченной 70%-ной серной кислоты равно 3 г.

0,0424 моля KI соответствует 7,04 г KI,

0,0179 моля I_2 — 4,55 г I_2 .

57. Процесс производства соды по методу Сольве в упрощенном виде можно записать следующими уравнениями:



Процесс регенерации аммиака из маточных растворов кристаллизации с помощью CaO можно представить уравнением



Из уравнений приведенных реакций следует:

а) на 1 моль полученной соды затрачивается 2 моля хлористого аммония;

б) 1 моль CaO необходим для регенерации аммиака из 2 молей NH_4Cl , что в количественном отношении выражается следующим образом: при производстве 10 г (1 моль) Na_2CO_3 56 г CaO (1 моль) реагируют со 107 г NH_4Cl (2 моля).

При производстве

106 г Na_2CO_3 образуется 107 г NH_4Cl ,

12 т Na_2CO_3 — x т NH_4Cl ,

$$x = \frac{107 \cdot 12}{106} = 12,11 \text{ т } NH_4Cl.$$

Для регенерации аммиака из 12,11 т NH_4Cl теоретически необходимо

$$y = \frac{56 \cdot 12,11}{107} = 6,34 \text{ т CaO.}$$

Если негашеная известь содержит 96% CaO, то ее понадобится

$$z = \frac{6,34 \text{ т} \cdot 100\%}{96\%} = 6,6 \text{ т.}$$

Поскольку для производства необходим 2%-ный избыток негашеной извести, то реально ее потребуются на

$$\frac{6,6 \cdot 2 \%}{100\%} = 0,132 \text{ т}$$

больше, т. е. всего для регенерации аммиака из 12,11 т NH_4Cl необходимо взять $6,6 \text{ т} + 0,132 \text{ т} = 6,732 \text{ т}$ негашеной извести.

Количество тепла, выделяющегося при реакции вычисленного количества негашеной извести (6,732 т) с водой, содержащейся в маточных растворах, рассчитывается с учетом содержания чистой CaO :

$$m_{\text{CaO}} = \frac{6,732 \text{ т} \cdot 96 \%}{100\%} = 6,46 \text{ т CaO}.$$

При реакции 1 кмоль CaO с водой выделяется $15 \cdot 10^3$ ккал тепла, отсюда вытекает следующее соотношение:

$$56 \text{ кг} : 15000 \text{ ккал} = 6460 \text{ кг} : q,$$

$$q = 1731 \cdot 10^3 \text{ ккал}.$$

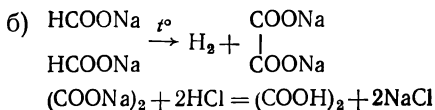
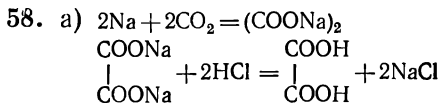
Количество угля, при сгорании которого выделится такое количество тепла, рассчитывается в соответствии с приведенными в условиях данными: если тепло, выделяющееся при реакции сгорания, используется только на 70%, то на проведение необходимых технологических операций остается

$$m_1 = \frac{7200 \text{ ккал} \cdot 70\%}{100\%} = 5040 \text{ ккал на 1 кг угля}.$$

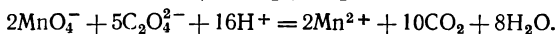
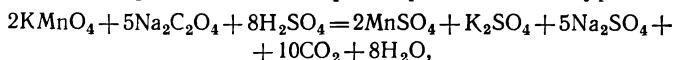
Таким образом, для получения $1713 \cdot 10^3$ ккал потребуется сжечь

$$m_2 = \frac{1713 \cdot 10^3 \text{ ккал}}{5040 \text{ ккал/кг}} = 343,4 \text{ кг угля}.$$

Применение негашеной извести указанной степени чистоты вместо известкового молока для регенерации аммиака из маточных растворов позволит сэкономить ежедневно 343,4 кг угля.



Содержание щавелевой кислоты в 1 л раствора устанавливается титрованием, которое протекает по уравнению



В 1 мл раствора содержится 0,00316 г KMnO_4 ,

в 1000 мл — m г KMnO_4 ,

$m=3,16$ г KMnO_4 .

Грамм-эквивалент KMnO_4 равен $\frac{158}{5}=31,6$ г (для указанного процесса.— *Ред.*), таким образом, взятый раствор KMnO_4 имеет концентрацию 0,1 н.

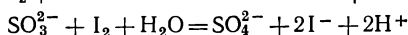
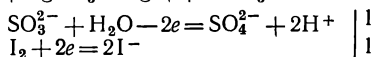
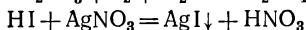
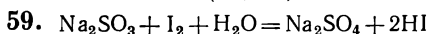
Нормальность раствора щавелевой кислоты вычисляется по формуле $V_1n_1=V_2n_2$, где V_1 и n_1 означают соответственно использованный объем и нормальную концентрацию исходного раствора KMnO_4 , а V_2 и n_2 — аналогичные величины для раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

$$50 \text{ мл} \cdot 0,1 \text{ н.} = 25 \text{ мл} \cdot x; \quad x = \frac{50 \text{ мл} \cdot 0,1 \text{ н.}}{25 \text{ мл}} = 0,2 \text{ н.}$$

Грамм-эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $\frac{90}{2}=45$ г безводной кислоты, или 63 г ее двуводного гидрата ($M=126$).

Следовательно, в 1 л такого раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ должно было содержаться $0,2 \cdot 45=9$ г щавелевой кислоты, а в реакциях, упомянутых ранее, должно участвовать по 12,6 г $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. по 0,1 моля кислоты в каждой реакции.

Для проведения реакций синтеза оксалата было использовано 0,2 моля натрия (4,6 г) и 0,2 моля двуокиси углерода (8,8 г, или 4,48 л, CO_2) и первоначально было получено 0,2 моля HCOONa (13,6 г).



Молекулярная масса AgI равна 235.

235 г AgI содержат 127 г I,

1,327 г AgI — x г I,

$$x = \frac{127 \cdot 1,327}{235} = 0,717 \text{ г.}$$

Количество иода, использованного для второй реакции, равно 0,717 г. На окисление 1 моля сульфита натрия расходуется 1 моль иода, а поскольку $M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ равна 126, то 126 г Na_2SO_3 реагирует с 254 г I_2 ,
 y г Na_2SO_3 — 0,717 г I_2 ,

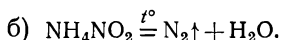
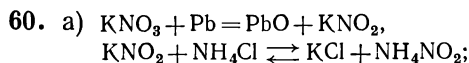
$$y = \frac{126 \cdot 0,717}{254} = 0,3556 \text{ г.}$$

В 100 мл раствора содержится 0,3556 г сульфита;

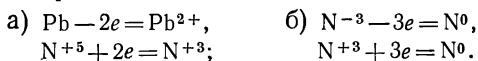
1 н. — 63 г,

z — 3,556 г,

1 н. : 63 = z : 3,556, $z = 0,056$ н.



В реакции (а) нитрат восстанавливается, свинец окисляется; в реакции (б) нитрит-ион восстанавливается, NH_4^+ окисляется, при этом степени окисления элементов изменяются следующим образом:



Расход свинца в этих реакциях можно вычислить по количеству выделившегося азота. Газ, полученный после реакций, в пересчете на нормальные условия занимает объем (давление — мм рт. ст., объем — мл, температура — К):

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0} = \frac{740 \cdot 48,9 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 44,8 \text{ мл.}$$

В то же время количество азота, образовавшееся в реакциях (а) и (б), должно соответствовать следующим расчетным данным:

1 моль свинца выделяет 22 400 мл N_2 ,

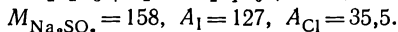
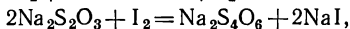
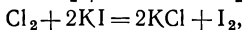
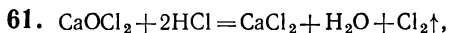
x молей свинца — 44,8 мл N_2 ,

$x = 0,002$ моля Pb;

1,000 моль свинца имеет массу 207,2 г,

0,002 моля свинца — y г,

$y = 0,414$ г свинца.



1000 мл 0,1 н. раствора содержит 15,8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
 36,8 мл 0,1 н. раствора — a г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

$$a = \frac{15,8 \cdot 36,8}{1000} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

Расчет количества хлора, полученного из 0,72 г белильной
 извести:

158 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуют 127 г I и 35,5 г Cl

$$\frac{15,8 \cdot 36,8}{1000} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - x \text{ г Cl},$$

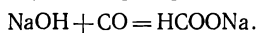
$$x = \frac{15,8 \cdot 36,8 \cdot 35,5}{1000 \cdot 158} = 0,13164 \text{ г хлора};$$

0,72 г белильной извести содержит 0,13164 г хлора,
 100 г белильной извести — y г хлора,

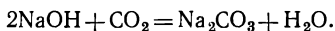
$$y = \frac{0,13164 \cdot 100}{0,72} = 18,28 \text{ г хлора}.$$

Таким образом, в 100 г белильной извести содержится
 18,28 г хлора.

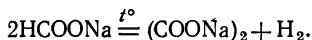
62. Формиат натрия образуется при пропускании под
 давлением окиси углерода через расплавленный едкий натр



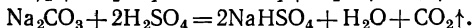
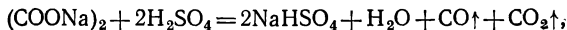
Поскольку окись углерода обычно бывает загрязнена дву-
 окисью углерода, при этом также протекает реакция



При нагревании формиата натрия образуется оксалат на-
 трия



Действие концентрированной серной кислоты на получен-
 ную смесь оксалата и карбоната ведет к выделению газов:



Из 1 моля Na_2CO_3 получается 22,4 л газа. Объем газа
 измеряется при нормальных условиях; состав газовой сме-
 си можно вычислить, записав алгебраическое уравнение.
 Обозначим через x и y массы карбоната и оксалата соответ-
 ственно:

106 г Na_2CO_3 (1 моль) выделяют 22 400 мл CO_2 ,
 x г Na_2CO_3 — A мл CO_2 ;

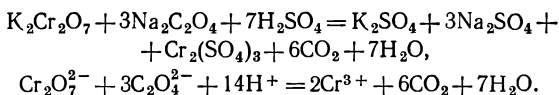
134 г $(\text{COONa})_2$ (1 моль) выделяют 44 800 мл смеси газов,
 y г $(\text{COONa})_2$ — B мл смеси газов.

Поскольку $A+B=322$ мл, то

$$\frac{22\,400x}{106} + \frac{(1,00-x) \cdot 44\,800}{134} = 322.$$

Решив это уравнение, получаем $x=0,1$ г; тогда $y=1,00-0,1=0,9$ г, т. е. в смеси (1,00 г) содержится 0,1 г Na_2CO_3 или 10% и 0,9 г $(\text{COONa})_2$ или 90%.

Реакция оксалата натрия с дихроматом калия в кислой среде протекает по уравнению



Карбонат калия не окисляется дихроматом. Взятый образец массой 0,75 г содержит $0,9 \cdot 0,75 = 0,671$ г чистого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

50 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ реагируют с 0,671 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
 1000 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — x г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

$$x = \frac{1000 \cdot 0,671}{50} = 13,5 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4;$$

1 г-экв $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $\frac{134}{2}$ г,

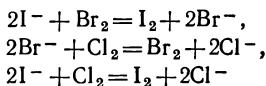
y г-экв $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 13,5 г,

$$y = \frac{13,5 \cdot 2}{134} = 0,201 \text{ г-экв.}$$

В растворе дихромата калия должно содержаться точно такое же количество грамм-эквивалентов окислителя и, следовательно, его нормальность равна 0,201.

63. Принимаем атомные массы элементов $A_{\text{Na}}=23$, $A_{\text{Cl}}=35,5$, $A_{\text{Br}}=80$, $A_{\text{I}}=127$ и обозначаем количества грамм-ионов этих элементов в 20 мл раствора соответственно n , x , y и z , причем $n=x+y+z$.

Исходя из ионных уравнений реакций



и обозначая массы исходной смеси солей m_1 , смеси хлорида и бромида m_2 и чистого хлорида m_3 , получаем следующие соотношения:

$$zA_{\text{I}} - zA_{\text{Br}} = m_1 - m_2,$$

$$z = \frac{1,732 - 1,685}{127 - 80} = \frac{0,047}{47} = 0,001 \text{ г-иона иода.}$$

$$yA_{\text{Br}} + zA_{\text{I}} - (y + z)A_{\text{Cl}} = m_1 - m_3,$$

$$80y + 127z - 35,5y - 35,5z = 1,732 - 1,4625,$$

$$44,5y + 91,5z = 0,2695,$$

откуда (z уже известен)

$$44,5y = 0,2695 - 0,0915,$$

$$y = \frac{0,178}{44,5} = 0,004 \text{ г-иона брома.}$$

Количество грамм-ионов натрия находим из уравнения

$$(23 + 35,5)n = m_3,$$

$$n = \frac{1,4625}{58,5} = 0,025 \text{ г-ионов натрия.}$$

Тогда количество грамм-ионов хлора в пробе равно $x = n - (z + y) = 0,025 - 0,005 = 0,02$ г-иона хлора.

Концентрация отдельных ионов в растворе смеси солей рассчитывается следующим образом:

$$c_{\text{Na}^+} = \frac{0,025 \cdot 1000}{20} = 1,25 \text{ г-иона Na}^+ / \text{л};$$

$c_{\text{Cl}^-} = 1$ г-иона $\text{Cl}^- / \text{л}$; $c_{\text{Br}^-} = 0,2$ г-иона $\text{Br}^- / \text{л}$; $c_{\text{I}^-} = 0,05$ г-иона $\text{I}^- / \text{л}$. Из 1 м³ (1000 л) соляного раствора можно получить

$$m_{\text{Br}_2} = A_{\text{Br}} \cdot c_{\text{Br}^-} = 80 \cdot 0,2 \text{ кг} = 16 \text{ кг брома,}$$

$$m_{\text{I}_2} = A_{\text{I}} \cdot c_{\text{I}^-} = 127 \cdot 0,05 \text{ кг} = 6,35 \text{ кг иода.}$$

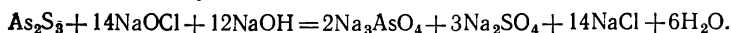
64. При проведенных окислительно-восстановительных реакциях

As^{+3} превращается в As^{+5} и отдает 2 e ,

S^{2-} — в S^{+6} и отдает 8 e ,

Cl^+ — в Cl^- и принимает 2 e .

В целом молекула As_2S_3 отдает $2 \cdot 2 + 3 \cdot 8 = 28$ электронов, и поскольку каждый атом хлора из гипохлорита принимает по 2 электрона, то необходимые 28 электронов будут приняты 14 молекулами NaOCl :



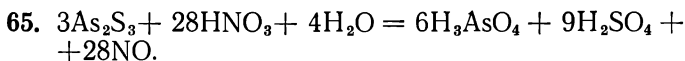
Из уравнения реакции следует, что 1 моль сульфида мышьяка при окислении прореагирует с 14 молями гипохлорита натрия, в результате чего получится 14 молей хлорида натрия, которые при реакции с нитратом серебра образуют 14 молей хлорида серебра.

$$M_{As_2S_3} = 2 \cdot 75 + 3 \cdot 32 = 246; \quad M_{AgCl} = 108 + 35,5 = 143,5.$$

Полученные 20,09 г AgCl составляют $20,09 : 143,5 = 0,14$ моля AgCl, что соответствует содержанию в руде 0,01 моля, т. е. $0,01 \cdot 246 = 2,46$ г As_2S_3 .

Процентное содержание As_2S_3 в руде равно

$$x = \frac{2,46 \cdot 100}{2,748} = 89,52\%.$$



Оксид азота при нормальных условиях занимает объем

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{744,8 \cdot 703,3 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 627,2 \text{ мл.}$$

Вычислим массу сульфида мышьяка. Из уравнения реакции следует:

3 моля As_2S_3 (масса $246 \cdot 3 = 738$ г) дают $28 \cdot 22,4 = 627,2$ л NO при нормальных условиях,
 738 г As_2S_3 дают 627 200 мл NO,
 x г As_2S_3 — 627 мл NO,

$$x = \frac{738 \cdot 627,2}{627 \cdot 200} = 0,738 \text{ г } As_2S_3.$$

Массы других веществ, участвующих в реакции, составляют: орто-мышьяковая кислота — 0,852 г, серная кислота — 0,882 г, оксид азота — 0,840 г.

Окислителем в описанном процессе служит азот в степени окисления +5, а восстановителями — мышьяк в степени окисления +3 и сера в степени окисления —2.

66. Вычисление общей жесткости воды:

CaO — 148,6 мг,

$$MgO - \frac{129 \text{ мг} \cdot 56 \text{ г}}{40,3} = 129 \text{ мг} \cdot 1,39 = 178,8 \text{ мг CaO.}$$

Общая жесткость

$$\frac{(148,6 + 178,8) \text{ мг}}{10 \text{ мг/л}} = 32,74 \text{ немецких градуса.}$$

Общее содержание солей в пересчете на CaO:

$$2,4 \text{ мг } K_2O \text{ соответствуют } \frac{2,4 \cdot 56}{94} = 1,43 \text{ мг } CaO,$$

$$1100 \text{ мг } Na_2O - \frac{1100 \cdot 56}{62} = 993,6 \text{ мг } CaO,$$

$$460 \text{ мг } Cl - \frac{460 \cdot 56}{71} = 362,8 \text{ мг } CaO,$$

$$0,015 \text{ г-ионов } SO_4^{2-} - \frac{1440 \cdot 56}{94} = 840 \text{ мг } CaO.$$

Постоянная жесткость $(840 + 362,8) - (993,6 + 1,43) = 1202,8 - 995,03 = 207,77 \text{ мг } CaO$, что соответствует жесткости 20,78 немецких градуса.

Временная жесткость $T_{вр} = 32,74 - 20,78 = 11,96$ немецких градуса.

Жесткость, выраженная в миллиграмм-эквивалентах CaO на литр воды, составит

$$\frac{327,4 \text{ мг}}{28} = 11,6 \text{ мг-экв/л.}$$

67. По результатам анализа 1 л воды содержит 130,5 мг $CaCO_3$. Для пересчета содержания $CaCO_3$ на CaO используем соотношение:

$$\frac{CaCO_3}{CaO} = \frac{100,1}{56,1} = \frac{130,5}{x},$$
$$x = \frac{130,5 \cdot 56,1}{100,1} = 73,1 \text{ мг } CaO$$

(молекулярные массы соединений в расчетах обозначены формулами).

Подобным же образом произведем пересчет концентрации $MgCO_3$ на CaO:

$$\frac{MgCO_3}{CaO} = \frac{84,3}{56,1} = \frac{21,5}{y},$$
$$y = \frac{56,1 \cdot 21,5}{84,3} = 14,3 \text{ мг } CaO.$$

Общее содержание этих соединений составляет $73,1 + 14,3 = 87,4 \text{ мг } CaO$ в 1 л воды. Поскольку 10 мг CaO в 1 л соответствуют 1 немецкому градусу, то временная жесткость исследуемой воды равна 8,7 немецких градуса.

В 1 л воды содержится 12,3 мг CaSO_4 . Аналогично тому, как мы делали выше, пересчитаем содержание CaSO_4 на CaO :

$$\frac{\text{CaSO}_4}{\text{CaO}} = \frac{136,1}{56,1} = \frac{12,3}{x},$$

$$x = \frac{56,1 \cdot 12,3}{136,1} = 5,1 \text{ мг CaO}.$$

Так же произведем пересчет для MgSO_4 :

$$\frac{\text{MgSO}_4}{\text{CaO}} = \frac{120,4}{56,1} = \frac{1,8}{y},$$

$$y = \frac{56,1 \cdot 1,8}{120,4} = 0,8 \text{ мг CaO}.$$

При этом определяется постоянная жесткость, которая равна сумме $5,1 + 0,8 = 5,9$ мг CaO , что соответствует 0,6 немецких градуса.

Общая жесткость воды равна сумме временной и постоянной жесткостей, следовательно, она составляет $8,7 + 0,6 = 9,3$ немецких градуса.

68. Для осаждения 1 моля CaCO_3 (100,1 г), соответствующего 1 молю $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, требуется 1 моль CaO (56,1 г). Из соотношения между реагирующими веществами находим:

$$101,5 \text{ г CaCO}_3 - 56,1 \text{ г CaO},$$

$$130,5 \text{ г CaCO}_3 - x \text{ г CaO},$$

$$x = \frac{130,5 \cdot 56,1}{101,5} = 73,1 \text{ г CaO}.$$

Аналогичные расчеты проведем для MgCO_3 и MgSO_4 :

$$84,3 \text{ г MgCO}_3 - 56,1 \text{ г CaO} \quad 120,4 \text{ г MgSO}_4 - 56,1 \text{ г CaO}$$

$$21,5 \text{ г MgCO}_3 - y \text{ г CaO} \quad 1,8 \text{ г MgSO}_4 - z \text{ г CaO}$$

$$y = \frac{21,5 \cdot 56,1}{84,3} = 14,3 \text{ г CaO},$$

$$z = \frac{1,8 \cdot 56,1}{120,4} = 0,8 \text{ г CaO}.$$

Общее количество CaO составляет $73,1 + 14,3 + 0,8 = 88,2$ г.

Поскольку в негашеной извести содержится 92% CaO , то требуемое количество негашеной извести определяем из соотношения:

92% — 88,2 г CaO,
100% — x г негашеной извести,

$$x = \frac{88,2 \cdot 100}{92} = 96 \text{ г CaO.}$$

Теперь вычислим необходимое количество соды:

$$M_{\text{CaSO}_4} = 136,1; \quad M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106; \quad M_{\text{MgSO}_4} = 120,4,$$

$$136,1 \text{ г CaSO}_4 \text{—} 106 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$12,3 \text{ г CaSO}_4 \text{—} x \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$x = \frac{12,3 \cdot 106}{136,1} = 9,6 \text{ г Na}_2\text{CO}_3;$$

$$120,4 \text{ г MgSO}_4 \text{—} 106 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$1,8 \text{ г MgSO}_4 \text{—} y \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$y = \frac{1,8 \cdot 106}{120,4} = 1,6 \text{ г Na}_2\text{CO}_3.$$

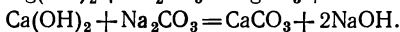
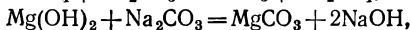
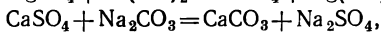
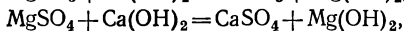
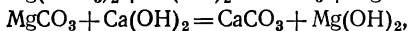
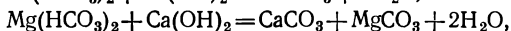
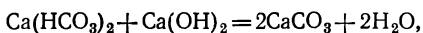
Общее количество Na_2CO_3 равно $9,6 + 1,6 = 11,2$ г. Поскольку сода содержит только 97% Na_2CO_3 , то требуемое количество соды составляет

$$x = \frac{11,2 \cdot 100}{97} = 11,5 \text{ г соды с 97\%-ным содержанием Na}_2\text{CO}_3.$$

Таким образом, на смягчение 1 м³ воды потребуется 9,6 г негашеной извести и 11,5 г соды.

69. В 1 л смеси четырех различных растворов содержится 0,025 мг-экв $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; 0,005 мг-экв $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; 0,0025 мг-экв CaSO_4 ; 0,0125 мг-экв MgSO_4 .

Осаждение нерастворимых соединений в соответствии с уравнениями:



На основе приведенных уравнений и указанных выше количеств веществ определяем количество CaO, соответствующее $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $0,025 + 0,005 + 0,0125 = 0,0425$ мг-экв

CaO, что составляет 2,382 г CaO. Поскольку содержание CaO в негашеной извести составляет 93%, то последней потребуется

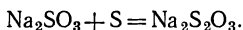
$$m_1 = \frac{2,382 \cdot 100}{93} = 2,56 \text{ г.}$$

Для осаждения CaSO_4 , образовавшегося из MgSO_4 , потребуется 0,0125 мг-экв Na_2CO_3 , кроме того, для осаждения CaSO_4 , непосредственно введенного в раствор, потребуется еще 0,0025 мг-экв Na_2CO_3 .

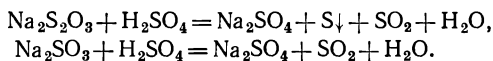
Таким образом, всего необходимо $0,0125 + 0,0025 = 0,015$ мг-экв, или 1,59 г, Na_2CO_3 . При 98%-ном содержании Na_2CO_3 в технической соде последней потребуется

$$\frac{1,59 \cdot 100}{98} = 1,62 \text{ г.}$$

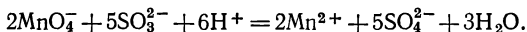
70. При кипячении раствора сульфита натрия с серой происходит реакция



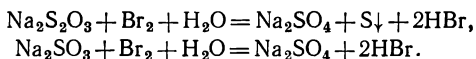
В образовавшейся после реакции смеси кроме тиосульфата натрия находится некоторое количество непрореагировавшего сульфита натрия. Тиосульфат и сульфит натрия реагируют с разбавленной серной кислотой по уравнениям



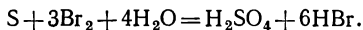
Образующаяся в растворе при этих реакциях сернистая кислота реагирует в кислой среде с раствором перманганата калия по уравнению



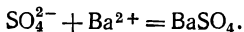
Бромная вода взаимодействует с растворами тиосульфата и сульфита натрия по уравнениям



При кипячении выделяющейся серы с бромной водой происходит реакция



И наконец, хлорид бария реагирует с образующимися сульфат-ионами по уравнению



Зная объем израсходованного 1 н. раствора KMnO_4 , вычисляем количество грамм-эквивалентов KMnO_4 :

1000 мл 1 н. KMnO_4 содержит 1 г-эquiv KMnO_4 ,

22 мл 1 н. KMnO_4 — x г-эquiv KMnO_4 ,

$x = 0,022$ г-эquiv KMnO_4 .

Таким образом, исследуемый образец содержит 0,022 г-эquiv сернистой кислоты, образовавшейся при реакциях сульфита и тиосульфата натрия с серной кислотой.

В 10 мл раствора, полученного после реакции, содержится x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и y г Na_2SO_3 .

158 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуют 2 г-эquiv KMnO_4 ,

x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — A г-эquiv KMnO_4 ;

126 г Na_2SO_3 соответствуют 2 г-эquiv KMnO_4 ,

y г Na_2SO_3 — B г-эquiv KMnO_4 .

Известно, что $A + B = 0,022$.

При осаждении сульфата бария можно установить следующие соотношения:

158 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дают 2·233,4 г BaSO_4 ,

x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — C г BaSO_4 ;

126 г Na_2SO_3 дают 233,4 г BaSO_4 ,

y г Na_2SO_3 — D г BaSO_4 .

Масса полученного осадка BaSO_4 составляет 4,9015 г, поэтому $C + D = 4,9015$.

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{2 \cdot x}{158} + \frac{2 \cdot y}{126} = 0,022, \\ \frac{2 \cdot 233,4 \cdot x}{158} + \frac{233,4 \cdot y}{126} = 4,9015. \end{cases}$$

Решая эту систему, находим: $x = 1,58$ и $y = 0,126$, т. е. в 10 мл смеси содержалось 1,58 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 моля) и 0,126 г Na_2SO_3 (0,001 моля).

0,01 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образовалось из 0,01 моля Na_2SO_3 , следовательно, в 10 мл полученного раствора ранее содержалось $0,01 + 0,001 = 0,011$ моля Na_2SO_3 .

Отсюда степень превращения сульфита в тиосульфат составляет

$$\frac{0,01 \cdot 100\%}{0,011} = 90,9\%.$$

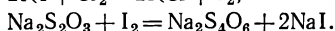
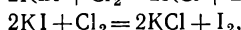
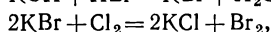
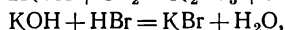
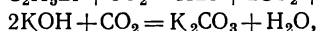
71. В 1000 мл 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержится 0,5 г-эquiv $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

в 25 мл 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — x г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
 $x=0,0125$ г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 0,0125 г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реагируют с 0,0125 г-экв иода, вытесненного 0,0125 г-экв хлора.

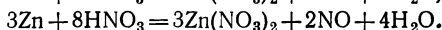
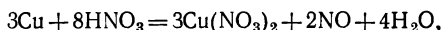
В 25 мл хлорной воды содержится 0,0125 г-экв хлора, в 20 мл хлорной воды — y г-экв хлора,
 $y=0,01$ г-экв хлора.

Это количество хлора вытеснило 0,01 г-экв брома; 0,01 г-экв брома должно содержаться в 0,01 моля бромистого этила ($M=109$), поэтому для сжигания было взято 1,09 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Реакции происходили по следующим уравнениям:



72. Металлы, входящие в состав латуни, реагируют с азотной кислотой по уравнениям



Вычислим число грамм-эквивалентов меди ($A=63,54$) и цинка ($A=65,38$), входящих в состав сплава

$$x_1 = \frac{0,6m}{63,54} = \frac{0,6 \cdot 41,54}{63,54} = 0,393 \text{ г-экв Cu},$$

$$x_2 = \frac{0,4m}{65,38} = \frac{0,4 \cdot 41,54}{65,38} = 0,254 \text{ г-экв Zn}.$$

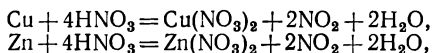
При реакции на каждый атом цинка или меди приходится $\frac{8}{3}$ моля HNO_3 , при реакции (x_1+x_2) молей этих металлов во взаимодействие вступает $\frac{8}{3} \cdot (0,393+0,254) = \frac{8}{3} \cdot 0,647 = 1,627$ моля HNO_3 . $M_{\text{HNO}_3}=63,02$ г, следовательно, $1,627$ моля HNO_3 имеют массу $63,02 \cdot 1,627 = 102,6$ г. По условию задачи в 100 г кислоты плотностью 1,165 г/мл содержится 27,12 г. HNO_3 , отсюда

$$\frac{100}{27,12} = \frac{x}{102,6},$$

а с учетом плотности раствора его объем равен

$$V = \frac{m}{d} = \frac{102,6 \cdot 100}{27,12 \cdot 1,165} = 324,6 \text{ мл}.$$

(Указанное решение не является достаточно строгим, так как при реакции цинка с 27%-ной азотной кислотой образуется не только NO, но вследствие понижения концентрации кислоты в ходе реакции образуются также N_2O , N_2 и NH_4NO_3 . Кроме того, в приведенном решении не учтена реакция латуни с избытком концентрированной HNO_3 , которая протекает практически однозначно по уравнению



причем на каждый моль атомов металла здесь расходуется не $\frac{8}{3}$, а 4 моля кислоты, т. е. ее расход оказывается в 1,5 раза больше.— *Ред.*)

73. В сплаве содержится 6,5% кальция, что составляет $26,47 \cdot 0,065 = 1,72$ г. Количество алюминия, содержащееся в сплаве, находим из соотношения

54 г алюминия образуют 102 г Al_2O_3 ,

x г алюминия — 22,35 г Al_2O_3 ,

$$x = \frac{54 \cdot 22,35}{102} = 11,83 \text{ г Al.}$$

Следовательно, на долю магния в сплаве приходится $26,47 - (1,72 + 11,83) = 12,92$ г.

Теперь определим, какое количество пирофосфата $Mg_2P_2O_7$ получится из этого количества магния:

из 48 г магния получается 222 г пирофосфата,

из 12,92 г магния — x г пирофосфата,

$$x = \frac{12,92 \cdot 222}{48} = 59,77 \text{ г } Mg_2P_2O_7.$$

74. Общее количество свеклы, которое завод перерабатывает за сезон, равно $15\,000 \cdot 93 = 1\,395\,000$ центнеров. Если для переработки 1 ц свеклы необходимо 2,5 кг CaO, то для переработки всей свеклы понадобится $2,5 \cdot 1\,395\,000 = 3\,487\,500$ кг = 3487,5 т 100%-ной CaO.

Из одного моля (100 г) $CaCO_3$ получается 1 моль (56 г) CaO. Если содержание $CaCO_3$ в известняке равно 85%, то расход его будет равен

$$x = \frac{3\,487\,500 \cdot 100 \cdot 100}{56 \cdot 85} = 7\,322\,813 \text{ кг.}$$

Негашеная и гашеная известь используются в производстве сахара в процессе дефекации и оказывают на свекольный сок разностороннее действие:

а) вызывают осаждение нерастворимых кальциевых солей органических и неорганических кислот, содержащихся в свекольном соке, в частности сульфата и фосфата кальция;

б) вызывают коагуляцию при повышенных температурах некоторых несакхаристых веществ и разложение простых сахаров, подобных глюкозе и фруктозе;

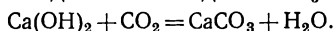
в) создают адгезивные и адсорбционные свойства у выпадающего осадка (повышение слипаемости) неокрашенных и окрашенных коллоидов, содержащихся в соке;

г) обеспечивают подщелачивание сока, предупреждающее процесс инверсии сахарозы.

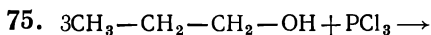
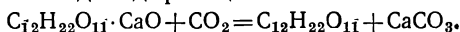
1 моль CaCO_3 (100г) дает 1 моль CaO (56 г) и 1 моль CO_2 (44 г). Определим количество CO_2 , которое соответствует найденному выше количеству CaO :

$$\frac{3\,487\,500 \cdot 44}{56} = 2\,740\,178 \text{ кг} = 2740 \text{ т } \text{CO}_2.$$

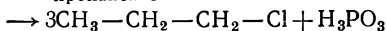
Двуокись углерода используется в процессе производства сахара на стадии сатурации, в процессе которой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ количественно осаждается в виде CaCO_3



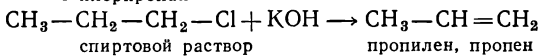
При этом происходит разложение сахаратов кальция, образующихся на стадии дефекации



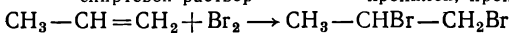
n-пропиловый спирт,
пропанол-1



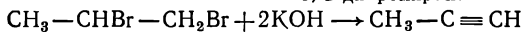
n-пропилхлорид,
1-хлорпропан



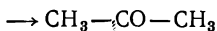
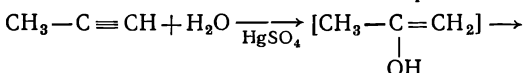
спиртовой раствор пропилен, пропен



1, 2-дибромпропан



спиртовой раствор метилацетилен,
пропин



ацетон, пропанон,
диметилкетон

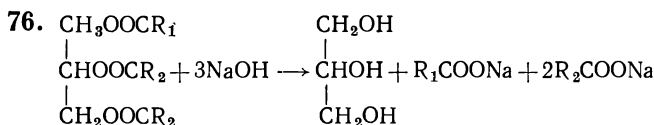
Согласно приведенной схеме превращений, из 1 моля *n*-пропилового спирта ($M=60$) получается в конечном итоге 1 моль ацетона ($M=58$). Следовательно,

$$\frac{60}{58} = \frac{100}{x},$$

$$x = \frac{58 \cdot 100}{60} = 96,67 \text{ г},$$

т. е. из 100 г *n*-пропилового спирта можно получить 96,67 г ацетона.

(Синтез ацетона может быть осуществлен и другими путями, например окислением пропанола-2, который легко получается из пропилена. Схема расчета от этого не изменится. При составлении задачи авторы упрощенно предположили, что при действии PCl_3 любой спирт превращается в алкилгалогенид, хотя именно первичные спирты (а был взят первичный спирт) вместо алкилгалогенида дают эфиры фосфористой кислоты. — *Ред.*)



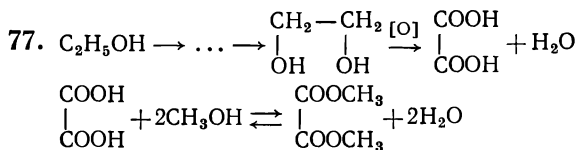
Если 7898,2 кг глицерина составляют 85% его количества, образовавшегося при гидролизе, то полное количество глицерина равно

$$\frac{7898,2 \cdot 100}{85} = 9292 \text{ кг}.$$

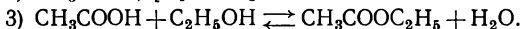
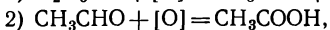
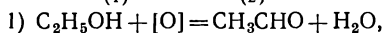
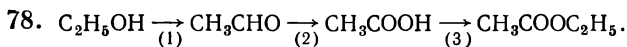
$M_{\text{глицерина}} = 92$, т. е. при реакции должно образоваться

$$\frac{9292 \text{ кг}}{92 \text{ кг}} = 101 \text{ кмоль глицерина}.$$

Молекулярная масса смешанного эфира с радикалами $\text{R}_1 = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ и $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$ равна 858. Из 858 кг указанного жира получается 1 кмоль глицерина, т. е. гидролизу было подвергнуто $858 \cdot 101 = 86\,658$ кг жира.



По условию задачи было взято 92 г, т. е. 2 моля этилового спирта ($M=46$), из которого должно получиться 2 моля этиленгликоля, а при выходе 60% получилось $2 \cdot 0,6 = 1,2$ моля. На этерификацию необходимо затратить 2,4 моля метанола, но с учетом 30%-ного избытка потребуется $2,4 \cdot 1,3 = 3,12$ моля метанола CH_3OH ($M=32$), что составляет 99,84 г.



Теоретически из 1 моля этанола ($M=46$) получается 1 моль уксусного альдегида ($M=44$), т. е. из 46 т этанола должно было получиться 44 т альдегида, поэтому из 1 т взятого спирта должно образоваться

$$x_1 = \frac{44}{46} = 0,9565 \text{ т альдегида},$$

а с учетом 80%-ного выхода реакции должно быть получено $0,8 \cdot 0,9565 = 0,7652$ т альдегида.

По уравнению реакции из 1 моля альдегида ($M=44$) образуется 1 моль кислоты ($M=60$), т. е. из 0,7652 т альдегида должен получиться

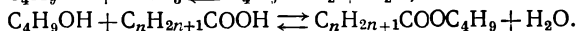
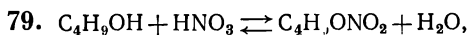
$$x_2 = \frac{0,7652 \cdot 60}{44} = 1,0434 \text{ т кислоты}.$$

При 80%-ном выходе должно быть получено $0,8 \cdot 1,0434 = 0,8347$ т уксусной кислоты.

На третьей стадии 1 моль кислоты ($M=60$) дает 1 моль этилацетата ($M=88$). Следовательно, из 0,8347 т кислоты должно образоваться

$$x_3 = \frac{0,8347 \cdot 88}{60} = 1,224 \text{ т этилацетата}.$$

Опять же учитывая, что выход реакции составляет 80%, находим, что в результате трехстадийного синтеза будет получено $1,224 \cdot 0,8 = 0,9792$ т этилацетата.



Молекулярная масса бутилнитрата равна 119, и по условию задачи она на 2,59% больше молекулярной массы

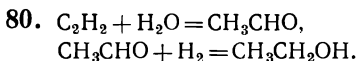
неизвестного сложного эфира. Тогда последняя будет равна

$$M = \frac{119 \cdot 100}{102,59} = 116.$$

Молекулярная масса сложного эфира $C_nH_{2n+1}COOC_4H_9$, $M = 12n + (2n+1) + 12 + 32 + 4 \cdot 12 + 9 = 116$, откуда $n = 1$, следовательно, неизвестная кислота содержит 1 атом углерода, т. е. она представляет собой муравьиную кислоту $HCOOH$.

Из 1,1 моля спирта теоретически образуется 1,1 моля сложного эфира, т. е. в результате проведенных процессов можно получить $119 \cdot 1,1 = 130,9$ г бутилнитрата и $116 \times 1,1 = 127,6$ г бутилформиата.

(Учитывая обратимость реакции этерификации, указанные в решении количества эфиров практически получить из 1,1 моля спирта невозможно. — *Ред.*)

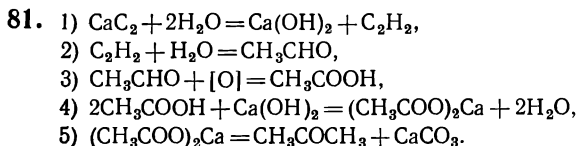


На 1 моль альдегида требуется 1 моль водорода, поэтому на $\frac{10}{44}$ моля альдегида необходимо $\frac{10}{44}$ моля водорода, который при нормальных условиях занимает объем

$$V_0 = \frac{10 \cdot 22\,400}{44} = 5090 \text{ мл } H_2.$$

При указанных в условиях задачи температуре и давлении водород займет объем

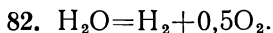
$$V_1 = \frac{760 \cdot 5090 \cdot 291}{273 \cdot 734} = 5617,07 \text{ мл.}$$



Согласно приведенным уравнениям, на получение 1 моля ацетона ($M = 58$) необходимо затратить 2 моля карбида кальция ($M = 64$). Следовательно, из 1 кг карбида теоретически можно получить

$$x = \frac{58 \cdot 1000}{128} = 453 \text{ г ацетона.}$$

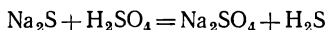
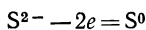
Суммарный выход пятистадийного процесса синтеза составляет $0,99 \cdot 0,9 \cdot 0,95 \cdot 1 \cdot 0,7 = 0,59 = 59\%$, поэтому будет получено $453 \cdot 0,59 = 267$ г ацетона.



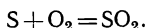
Из 1 моля воды образуется 0,5 моля O_2 . Из 3,5 молей воды образуется $0,5 \cdot 3,5 = 1,75$ моля кислорода, что составляет $1,75 \cdot 32 = 56$ г, или $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,75 = 1,05 \cdot 10^{24}$ молекул. При 290К и давлении 2,36 атм полученный газ займет объем

$$V = \frac{0,5 \cdot 0,082 \cdot 290}{2,36} = 18,58 \text{ л.}$$

83. Реакция сульфида натрия с концентрированной серной кислотой является окислительно-восстановительной



Количество выделившегося и прореагировавшего сероводорода можно определить, зная количество серы, подвергнутой сжиганию



22,4 л (1 моль) SO_2 получается из 32 г (1 моль) серы,
1,96 л SO_2 — x г серы,

$$x = \frac{1,96 \cdot 32}{224} = 2,8 \text{ г серы.}$$

По условию задачи взято 7,5 г сульфида натрия ($M=78$), в которых содержится y г серы. Следовательно,

$$y = \frac{7,5 \cdot 32}{78} = 3,079 \text{ г серы.}$$

Остальное количество серы, равное $3,079 - 2,8 = 0,279$ г, входит в состав сероводорода, не вступившего в окислительно-восстановительную реакцию.

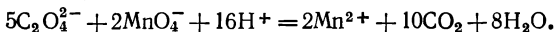
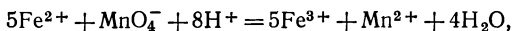
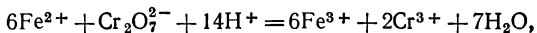
32 г серы содержится в 22,4 л H_2S ,

0,279 г серы — в x л H_2S ,

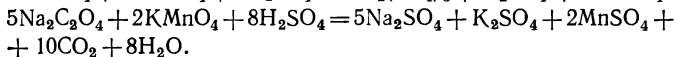
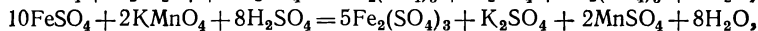
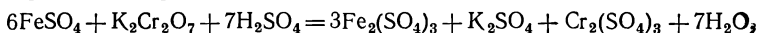
$$x = \frac{22,4 \cdot 0,279}{32} = 0,1953 \text{ л} = 195,3 \text{ мл } \text{H}_2\text{S}.$$

Согласно уравнению реакции, на каждый моль образовавшейся серы выделяется 1 моль SO_2 , т. е. на полученные $2,8/32 = 0,0875$ моля серы выделится 0,0875 моля SO_2 .

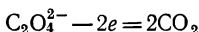
84. Уравнения реакций в ионной форме:



Уравнения реакций в молекулярной форме:



Определим концентрацию (c_2) раствора KMnO_4 , учитывая, что эквивалент оксалата натрия ($M=134$) из окислительного процесса



равен половине молекулярной массы, т. е. $134 : 2 = 67$, а на реакцию с ним (0,2211 г) пошло 26,4 мл (V_4) раствора перманганата

$$n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{0,2211}{67}.$$

$$c_2 = \frac{1000n}{V_4} = \frac{0,2211 \cdot 1000}{67 \cdot 26,4} = 0,125 \text{ г-экв/л.}$$

Вычислим число грамм-эквивалентов KMnO_4 в 16,8 мл (V_3) раствора, который пошел на титрование соли железа:

$$\frac{n}{V_3} = \frac{c_2 V_3}{1000} = \frac{0,125 \cdot 16,8}{1000} = 0,0021 \text{ г-экв.}$$

Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает с переносом одного электрона, при этом эквивалент соли железа совпадает с ее молекулярной массой. Следовательно, в растворе содержалось 0,0021 г-экв FeSO_4 . Первоначально было взято 50 мл раствора FeSO_4 (V_2) с концентрацией $c_1 = 0,102$ м/л.

$$\frac{n}{V_1} = \frac{V_2 c_1}{1000} = \frac{50 \cdot 0,102}{1000} = 0,0051 \text{ г-экв FeSO}_4.$$

Далее вычисляем количество грамм-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ во взятом объеме (25 мл):

$$\frac{n}{V_1} = \frac{n}{V_2} - \frac{n}{V_3} = 0,0051 - 0,0021 = 0,003 \text{ г-экв Cr}_2\text{O}_7^{2-}.$$

Поскольку процесс превращения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} сопровождается переносом трех электронов на каждый атом хрома,

грамм-эквивалент дихромата равен $\frac{1}{6}$ его молекулярной массы, поэтому в указанном растворе будет содержаться $0,003 : 6 = 0,0005$ г-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Учитывая, что из 1000 мл приготовленного раствора дихроматов на титрование было взято 25 мл, в полном объеме раствора должно содержаться в 40 раз больше ионов

$$N = 0,0005 \cdot 40 = 0,02 \text{ моля ионов } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}.$$

Пусть проба содержит x молей $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=298$) и y молей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M=294$). Составляем систему алгебраических уравнений, связывающую массу смеси с числом молей:

$$\begin{cases} x + y = 0,02 & x = 0,015 \text{ моля } \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 298 + 294y = 5,94 & y = 0,005 \text{ моля } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{cases}$$

Поскольку в 0,015 моля $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится 0,03 моля H_2O , то общий состав смеси будет следующим:

$$0,015 M_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,015 \cdot 262 = 3,93 \text{ г } \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$$

$$0,005 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,005 \cdot 298 = 1,47 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$$

$$0,03 M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \cdot 18 = 0,54 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

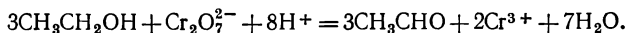
Определим процентное содержание составных компонентов:

$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: \quad \frac{3,93 \cdot 100}{5,94} = 66,15\%,$$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: \quad \frac{1,47 \cdot 100}{5,94} = 24,75\%,$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \frac{0,54 \cdot 100}{5,94} = 9,09\%.$$

Окисление этанола хромовой смесью протекает по уравнению

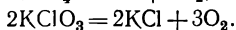
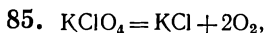


На 3 моля спирта расходуется 1 г-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

x молей спирта — 0,02 г-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

$$x = 3 \cdot 0,02 = 0,06 \text{ моля}.$$

Масса этого количества спирта равна $M \cdot x = 46 \cdot 0,06 = 2,76$ г.



Согласно приведенным уравнениям, x молей KClO_4 дает $2 \cdot x$ молей кислорода, а y молей KClO_3 выделит $1,5 \cdot x$ молей O_2 . Из эквимолекулярной смеси x молей KClO_4 и y молей KClO_3 должно выделиться $2x + 1,5x = 3,5x$ молей кислорода.

Запишем для нашего случая уравнение Менделеева — Клапейрона, связывающее объем газа и число молей:

$$3,5x = \frac{pV}{RT}.$$

следовательно, $x = pV/3,5RT$.

Подставив в уравнение известные величины $V = 0,8323$ л, $p = 836/760 = 1,1$ атм и $T = 273 + 17 = 290$ К, получим

$$x = \frac{1,1 \cdot 0,8323}{3,5 \cdot 0,082 \cdot 290} = 0,011 \text{ моля.}$$

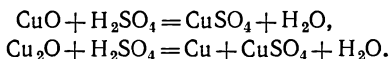
Общая масса смеси KClO_4 ($M = 138,5$) и KClO_3 ($M = 122,5$) составляет

$$m = 138,5 \cdot 0,011 + 122,5 \cdot 0,011 = 2,871 \text{ г.}$$

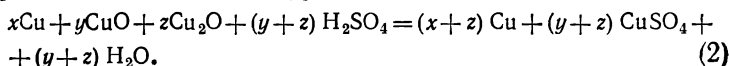
86. В состав смеси входят x молей меди ($A = 64$), y молей окиси меди ($M = 80$) и z молей закиси меди ($M = 144$). Общая масса смеси

$$m = 64x + 80y + 144z. \quad (1)$$

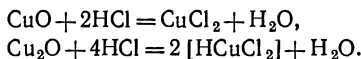
При действии серной кислоты происходят реакции



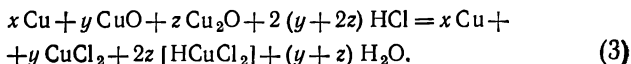
Количественно при указанном содержании веществ ход процесса описывается уравнением



При действии соляной кислоты реакции идут по уравнениям



Количественно ход этого процесса описывается уравнением



Согласно уравнению (3) в осадок выпадает только металлическая медь, входившая в состав смеси, причем

$$\begin{aligned} 64x &= (1 - 0,85)m, \\ x &= 0,15 \cdot \frac{m}{64}. \end{aligned}$$

Если массы взятых навесок были одинаковы, то по уравнению (2) можно записать

$$\begin{aligned}64(x+z) &= 0,25m, \\ 0,15 \frac{m}{64} + z &= 0,25 \frac{m}{64}, \\ z &= (0,25 - 0,15) \cdot \frac{m}{64} = 0,1 \cdot \frac{m}{64}.\end{aligned}$$

При подстановке в уравнение (1) найденных значений x и z получаем

$$\begin{aligned}64 \cdot 0,15 \frac{m}{64} + 80y + 144 \cdot 0,1 \cdot \frac{m}{64} m, \\ 80y = m - 0,15m - 0,225m = 0,625m, \\ y = \frac{0,625}{80} m.\end{aligned}$$

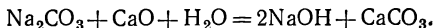
Процентное содержание меди в смеси равно

$$\begin{aligned}\frac{64(x+y+2z) \cdot 100}{m} &= \frac{64}{m} \left(0,15 \frac{m}{64} + \frac{0,625m}{80} + 2 \cdot 0,1 \frac{m}{64} \right) \cdot 100 = \\ &= (0,35 + 0,50) 100 = 85\%.\end{aligned}$$

Из указанной смеси медь можно получить, если над смесью при нагревании пропускать ток водорода; 42,5 г меди получится из

$$m_1 = \frac{42,5}{0,85} = 50 \text{ г смеси.}$$

87. Полученный раствор имеет массу $2436 \cdot 1,278 = 2998,19 \text{ кг} \approx 3 \text{ т}$ и содержит $3 \cdot 0,2954 = 0,8862 \text{ т Na}_2\text{CO}_3$ и $3 \cdot 0,052 = 0,156 \text{ т NaOH}$.



Из уравнения реакции следует, что из 0,8862 т Na_2CO_3 получится

$$x = \frac{0,8862 \cdot 80,02}{106,01} = 0,669 \text{ т NaOH.}$$

После каустификации щелок будет содержать

$$0,156 + 0,669 = 0,825 \text{ т NaOH}$$

и

$$3 - 0,825 = 2,175 \text{ т H}_2\text{O}.$$

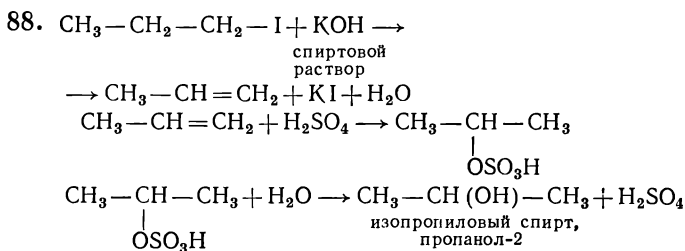
Для того чтобы из 0,825 т NaOH получить 13%-ый щелок, потребуется y т воды

$$13:87=0,825:y,$$

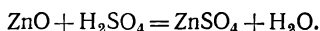
$$y=\frac{87 \cdot 0,825}{13}=5,521 \text{ т воды},$$

следовательно, для приготовления 13%-ного щелока необходимо добавить $5,521-2,175=3,346$ т воды.

В итоге будет получено $5,521+0,825=6,346$ т 13%-ного щелока.



89. Состав осадка зависит от возможности взаимодействия добавленных веществ с 25%-ной серной кислотой. BaSO₄ и SnO₂ практически нерастворимы в серной кислоте указанной концентрации, поэтому в раствор будет переходить только ZnO:



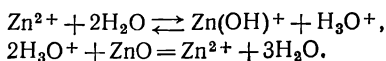
По уравнению реакции 1 моль ZnO (81,38 г) должен прореагировать с 1 молею (98,08 г) H₂SO₄.

Взятый раствор серной кислоты весит 400 : 1,18-472 г и содержит $472 \cdot 0,25 = 118$ г H₂SO₄. Из уравнения реакции следует, что если 98,01 г H₂SO₄ реагирует с 81,38 г ZnO, то 118 г. H₂SO₄ должно прореагировать с

$$x = \frac{118 \cdot 81,38}{98,08} = 97,9 \text{ г ZnO},$$

и, следовательно, $100-97,9=2,1$ г ZnO не растворится и войдет в осадок вместе со 100 г SnO₂ и 100 г BaSO₄.

(Строго говоря, ZnO будет способствовать увеличению гидролиза соли:



Это может вызвать частичное выпадение основной соли $[\text{Zn}(\text{OH})]_2\text{SO}_4$, т. е. в состав осадка точно будут входить SnO_2 и BaSO_4 , но возможно также и основная соль цинка.— *Ред.*)

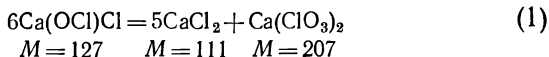
90. При обжиге пирита происходит реакция $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, при этом из 1 моля FeS_2 ($M=119,98$) получается 2 моля SO_2 (44,8 л при нормальных условиях). 10 т пирита составляют 83,35 кмоль FeS_2 , и при их обжиге получается $83,35 \cdot 44,8 \text{ м}^3 = 3735,58 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$.

При сжигании 10 т химически чистого FeS_2 должно получиться $3735,6 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$, а поскольку было получено только 3500 м^3 газа, то содержание FeS_2 в использованном пирите равно

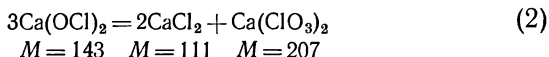
$$x = \frac{3500 \cdot 100}{3735,6} = 93,71\% \text{ FeS}_2,$$

и, следовательно, примеси в пирите составляли $100 - 93,71 = 6,29\%$.

91. При нагревании смеси происходит окислительно-восстановительное превращение (диспропорционирование) соединений Cl^{+1} и Cl^- и Cl^{+5} (самоокисление-самовосстановление):



$$M = 127 \quad M = 111 \quad M = 207$$



$$M = 143 \quad M = 111 \quad M = 207$$

Из уравнения (1) следует, что 6 молей ($6 \cdot 127 = 762$ весовых частей) хлорной извести дают 5 молей ($5 \cdot 111 = 555$ весовых частей) CaCl_2 и 1 моль (207 весовых частей) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. В смеси содержалось 50%, или 500 г, CaOCl_2 , из них получится

$$x_1 = \frac{555 \cdot 500}{762} = 364,2 \text{ г CaCl}_2,$$

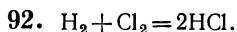
$$y_1 = \frac{207 \cdot 500}{762} = 135,8 \text{ г Ca}(\text{ClO}_3)_2.$$

Из уравнения (2) вытекает, что 3 моля ($3 \cdot 143 = 429$ весовых частей) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ дадут 2 моля ($2 \cdot 111 = 222$ весовых частей) CaCl_2 и 1 моль (207 весовых частей) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. В смеси содержалось 30%, или 300 г, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, из них получится

$$x_2 = 155,3 \text{ г CaCl}_2,$$

$$y_2 = 144,7 \text{ г Ca}(\text{ClO}_3)_2.$$

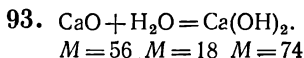
После нагревания смесь будет содержать $364,2 + 155,3 + 200 = 719,5$ г CaCl_2 (71,95%) и $135,8 + 144,7 = 280,5$ г $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ (28,05%).



При постоянных температуре и давлении объемы реагирующих между собой газов относятся как 1 : 1. Один моль хлора ($M=70,9$) занимает при нормальных условиях объем 22415 л, а 0,75 г хлора займут объем 0,237 л = 237 мл. Из сравнения объемов хлора и водорода видно, что хлор был взят в избытке $237 - 230 = 7$ мл (0,022 г). При реакции будет получено $2 \cdot 230 = 460$ мл хлористого водорода.

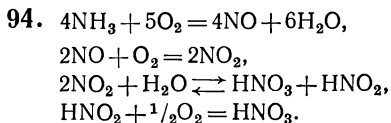
По закону Авогадро 1 моль, т. е. 22415 мл, хлористого водорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, следовательно, в 460 мл HCl будет содержаться

$$x = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 460}{22\,415} = 1,235 \cdot 10^{22} \text{ молекул HCl.}$$



При реакции 1 моля CaO с 1 молем воды масса возрастает на 32,12%. По условию задачи масса извести возросла на 25%, следовательно, соответствующая этому степень превращения CaO равна

$$x = \frac{25 \cdot 100}{32,12} = 77,8\%.$$



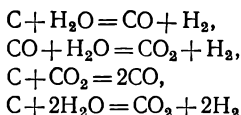
Из 1 моля NH_3 в результате приведенных реакций получается 1 моль HNO_3 ; 15 т аммиака соответствуют $15000 : 17 = 882,353$ кмоль, и, следовательно, из них теоретически можно получить 882,353 кмоль HNO_3 . В 100 г раствора 45%-ной азотной кислоты содержится 45 г, или $45 : 63 = 0,714$ моля HNO_3 ; 1 т 45%-ной кислоты содержит $0,714 \times 10 \cdot 1000 = 7140$ молей = 7,14 кмоль HNO_3 .

1 т азотной кислоты содержит 7,14 кмоль HNO_3 ,
 x т азотной кислоты — 882,353 кмоль HNO_3 ,

$$x = \frac{882,353}{7,14} = 123,58 \text{ т } 45\% \text{-ной кислоты}$$

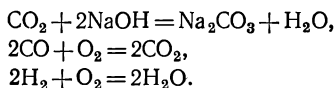
при выходе 100%. Если же выход будет 92%, то этой кислоты получится $123,58 : 0,92 = 134,33$ т, а при выходе 96% к этому количеству кислоты добавится еще 4,94 т раствора.

95. Водяной газ образуется при взаимодействии раскаленного докрасна угля с парами воды



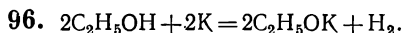
и смешивается с генераторным газом.

При проведении количественного анализа состава газа были осуществлены следующие реакции:



Процентный состав исследованного газа определяется следующим образом:

$$\begin{array}{ll} 60 - 100\%, & 60 - 100\%, \\ 3 - x_1, & x_1 = 5\% \text{ CO}_2; \quad 24 - x_2, \quad x_2 = 40\% \text{ CO}; \\ 60 - 100\%, & 60 - 100\%, \\ 30 - x_3, & x_3 = 50\% \text{ H}_2; \quad 3 - x_4, \quad x_4 = 5\% \text{ N}_2. \end{array}$$



Из уравнения реакции следует, что при реакции 1 моля спирта ($M=46$) с 1 молем калия ($A=39$) образуется 1 моль этилата калия ($M=84$) и выделяется 0,5 моля водорода ($M=2$).

46 г спирта — 39 г калия — 84 г этилата калия — 0,5 моля водорода,

x_1 г спирта — 2,75 г калия — x_2 г этилата калия — x_3 моля водорода,

$$x_1 = \frac{46 \cdot 2,75}{39} = 3,551 \text{ г этанола},$$

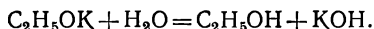
$$x_2 = \frac{84 \cdot 2,75}{39} = 5,923 \text{ г этилата калия},$$

$$x_3 = \frac{0,5 \cdot 2,75}{39} = 0,0353 \text{ моля водорода}.$$

Собственное давление водорода с учетом давления, создаваемого столбом воды в 12 см (1 атм, или 760 мм рт. ст., соответствуют 1034 см водяного столба), равно $770 + 9 = 779$ мм рт. ст., или 1,025 атм. 0,0353 моля водорода при 1,025 атм и 20°C (293 К) займут объем

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0353 \cdot 0,082 \cdot 293}{1,025} = 0,826 \text{ л.}$$

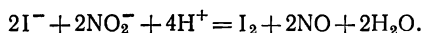
При реакции было получено $\frac{5,923}{84} = 0,0705$ моля этилата калия, который при действии воды дает 0,0705 моля гидроксида калия



Концентрация этого раствора равна

$$\frac{0,0705 \cdot 1000}{75} = 0,94 \text{ моль/л.}$$

97. Реакция между растворами иодида и нитрита протекает по уравнению



Из уравнения реакции следует, что 1 моль нитрита выделяет 0,5 моля иода (1 г-экв иода = 126,92 г).

Вычислим количество грамм-эквивалентов NaNO_2 ($M = 69,01$) в 1200 мл его 10%-ного раствора

$$x = \frac{1200 \cdot 1,04 \cdot 10}{69,01 \cdot 100} = 1,809 \text{ г-экв NaNO}_2$$

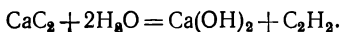
(1,809 г-экв NaNO_2 соответствуют 1,809 г-экв иода, т. е. в 150 л солевого раствора, которые весят $150 \cdot 1,07 = 160,5$ кг, содержалось $1,809 \cdot 126,92 = 229,6$ г иода). Отсюда процентное содержание иода в растворе

$$y = \frac{229,6 \cdot 100}{160500} = 0,143\%.$$



В 400 мл 0,5 н. раствора CaCl_2 содержится $0,4 \cdot 0,5 = 0,2$ г-экв CaCl_2 , которые дадут 0,2 г-экв, или $0,2 \cdot 50 = 10$ г, CaCO_3 .

99. При определении влажности используется реакция



Количество молей выделенного ацетилена $n = pV/RT$ соответствует $2pV/RT$ молям содержащейся в веществе воды.

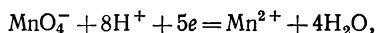
Процентное содержание воды в образце

$$x = \frac{2n \cdot 18 \cdot 100}{10} = \frac{2pV18 \cdot 100}{10} =$$

$$= \frac{2 \cdot 738 \cdot 0,04 \cdot 18 \cdot 100}{10 \cdot 760 \cdot 0,082 \cdot 288} = \frac{4,5 \cdot 100}{2 \cdot 380} = 0,6\%.$$

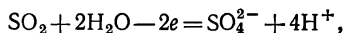
Если принять формулу суперфосфата, предложенную в условии задачи ($M=596$), то на долю воды в нем приходится 90 единиц молекулярной массы. Поскольку суперфосфат содержит 99,4% чистого вещества, т. е. $10 \cdot 0,994 = 9,94$ г, то на долю кристаллизационной воды приходится $9,94 \times \frac{90}{596} = 1,501$ г, а доля химически не связанной воды (влажности) составит $10 \cdot 0,006 = 0,06$ г, т. е. общее содержание воды равно $1,501 + 0,06 = 1,561$ г.

100. В кислых растворах восстановление KMnO_4 происходит по схеме



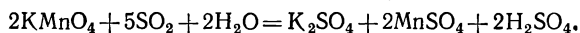
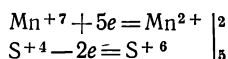
при этом его окислительный эквивалент равен $\frac{1}{5}$ молекулярной массы, т. е. $158 : 5 = 31,6$ г.

Окисление SO_2 происходит по схеме



и восстановительный эквивалент SO_2 , вычисленный в единицах объема, равен $\frac{1}{2}$ мольного объема, т. е. $22,4 : 2 = 11,2$ л (при нормальных условиях).

При реакции на 1 г-экв одного вещества расходуется 1 г-экв другого вещества



Приведем объем SO_2 к нормальным условиям

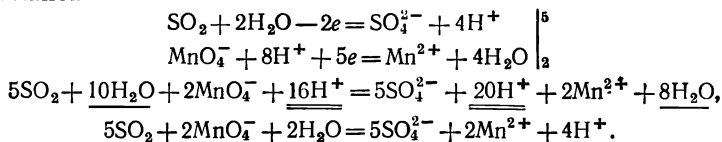
$$V_0 = \frac{50 \cdot 720 \cdot 273}{760 \cdot 298} = 43,39 \text{ л.}$$

Этот объем соответствует $43,39 : 11,2 = 3,8741$ г-экв SO_2 .

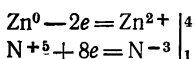
Данным количеством SO_2 можно восстановить 3,8741 г-экв KMnO_4 , которые содержатся в 19,3705 л 0,2 н. раство-

ра; 3,8741 г-экв KMnO_4 соответствуют $(31,6 \cdot 3,8741) : 158 = 0,775$ моля KMnO_4 .

Приведенное уравнение окислительно-восстановительного процесса можно записать с учетом ионно-электронного баланса



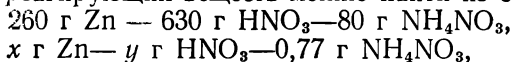
101. Для происходящих реакций справедливы следующие уравнения электронного баланса:



Из приведенной записи следует, что для окисления 4 атомов цинка требуется 1 нитрат-ион. Однако образовавшимся 4 ионам цинка будут сопутствовать еще 8 нитрат-ионов, а иону аммония будет также сопутствовать нитрат-анион, т. е. всего для проведения реакции потребуется 10 молей азотной кислоты



В 1 л 0,01 н. раствора азотной кислоты ($M=63$) содержится 0,63 г кислоты. На образование 1 моля нитрата аммония ($M=80$) требуется 10 молей HNO_3 ($M=63$) и 4 моля цинка ($A=65$). Если получено 0,77 г NH_4NO_3 , то количества реагирующих веществ можно найти из соотношения

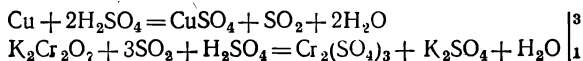


$$x = \frac{260 \cdot 0,77}{80} = 2,5025 \text{ г Zn},$$

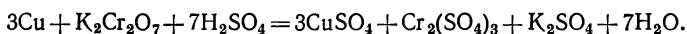
$$y = \frac{630 \cdot 0,77}{80} = 6,064 \text{ г HNO}_3.$$

6,064 г HNO_3 соответствуют $6,064 : 63 = 0,09625$ моля азотной кислоты, которые будут содержаться в 9,625 л ее 0,01 н. раствора.

102. Названные в условии задачи реакции можно представить в виде уравнений



Для проведения расчетов запишем суммарное (итоговое) уравнение



28 г сульфата хрома ($M=392$) соответствуют $28 : 392 = 1/14$ моля. Из уравнения реакции следует, что на образование 1 моля $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ расходуется 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 7 молей H_2SO_4 и 3 моля меди, следовательно, для получения $1/14$ моля сульфата хрома потребуется

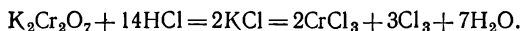
$$\begin{aligned}\frac{1}{14} \text{ моля} &= \frac{294}{14} = 21 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \\ \frac{7}{14} \text{ моля} &= \frac{98,7}{14} = 49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4, \\ \frac{3}{14} \text{ моля} &= \frac{3 \cdot 63,54}{14} = 13,62 \text{ г Cu}.\end{aligned}$$

Для получения 1 моля $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ требуется 3 моля SO_2 , поэтому для получения $1/14$ моля необходимо $3/14$ моля или $\frac{64 \cdot 3}{14} = 13,7 \text{ г } \text{SO}_2$.

Объем этого количества газа можно определить по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 296 \cdot 76}{14 \cdot 74} = 5,34 \text{ л.}$$

103. Реакция получения хлора протекает по уравнению



Для получения 3 молей хлора необходим 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При нормальных условиях 1 моль хлора занимает объем 22,4 л.

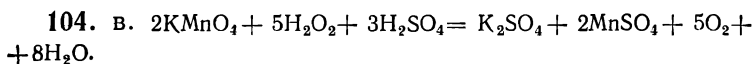
По уравнению Менделеева — Клапейрона определяем, сколько молей составляют 10 л хлора при 14°C и давлении 772 мм рт. ст.

$$n = \frac{pV}{RT},$$

$$p = \frac{722}{760} \text{ атм}, \quad T = 273 + 14 = 287 \text{ К}; \quad R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/\text{К},$$

$$n = \frac{722 \cdot 10}{760 \cdot 0,082 \cdot 287} = 0,43 \text{ моля}.$$

Для получения 0,43 моля хлора потребуется $0,43 : 3$ моля, или $0,143 \cdot 294,21 = 42,1 \text{ г}, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



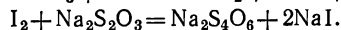
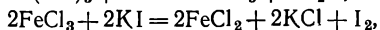
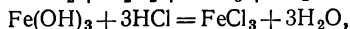
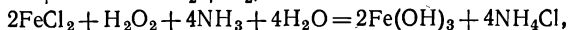
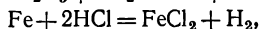
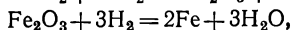
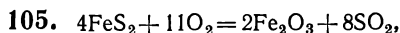
г. Из приведенного уравнения следует, что на 2 моля прореагировавшего KMnO_4 приходится 5 молей кислорода, выделившегося в процессе реакции

2 моля KMnO_4 — 5 молей O_2 ,

3 моля KMnO_4 — x молей O_2 ,

$$x = \frac{3,5}{2} = 7,5 \text{ моля } \text{O}_2.$$

д. Согласно уравнению реакции, из 1 моля KMnO_4 получается 1 моль MnSO_4 ($M=150,99$), тогда 3 моля KMnO_4 дают 3 моля MnSO_4 , т. е. $150,99 \cdot 3 = 453 \text{ г}.$



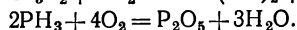
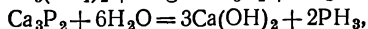
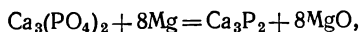
Из приведенных уравнений следует, что 1 моль тиосульфата натрия ($M=158$) соответствует 1 молю дисульфида железа ($M=119$)

$$x = \frac{0,79 \cdot 119}{158} = 0,595 \text{ г } \text{FeS}_2.$$

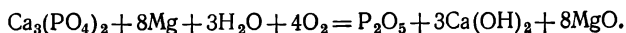
Образец содержал $(1,1 - 0,595) = 0,505 \text{ г}$ примесей, что составляет

$$y = \frac{0,505 \cdot 100}{1,1} = 45,9\%.$$

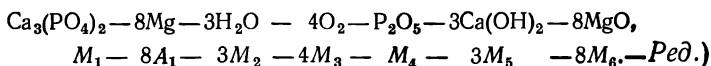
106. Названные в условии задачи превращения описываются следующими уравнениями:



Для удобства расчетов можно составить «суммарное» уравнение

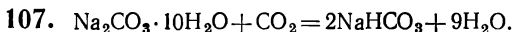


(Совершенно очевидно, что правая часть такого «суммарного» уравнения противоречит всем закономерностям протекания реакций, поэтому подобные расчетные схемы лучше записывать без знака (+), т. е. в таком виде:



Из приведенного уравнения следует, что 16 г-экв магния соответствуют 16 г-экв кислорода, т. е. 1 г-экв магния отвечает 5,6 л кислорода. В таком случае 3 г-экв магния будут соответствовать $3 \cdot 5,6 = 16,8$ л O_2 , а поскольку содержание кислорода в воздухе составляет 21%, то объем воздуха будет равен

$$x = \frac{16,8 \cdot 100}{21} = 80 \text{ л.}$$



Из уравнения следует, что 1 моль кристаллической соды реагирует с 1 молекул CO_2 . В 2,5 т технической соды содержится $2500 \cdot 0,032 = 80$ кг примесей и $2500 - 80 = 2420$ кг $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 286,17$).

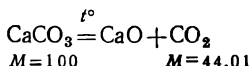
При нормальных условиях объем углекислого газа, который потребуются для превращения этого количества соды в гидрокарбонат, определяется соотношением:

$$\frac{286,17 \text{ кг}}{22,4 \text{ м}^3} = \frac{2420 \text{ кг}}{x}, \\ x = \frac{22,4 \cdot 2420}{286,17} = 189,425 \text{ м}^3 \text{ CO}_2.$$

К этому количеству следует добавить потери (1,3%), составляющие $189,425 \cdot 0,013 = 2,462 \text{ м}^3$. Таким образом, всего для проведения реакции потребуется $189,425 + 2,462 = 191,887 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$, которые при температуре 17°C и давлении 735 мм рт. ст. займут объем

$$V = \frac{V_0 p_0 T}{p T_0} = \frac{191,887 \cdot 760 \cdot 290}{735 \cdot 273} = 210,769 \text{ м}^3 \text{ CO}_2.$$

Двуокись углерода получают разложением CaCO_3



Из 100 кг 93%-ного CaCO_3 можно получить

$$x = \frac{44,01 \cdot 93}{100} = 40,93 \text{ кг } \text{CO}_2.$$

Согласно проведенному выше расчету, для производства необходимо затратить

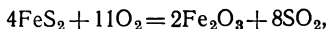
$$y = \frac{191,9 \cdot 44}{22,4} = 378,6 \text{ кг } \text{CO}_2.$$

Массу известняка, которая необходима для получения этого количества CO_2 , определяем из соотношения

$$\frac{40,93}{100} = \frac{378,6}{z},$$
$$z = \frac{378,6 \cdot 100}{40,93} = 925 \text{ кг известняка.}$$

108. Решение задачи полностью аналогично решению предыдущей. Для проведения реакции необходимо затратить 127,8 м³ CO_2 , которые получаются при разложении 563,7 кг известняка.

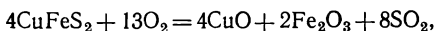
109. В 1 т пирита содержится 753 кг FeS_2 ($M=120$) и 131 кг CuFeS_2 ($M=184$)



480 кг пирита дает 8 кмолей двуокиси серы,

753 кг пирита — x кмолей двуокиси серы,

$x=12,55$ кмоль SO_2 ;



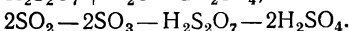
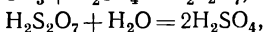
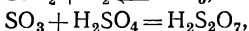
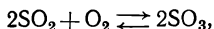
736 кг медного колчедана дают 8 кмолей двуокиси серы,

131 кг медного колчедана — y кмолей двуокиси серы,

$y=1,42$ кмоль SO_2 .

Всего будет получено $12,55+1,42=13,97$ кмолей SO_2 . При условии, что потери составляют 1,5%, т. е. $13,97 \cdot 0,015 = 0,21$ кмоль SO_2 ; на производство серной кислоты пойдет $13,97-0,21=13,76$ SO_2 .

Образование серной кислоты протекает по уравнениям



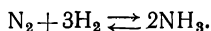
Из этих уравнений следует, что из 1 моля двуокиси серы получается 1 моль серной кислоты, следовательно, из 13,76 кмоля серы должно получиться 13,76 кмоля H_2SO_4 . С учетом что потери составляют 0,2%, т. е. $13,76 \cdot 0,002 = 0,0275$ кмоля H_2SO_4 , можно получить $13,76 - 0,0275 = 13,7325$ кмоля, или $13,7325 \cdot 98 \text{ кг} = 1346 \text{ кг}$ чистой серной кислоты. Масса 78,04%-ного раствора кислоты будет равна

$$x = \frac{1346 \cdot 100}{78,04} = 1724,8 \text{ кг},$$

а объем

$$V = \frac{1724,8}{1,71} = 1008,6 \text{ л}.$$

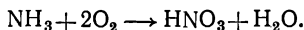
110. В 1000 м^3 азото-водородной смеси содержится 250 м^3 азота и 750 м^3 водорода. Синтез аммиака происходит по уравнению



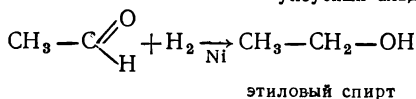
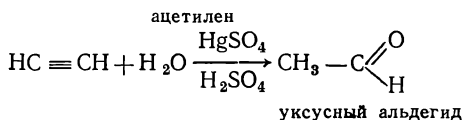
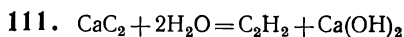
Если бы процесс образования аммиака проходил количественно (а это невозможно вследствие обратимости реакции), то из 1000 м^3 стехиометрической смеси азота и водорода было бы получено 500 м^3 аммиака. При реальном выходе реакции, равном 12%, образуется $500 \cdot 0,12 = 60 \text{ м}^3$ аммиака, что при 200 атм и 500°C составляет

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{200 \cdot 60}{0,082 \cdot 773} = 189,3 \text{ кмоля } \text{NH}_3.$$

Окисление аммиака на платиновой сетке приводит к образованию окислов азота, которые превращаются в азотную кислоту. Суммарный процесс может быть описан следующим уравнением:



Из 1 кмоля аммиака образуется 1 моль, т. е. 63 кг, азотной кислоты ($M=63$) и 1 моль, т. е. 18 кг воды ($M=18$). Таким образом, по условию задачи будет получено 81 кг раствора азотной кислоты. Тогда из 189,3 кмоля аммиака будет получено $189,3 \cdot 81 = 15\,333 \text{ кг} = 15,3 \text{ т}$ раствора азотной кислоты.



1347,39 кг CaC_2 составляют 100%,

x кг CaCO_3 — 95%,

$x=1280$ кг CaC_2 ($M=64$);

64 кг CaC_2 дают после реакций 46 кг спирта ($M=46$),

1280 кг CaC_2 — y кг спирта,

$$y = \frac{46 \cdot 1280}{64} = 920 \text{ кг } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

Выход реакции равен 80%, т. е. справедливо соотношение

920 кг — 100%,

z — 80%,

$z=736$ кг $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Поскольку в растворе это соединение составляет 95%, а 5% приходится на долю воды, то масса последней находится из соотношения

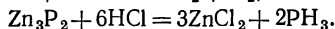
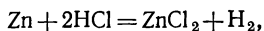
736 кг — 95%,

m — 5%,

$m=71,8$ кг воды.

В конечном итоге будет получено $736+71,8=807,8$ кг 95%-ного этилового спирта.

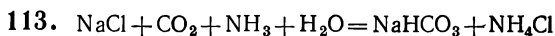
112. При действии соляной кислоты на смесь цинка и фосфида цинка происходят следующие реакции:



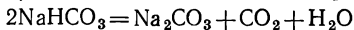
Как следует из этих уравнений, при мольном отношении $\text{Zn} : \text{Zn}_3\text{P}_2 = 1 : 1$ объемные отношения $\text{PH}_3 : \text{H}_2 = 2 : 1$, а при объемных отношениях $\text{PH}_3 : \text{H}_2 = 5 : 1$ в смеси на 2,5 моля Zn_3P_2 ($M=258,2$) должен приходиться 1 моль Zn ($A=65,4$), т. е. на 645,5 г Zn_3P_2 приходится 65,4 г цинка. Масса смеси при этом составляет $645,3+65,4=710,7$ г, а

процентное содержание цинка равно

$$x = \frac{65,4 \cdot 100}{710,7} = 9,2\%.$$

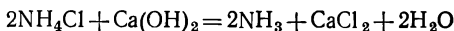


$$58,5 \text{ кг} + 44 \text{ кг} + 17 \text{ кг} + 18 \text{ кг} = 84 \text{ кг} + 53,5 \text{ кг}$$



$$168 \text{ кг} = 106 \text{ кг} + 44 \text{ кг} + 18 \text{ кг}$$

Из 84 кг NaHCO_3 получается 53 кг Na_2CO_3 .



(При составлении материального баланса использованы округленные значения атомных масс).

Для производства 1000 кг соды потребуется

$$x = \frac{58,5 \cdot 1000}{53} = 1103,7 \text{ кг NaCl}.$$

При 98%-ном содержании NaCl масса требуемой для производства поваренной соли равна

$$x_1 = \frac{1103,7 \cdot 100}{98} = 1126 \text{ кг NaCl}.$$

Необходимое количество CO_2 составляет

$$y = \frac{44 \cdot 1000}{53} = 830 \text{ кг CO}_2.$$

Этот газ занимает объем

$$V = \frac{830}{1,98} = 419,1 \text{ м}^3,$$

а поскольку содержание CO_2 в газе составляет 30%, то для производства потребуется

$$V_1 = \frac{419,1 \cdot 100}{30} = 1397 \text{ м}^3 \text{ газа с 30\%-ным содержанием CO}_2.$$

Количество аммиака, необходимое для производства, равно

$$z = \frac{17 \cdot 1000}{53} = 320,6 \text{ кг NH}_3.$$

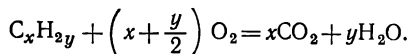
Газ займет объем

$$V_2 = \frac{320,6}{0,75} = 427,4 \text{ м}^3,$$

а с учетом 90 %-ного содержания аммиака объем использованного для производства газа будет равен

$$V_3 = \frac{427,4 \cdot 100}{90} = 475 \text{ м}^3 \text{ 90\%-ного NH}_3.$$

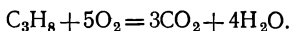
114. Сгорание углеводорода C_xH_{2y} происходит в соответствии с уравнением



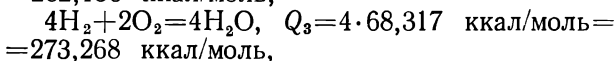
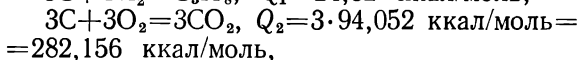
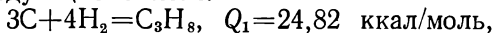
По условиям задачи $m_{CO_2} = 3 m_{C_xH_{2y}}$, откуда $44x = 3(12x + 2y)$, $36x + 6y = 44x$, $6y = 8x$ и, следовательно, $x : y = 6 : 8 = 3 : 4$.

Из возможных молекулярных формул C_3H_8 , C_6H_{16} и т. д. только первая (пропан) удовлетворяет условию задачи, так как углеводороды, содержащие больше 4—5 атомов углерода, при обычных условиях не являются газообразными веществами. (Кроме того, в них больше водорода, чем допускает формула C_nH_{2n+2} . — *Ред.*)

Таким образом, сожжению был подвергнут углеводород C_3H_8



Для расчета теплоты сгорания можно воспользоваться следующей схемой:



$$Q = Q_2 + Q_3 - Q_1 = 282,156 + 273,268 - 24,82 = 530,604 \text{ ккал/моль}.$$

Молекулярная масса пропана C_3H_8 равна 44. При сгорании 1 моля (44 г) этого газа выделяется 530,604 ккал, а поскольку, согласно условию, выделилось 13,2651 ккал, то, следовательно, было сожжено

$$n = \frac{13,2651}{530,604} = 0,025 \text{ моля пропана},$$

масса которого равна $44 \cdot 0,025 = 1,1 \text{ г}$.

115. Реакция протекает по уравнению



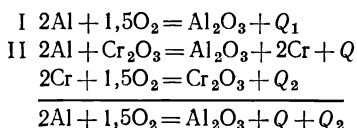
В 100 кг руды содержится 55%, т. е. 55 кг Cr_2O_3 ($M=152$). Из этого количества Cr_2O_3 получается

$$x = \frac{55 \cdot 104}{152} = 37,63 \text{ кг Cr } (A=52).$$

1 моль Cr_2O_3 реагирует с 2 молями алюминия ($A=27$). Масса алюминия, необходимого для реакции, составляет

$$y = \frac{55 \cdot 54}{152} = 19,54 \text{ кг Al}.$$

Тепловой эффект реакции восстановления Cr_2O_3 рассчитывается следующим образом:



Тепловые эффекты реакций, которые протекают различными путями, но приводят к получению одних и тех же продуктов, должны быть равны (закон Гесса), поэтому

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q + Q_2, \\ Q &= Q_1 - Q_2. \end{aligned}$$

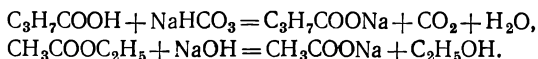
Для вычисления теплового эффекта подставим в последнее соотношение величины, известные из условия задачи:

$$\begin{aligned} Q &= 380 - 273 = 107 \text{ ккал/моль}, \\ n &= \frac{55\,000}{152} = 361,84 \text{ моля}. \end{aligned}$$

Общий тепловой эффект проведенного процесса равен

$$Q = 107 \cdot 361,84 = 38\,717 \text{ ккал}.$$

116. Первое из исследованных веществ ($M=88$) является либо *n*-масляной кислотой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, либо изомасляной кислотой $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, а второе — этилацетатом $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.



Согласно условию задачи, в процессе реакции образовалось 22 г, т. е. 0,2 моля $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$ ($M=110$). Следова-

тельно, в смеси содержалось 0,2 моля, или $0,2 \cdot 88 = 17,6$ г, кислоты. Этилацетата в смеси было $44 - 17,6 = 26,4$ г, или 0,3 моля. Из 0,3 моля этилацетата может быть получено 0,3 моля, т. е. $46 \cdot 0,3 = 13,8$ г, этилового спирта C_2H_5OH ($M=46$).

117. Для вычисления жесткости воды в немецких градусах массы растворенных в ней солей необходимо пересчитать на массы эквивалентных количеств CaO (1 немецкий градус соответствует 10 мг CaO, причем 1,4 мг CaO соответствуют 1 мг MgO).

$$M_{Ca(HCO_3)_2} = 162, \quad M_{CaO} = 56,$$

$$x_1 = \frac{128 \cdot 56}{162} = 44,2 \text{ мг CaO, т. е. } 4,42 \text{ немецких градуса;}$$

$$M_{Mg(HCO_3)_2} = 146, \quad M_{MgO} = 40,$$

$$x_2 = \frac{11,5 \cdot 40}{146} = 3,69 \text{ мг MgO, или } 0,369 \cdot 1,4 = 0,516 \text{ немецких градуса;}$$

$$M_{CaSO_4} = 136,$$

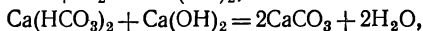
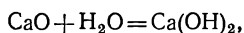
$$x_3 = \frac{15,4 \cdot 56}{136} = 6,34 \text{ мг CaO, или } 0,634 \text{ немецких градуса;}$$

$$M_{MgSO_4} = 120,$$

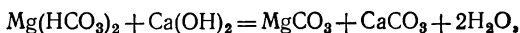
$$x_4 = \frac{3,9 \cdot 40}{120} = 1,3 \text{ мг MgO, или } 0,13 \cdot 1,4 = 0,182 \text{ немецких градуса.}$$

Общая жесткость равна $4,42 + 0,516 + 0,634 + 0,182 = 5,752$ немецких градуса. Поскольку 10 мг CaO соответствуют 0,357 мг-экв ионов кальция, жесткость воды равна $5,752 \times 0,357 = 2,05$ мг-экв.

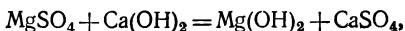
В 1 м³ этой воды содержится 128 г $Ca(HCO_3)_2$, 13,5 г $Mg(HCO_3)_2$, 3,9 г $MgSO_4$ и 15,4 г $CaSO_4$. При смягчении воды негашеной известью происходят реакции



$$y_1 = \frac{128 \cdot 56}{162} = 44,2 \text{ г CaO;}$$



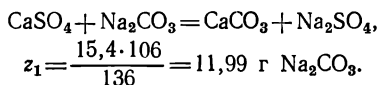
$$y_2 = \frac{13,5 \cdot 56}{146} = 5,18 \text{ г CaO;}$$



$$y_3 = \frac{3,9 \cdot 56}{120} = 1,82 \text{ г CaO.}$$

Общее количество CaO , необходимое для смягчения воды, составляет $44,2 + 5,18 + 1,82 = 51,20$ г, поэтому при 93%-ном содержании CaO в негашеной извести последняя потребуется в количестве $51,2 : 0,93 = 55,05$ г.

Для удаления постоянной жесткости, обусловленной наличием сульфатов магния и кальция, потребуется сода ($M = 106$), количество которой определяется согласно реакции



При действии негашеной извести MgSO_4 превращается в эквивалентное количество CaSO_4 , поэтому

$$z_2 = \frac{3,9 \cdot 106}{120} = 3,44 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Общее количество Na_2CO_3 равно $11,99 + 3,44 = 15,43$ г, а при 98%-ном ее содержании потребуется $15,43 : 0,98 = 15,74$ г соды.

118. Один немецкий градус жесткости соответствует 10 мг CaO ; 1,4 мг MgO соответствуют 1,0 мг CaO , следовательно, 22 мг MgO эквивалентны

$$x_1 = \frac{22 \cdot 1,4}{1,0} = 30,8 \text{ мг } \text{CaO}.$$

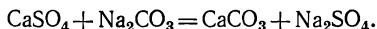
Общая жесткость воды равна $18,1 + 3,08 = 21,18$ немецких градуса. Если из этой величины на постоянную жесткость приходится 2,83% и, кроме того, известно, что 21,18 немецких градуса соответствуют содержанию 211,8 мг CaO в литре, т. е. в 1 м^3 воды содержится 211,8 г CaO , то

$$211,8 \text{ г} — 100\%,$$

$$x_2 — 2,83\%,$$

$$x_2 = 5,99 \text{ г } \text{CaO} \text{ постоянной жесткости.}$$

При удалении постоянной жесткости используется реакция



$$56,08 \text{ г } \text{CaO} \text{ соответствуют } 106 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3,$$

$$5,99 \text{ г } \text{CaO} — x_3 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3,$$

$$x_3 = 11,32 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Аналогичным образом следует рассчитывать также и количество Ca(OH)_2 , необходимое для устранения временной жесткости.

119. Ионы Ca^{2+} реагируют с $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ($M=202$), образуя нерастворимое соединение $\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2$, при этом
 404 г пермутита связывают 40 г-ионов Ca ,
 700 г пермутита — x_1 г-ионов Ca ,

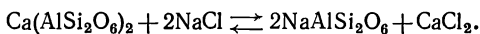
$$x_1 = \frac{40 \cdot 700}{404} = 69,3 \text{ г-ионов Ca.}$$

В 1 л воды содержится 0,036 г CaCO_3 , что соответствует 0,0144 г ионов кальция.

В 1 л воды содержится 0,0144 г кальция,
 в x_2 л воды — 69,3 г кальция,

$$x_2 = \frac{69,3}{0,0144} = 4395 \text{ л воды.}$$

Регенерация пермутита осуществляется по уравнению



На 404 г пермутита расходуется 117 г хлорида натрия,
 на 700 г пермутита — x_3 г хлорида натрия,

$$x_3 = \frac{117 \cdot 700}{404} = 203 \text{ г NaCl.}$$

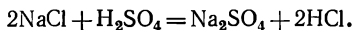
120. В течение суток через катализатор пропускается

$$\frac{8 \cdot 1000 \cdot 0,05 \cdot 24 \cdot 1000}{22,4} = \frac{9,6 \cdot 10^6}{22,4} = 0,428 \cdot 10^6 \text{ моля} = 428 \text{ кмоль SO}_2.$$

На ванадиевом катализаторе не прореагирует $428 \times 0,04 = 17,12$ кмоль, или $17,12 \cdot 64 = 1095,68$ кг = 1,096 т, двуокиси серы, которые занимают объем $17,12 \cdot 22,4 = 384 \text{ м}^3$.

На железоокисном катализаторе потери возрастают в $35 : 4 = 8,75$ раза (числа 35 и 4 означают проценты потерь на ванадиевом и железоокисном катализаторах соответственно).

121. Реакция, лежащая в основе производства соляной кислоты, описывается уравнением



Из приведенного уравнения следует, что для получения 1 моля Na_2SO_4 ($M=142$) необходимо 2 моля NaCl ($M=58,5$) и 1 моль H_2SO_4 ($M=98$), при этом образуется 2 моля HCl ($M=36,5$).

В 15 т 98,6%-ного Na_2SO_4 содержится 14,79 т чистого Na_2SO_4 , что составляет $14790 : 142 = 104,16$ кмоль безвод-

ного сульфата натрия. Для получения этого количества сульфата натрия необходимо:

$$x_1 = \frac{2 \cdot 104,16 \cdot 100 \cdot 58,5}{95 \cdot 1000} = 12,8 \text{ т NaCl (95\%-ного)}$$

и

$$x_2 = \frac{104,16 \cdot 100 \cdot 98}{93 \cdot 1000} = 10,97 \text{ т H}_2\text{SO}_4 \text{ (98\%-ной)}.$$

При этом получается

$$x_3 = \frac{2 \cdot 104,16 \cdot 100 \cdot 36,5}{33 \cdot 1000} = 23,02 \text{ т HCl (33\%-ной)}.$$

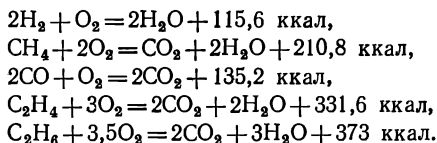
Концентрация полученного раствора (моль/л) вычисляется по формуле

$$c_M = \frac{10c\%d}{M} = \frac{10 \cdot 33 \cdot 1,167}{36,5} = 10,56 \text{ моль/л.}$$

Расход топлива на производство 15 т 98,6%-ного Na_2SO_4 , содержащего 14,79 т чистого сульфата, составит $14,79 \times 0,16 = 2,37$ т.

122. Для получения 1 т водяного пара при температуре 100°C из 1 т воды, взятой при 10°C , потребуется $Q = 1000 \text{ кг} \times c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t + 1000 Q_{\text{исп}} = 1000 \cdot 1 \cdot 90 + 1000 \cdot 519 = 609 \text{ 000 ккал}$. Так как тепловые потери составляют 75%, то придется затратить 2 436 000 ккал.

Вычислим количество тепла, выделяющегося при сгорании 1 м³ (1000 л) светильного газа. Этот объем газа включает 480 л водорода, 26 л этилена, 330 л метана, 20 л этана, 90 л окиси углерода и 60 л негорючих газов. Тепловые эффекты реакций горения известны:



Водород (480 л), содержащийся в 1 м³ светильного газа, выделит при сгорании

$$Q = \frac{115,6 \cdot 480}{44,8} = 1238,6 \text{ ккал.}$$

Аналогично устанавливаем, что при сгорании
метана выделится 3105,5 ккал,
окси углерода — 271,4 ккал,
этилена — 296 ккал,
этана — 333 ккал.

В целом при сгорании 1 м³ светильного газа выделится 5244,5 ≈ 5245 ккал. Ранее было установлено, что для получения 1 т водяного пара необходимо затратить 2 436 000 ккал. Следовательно, для получения такого количества тепла потребуется сжечь $V = 2\,436\,000 : 5245 = 464,45$ м³ светильного газа, а расход газа в сутки составит $464,45 \cdot 24 = 11146,8$ м³.

123. Молярная теплота испарения тетрахлорэтана C₂H₂Cl₄ (M=168) может быть вычислена по правилу Трутона

$$T \cdot 21 = (147 + 273) \cdot 21 = 8820 \text{ ккал/моль.}$$

Теплота испарения в расчете на 1 кг составит

$$\frac{1000 \cdot 8820}{168} = 52\,500 \text{ кал/кг} = 52,5 \text{ ккал/кг.}$$

Для испарения 100 кг тетрахлорэтана потребуется $52,5 \times 100 = 5250$ ккал.

Тепло, необходимое для нагревания 100 кг тетрахлорэтана от 20 до 147°C, будет равно

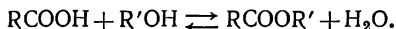
$$100 [(147 - 20) \cdot 0,5] = 6350 \text{ ккал.}$$

В сумме для нагревания и испарения 100 кг вещества требуется $5250 + 6350 = 11\,600$ ккал.

Теоретический расход водяного пара для получения этого количества тепла (если пренебречь тепловыми потерями) составит

$$11\,600 : (667 - 147) = 22,3 \text{ кг.}$$

124. Реакция этерификации является обратимой



По данным эксперимента константа этого равновесия равна

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOON}] [\text{R}'\text{OH}]} = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4.$$

Если спирт использован в трехкратном (мольном) избытке и прореагировало x молей спирта, то справедливо

соотношение

$$\frac{x^2}{(1-x)(3-x)}=4.$$

(Количество молей эфира равно количеству молей образующейся воды, поэтому в числителе стоит x^2).

Решаем полученное уравнение:

$$\frac{x^2}{3-3x-x+x^2}=4;$$

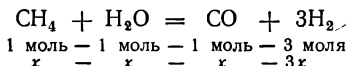
$12-12x-4x+4x^2=x^2$; $3x^2-16x+12=0$, по формуле решения квадратного уравнения $ax^2+bx+c=0$

$$x=\frac{-b \pm \sqrt{b^2-4ac}}{2a}=\frac{16 \pm \sqrt{112}}{6}=\frac{16 \pm 10,6}{6}.$$

Получаем два значения x : $x_1=4,43 > 1$ и $x_2=0,9 < 1$. Первое из этих значений не соответствует условию задачи, так как $x \leq 1$, следовательно, $x=x_2=0,9$.

Итак, выход эфира в указанных условиях составляет 0,9 моля, или 90% (молярных).

125. Конверсия метана водяным паром происходит по уравнению



В смеси содержится $x+3x=4x$ молей смеси окиси углерода и водорода.

Во взятой пробе смеси газов при указанных условиях содержалось

$$n=\frac{pV}{RT}=\frac{753 \cdot 0,42}{760 \cdot 0,082 \cdot 298}=0,017 \text{ моля газов.}$$

На долю оставшегося метана (пары воды сконденсированы) приходится $(n-4x)$ молей. Количество молей метана, которые были взяты для конверсии, определяется из соотношения $x+(n-4x)=n-3x$, а степень конверсии равна $x/(n-3x)$.

Вычислим количество тепла, выделившегося при сгорании смеси:

$\text{CO}+0,5 \text{ O}_2=\text{CO}_2+Q_1$, $Q_1=26,4$ ккал/моль, смесь содержит x молей CO, выделится $26,4 x$ ккал;

$\text{H}_2+0,5\text{O}_2=\text{H}_2\text{O}+Q_2$, $Q_2=68,3$ ккал/моль, смесь содержит $3x$ молей H_2 , выделится $3 \cdot 68,3 x=204,9 x$ ккал;

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q_3$, $Q_3 = 212,8$ ккал/моль, смесь содержит $n-4x$ молей метана, выделится $212,8 (n-4x)$ ккал.

В общем итоге выделится

$26,4x + 204,9x + 212,8(n-4x) = 212,8n - 619,9x = 1,138$ ккал. Известно, что $n = 0,017$, тогда $212,8 \cdot 0,017 - 619,9x = 1,138$; $3,618 - 619,9x = 1,138$; $619,9x = 2,480$ и $x = 0,004$. Таким образом, в газовой смеси содержится $0,004$ моля CO , $0,012$ моля H_2 , полученные из $0,004$ моля CH_4 , и $0,001$ моля непрореагировавшего CH_4 . Для проведения реакции было взято $0,004 + 0,001 = 0,005$ моля CH_4 . Таким образом, степень конверсии

$$P = \frac{0,004}{0,017 - 0,012} = \frac{0,004}{0,005} = 0,8, \text{ т. е. } 80\%.$$

126. а. $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, A — двуокись серы, сернистый ангидрид;

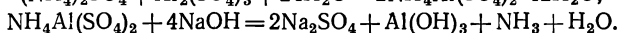
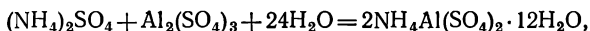
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, B — трюхюкись серы, серный ангидрид;

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, C — серная кислота;

$3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, D — сульфат алюминия;

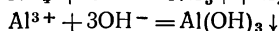
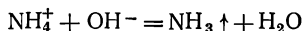
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, E — сульфат аммония.

Из раствора сульфатов аммония и алюминия выпадают кристаллы двойной соли (квасцов) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ как наименее растворимой из имеющихся в растворе (F)



G — аммиак, H — гидроксид алюминия.

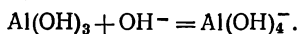
Уравнения реакций лучше представить в ионном виде



Амфотерный гидроксид алюминия реагирует с избытком NaOH :



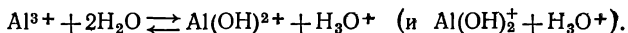
I — алюминат натрия



б. Для производства серной кислоты помимо серы используются в качестве сырья пирит, марказит FeS_2 , ангидрит CaSO_4 .

в. Сульфат аммония используется как удобрение.

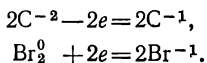
г. Растворы солей алюминия обладают кислотной реакцией, так как ионы алюминия гидролизуются:



д. Квасцы имеют общую формулу $M^{\text{I}}M^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и используются как дубильные вещества (для светлых кож — алюмокалиевые), для пропитки бумаги (предотвращают «расплывание» чернил), а также пропитки тканей в текстильном производстве.

е. Амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$.

127. В молекуле этилена каждый атом водорода имеет формальную степень окисления +1, и, следовательно, атомы углерода находятся в степени окисления —2. В дибромэтано атомы брома имеют степень окисления —1, степень окисления атомов водорода +1, отсюда следует, что степень окисления атомов углерода в нем равна —1. Таким образом, присоединение брома к этилену формально является окислительно-восстановительной реакцией, при которой углерод окисляется, а бром восстанавливается



128. а. Изопрен.

б. Основные методы получения соединения А основаны на следующих превращениях:

1) конденсация ацетона с ацетиленом с последующим гидрированием и дегидратацией; 2) димеризация пропилена с последующим деметилированием; 3) конденсация изобутилена с формальдегидом; 4) дегидрирование изопентана; 5) переработка газов крекинга нефти.

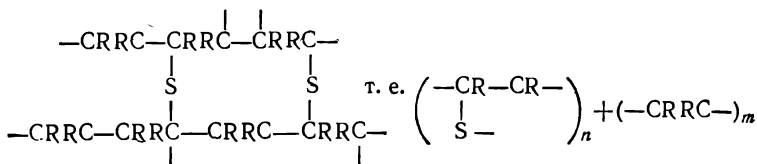
в. Изопреновый, синтетический, искусственный каучук.

г. Возможность получения каучуков повышенного качества основана на использовании катализаторов стереоспецифической полимеризации, которые имеют различные названия (в частности, катализаторов Циглера).

д. Циглер (ФРГ) и Натта (Италия).

е. Стереорегулярный каучук характеризуется повышенной механической сопротивляемостью, устойчивостью к старению, окислению, действию реагентов различного характера.

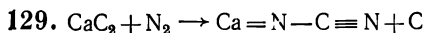
ж. Если представить структуру звена полимера в цепи как $-\text{RC}-\text{CR}-$, то строение «сетчатого» (сшитого) полимера можно изобразить следующим образом:



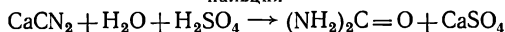
Моль серы приходится на моль фрагмента мономера, поэтому ее содержание в продукте может достигать

$$\frac{32 \cdot 100}{68 \cdot 132} = 32\%.$$

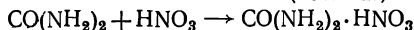
з. Бутадиен-стирольный каучук (сополимер), Buna S.



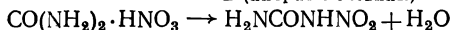
цианамид
кальция



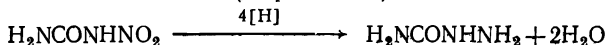
A (мочевина)



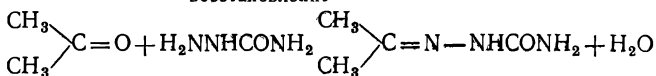
B (нитрат мочевины)



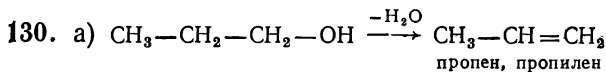
C (нитромочевина)



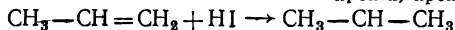
электрохимическое восстановление D (семикарбазид)



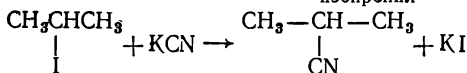
E (семикарбазон
ацетона)



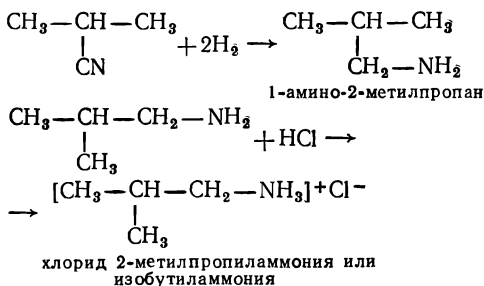
пропен, пропилен



2-иодпропан, иодистый
изопропил



2-цианпропан,
изобутиронитрил



б. При 100%-ном выходе из 60 г (1 моль) *n*-пропилового спирта можно получить 109,5 г хлорида изобутиламмония. Если получено 62,5 г, то выход составляет

$$\frac{62,5 \cdot 60}{109,5} = 34,2\%.$$

131. Дегидратация этанола протекает по двум направлениям:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

При условиях, указанных в задаче, все реагенты находятся в парообразном состоянии. Пусть в газовой смеси содержится x молей C_2H_4 ($M=28$), y молей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ($M=74$) и z молей не вступившего в реакцию этанола ($M=46$). (Пары воды из смеси удалены.) Число молей газовой смеси, определенное из уравнения Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$, составляет $n = 9,4 \cdot 10^{-3}$ моля. Для проведения реакции было взято $n_0 = \frac{0,503}{46} = 10,9 \cdot 10^{-3}$ моля.

Исходя из условий задачи, составляем систему алгебраических уравнений:

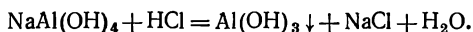
$$\begin{cases}
 x + y + z = 9,4 \cdot 10^{-3}, \\
 28x + 74y + 46z = 39,2 \cdot 9,4 \cdot 10^{-3}, \\
 10,9 \cdot 10^{-3} - x - 2y = z.
 \end{cases}$$

При решении системы получаем: $x = 5,9 \cdot 10^{-3}$ моля и $y = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моля, откуда следует, что реакция на $(5,9 : 10,9) \cdot 100 = 54\%$ идет по пути внутримолекулярной дегидратации (1) и на $(1,5 : 10,9) \cdot 100 = 28\%$ — по пути межмолекулярной дегидратации (2).

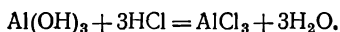
132. Соли металлов, которые сильно гидролизуются в водных растворах (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), при действии щелочей образуют амфотерные гидроксиды, которые при избытке щелочей превращаются в соли (алюминаты, хромиты, цинкаты, плумбиты)



Обработка таких солей кислотами приводит к выделению осадков нерастворимых гидроксидов



При избытке кислоты выпавшие гидроксиды растворяются с образованием солей



133. Цель данного задания — научить школьников самостоятельно, пользуясь справочной литературой, находить нужные сведения. Предлагаемые здесь ответы не являются исчерпывающими.

а. *Мезомерия* — метод описания истинного строения молекул (распределения электронной плотности) с использованием формальной комбинации нескольких структурных формул, каждая из которых является граничной, предельной структурой, соответствующей предельным случаям распределения электронов.

б. *Выход по току* — отношение количества какого-либо интересующего нас вещества, полученного при электролизе на одном из электродов, к общему количеству тока, прошедшего через электролит.

в. *Таутомерия* — явление обратимой изомеризации двух веществ, вследствие которого даже при выделении одного из изомеров, входящих в смесь, в чистом виде через некоторое время вновь устанавливается равновесие, характеризующееся наличием смеси изомеров. Такие процессы наблюдаются при наличии в молекуле органического соединения групп (особенно нескольких) NO_2 , NO , CO и насыщенных $\text{C}-\text{H}$ -групп у соседних атомов углерода. (Другим примером таутомерии является равновесие между нециклической и циклическими формами моносахаридов.— *Ред.*)

г. *Диспропорционирование*. Обычно под этим термином понимают окислительно-восстановительные процессы, при которых и окислителем и восстановителем является один и

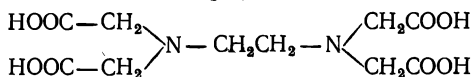
тот же элемент. При этом его атомы переходят из одной степени окисления в две другие — более окисленную и восстановленную, например



(В некоторых случаях диспропорционированием называют превращение свободных радикалов при крекинге с образованием смеси алкана и алкена, а также ряд других еще более сложных реакций.— *Ред.*)

д. *Нутча, или нутч-фильтр*. Так называют аппараты, используемые в промышленности для фильтрования суспензий твердых тел в жидкостях.

е. *ЭДТУК (EDTA)* — часто используемое сокращение названия этилендиаминтетрауксусной кислоты



которая образует со многими катионами прочные комплексные соединения, используемые в химическом анализе.

ж. *Амфиболы* — минералы, содержащие силикаты магния, железа, кальция и натрия; в качестве примесей они содержат также цветные металлы. Амфиболы (или амфиболиты) обычно входят в состав магматических и метаморфических образований.

з. *Стехиометрия* — количественное описание соотношений между реагирующими веществами и продуктами реакций, соотношения элементов при образовании химических соединений.

и. *ДДТ* — сокращенное техническое название одного из инсектицидов [полное его название 4,4'-дихлордифенил-

трихлорэтан ($\text{Cl}-\langle \bigcirc \rangle-\text{CHCl}_3$ — *Ред.*].

к. *Стереои́зомерия* — явления возникновения изомеров, отличающихся расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связи атомов. Разница в пространственном строении таких веществ приводит к существенному отличию некоторых из их свойств, в частности оптических (а особенно сильно проявляется в биологическом действии.— *Ред.*).

134. На рисунке показана схема установки для добычи магния из морской воды. Этот металл широко используется

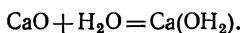
для производства легких сплавов для авиационной промышленности (которые включают до 90% магния, а также алюминий, цинк, марганец, кремний, кадмий, олово и др.). Магний входит в состав алюминиевых сплавов, устойчивых к воздействию морской воды, и ряда сплавов на основе цинка. Чистый магний не находит применения в конструкционных материалах, однако он широко используется для катодной защиты, как компонент зажигательных смесей, поглотитель газов (в радиоэлектронной аппаратуре), восстановитель (в металлургии — при производстве бериллия и титана), а также как реагент в органическом синтезе для получения магний-органических соединений (реактивов Гриньяра).

Магний добывают из морской воды в ходе нижеследующих процессов.

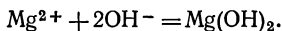
Раковины морских моллюсков, состоящие главным образом из карбоната кальция, при обжиге подвергаются разложению (А)



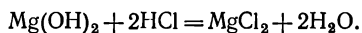
Газообразный CO_2 улетучивается при нагревании (2). Окись кальция по линии 4 поступает в аппарат В, где осуществляется «гашение извести»



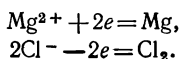
Гидроксид кальция по линии 5 вводится в реактор С, где при строго контролируемой величине рН производится осаждение



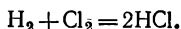
Выпавший гидроксид магния отфильтровывается (D), а затем под действием соляной кислоты превращается в реакторе Е в хлорид магния



По линии 8 отводятся щелоки после нейтрализации, а по линии 10 раствор хлорида магния подается в выпарные аппараты, где упаривается и выделяется в частично обезвоженном виде $\text{MgCl}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$. Далее по линии 15 раствор поступает в электролизер Н. В качестве добавок (плавня) используют NaCl и CaCl_2 . При электролизе происходят следующие основные процессы:



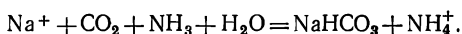
Расплавленный магний собирается на поверхности, откуда удаляется по линии 16, а хлор направляется в горелки G, где реагирует с водородом



Газообразный хлористый водород поглощается водой, полученной в процессе обезвоживания хлорида магния, и раствор соляной кислоты по линии 11 поступает в нейтрализатор E.

135. а. Упрощенная схема, представленная на рис. 2, иллюстрирует метод получения соды по способу Сольве. Каменную соль растворяют в воде и раствор очищают от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Полученный таким образом раствор в абсорбционных колоннах насыщают последовательно аммиаком и двуокисью углерода. В ходе этого процесса осаждается гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , наименее растворимый из всех веществ, имеющих в равновесной смеси.

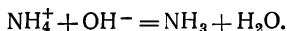
б. Весь процесс в целом может быть описан уравнением



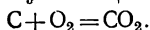
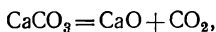
В ходе процесса (1) используется NH_3 под давлением 500 мм рт. ст. при температуре 50°C и CO_2 под давлением 2,5 атм при температуре 30°C . Кальцинацию проводят в ротационных печах 2 при температуре $140\text{--}160^\circ\text{C}$



Регенерация аммиака (3) осуществляется подщелачиванием маточных растворов после кристаллизации гидрокарбоната негашеной известью и отгонкой газообразного аммиака на ректификационных колоннах

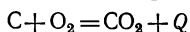


Процесс производится при атмосферном давлении и температуре отходящих газов $80\text{--}85^\circ\text{C}$. В печах для обжига известняка (4) (который осуществляется при температуре около 1000°C) происходят реакции

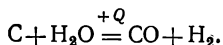


Показанные на рисунке аппараты 5—8 изображают схему производства аммиака, необходимого для производства соды. В газогенераторе 5 осуществляется получение

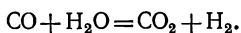
водяного газа из кокса и паров воды. Процесс происходит в два этапа: холостой ход (этап разогрева) —



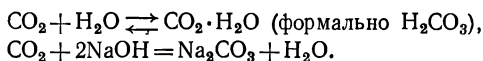
и рабочий ход, протекающий при температуре около 1000°C и атмосферном давлении —



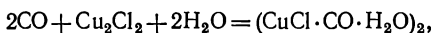
Для поддержания материального и энергетического балансов в газогенератор подается кислород (воздух). В конверторах 6 водяной газ подвергается конверсии на катализаторе, содержащем Fe_3O_4 и Cr_2O_3 при температуре около 450°C



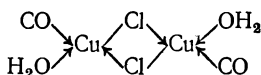
Полученный полуводяной и конверсионный газы в колоннах 7 промывают под давлением водой для очистки от CO_2 , затем для более тонкой очистки их промывают растворами щелочей



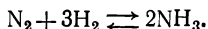
Для очистки от CO газовую смесь промывают растворами, содержащими Cu_2Cl_2 ,



при этом образуется комплексное соединение меди (I), строение которого может быть передано формулой

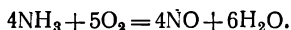


Очищенную азото-водородную смесь направляют в колонны синтеза аммиака 8

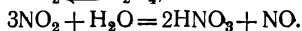
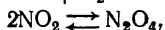
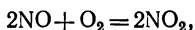


Синтез проводят под давлением 100—1000 атм при температуре $400\text{—}600^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора, полученного восстановлением смеси Fe_2O_3 , Al_2O_3 и K_2O водородом. После процесса «контактирования» газ содержит 8—25% аммиака, который конденсируется, а непрореагировавшие газы вновь направляются в реактор 8. Каталитическое окисление аммиака 9 проводится на платиново-родиевом катализаторе или платиновом (он дает худшие результаты),

изготовленном в виде сетки,

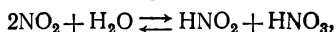


Продолжительность контакта при 800°C не превышает 10^{-4} с. В абсорберах 10 происходит поглощение окислов азота NO_2 и N_2O_4 , причем при понижении температуры сначала происходит окисление NO до NO_2

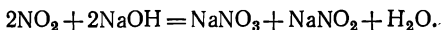


Процесс может проводиться как при атмосферном давлении, так и при давлении 8—9 атм.

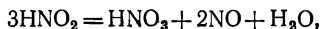
[При низких температурах растворение NO_2 в воде дает смесь кислот. Этот процесс



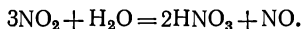
легко обнаруживается при поглощении NO_2 растворами щелочей



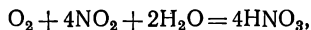
При повышенных температурах — а температура нитрозных газов даже после охлаждения в теплообменниках составляет $60\text{—}100^\circ\text{C}$ — NO_2 реагирует с водой только по приведенному ниже уравнению, которое можно объяснить как результат «диспропорционирования»,



т. е.

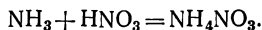


Непоглощенная окись азота NO возвращается в производство и смешивается с нитрозными газами, вследствие чего их температура понижается и содержание в них NO_2 увеличивается. В целом процесс часто описывают уравнением



поскольку в конечном итоге NO почти полностью превращается в NO_2 . Ликвидация остатков окислов азота (знаменитые «лисы хвосты» рыжих газов над выхлопными трубами азотнокислотных заводов) является одной из важных проблем в работе по защите окружающей среды.— *Ред.*]

В реакторах 11 осуществляется производство нитрата аммония



При этом происходит реакция между раствором азотной кислоты и газообразным аммиаком.

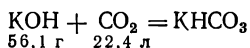
Конечными продуктами описанных процессов производства являются: *A* — сода; *B* — хлорид кальция (отбросы); *C* — разбавленная азотная кислота; *D* — аммиачная селитра; *E* — аммиак.

136. Разность объемов взятой смеси (15 мл) и смеси, полученной после сжигания (8,72 мл), составляет 15—8,72=6,28 мл. Это объем смеси кислорода и водорода, которые вступили в реакцию с образованием паров воды, сконденсировавшихся при 0°C.

Объемы прореагировавших H_2 и O_2 относятся, как 2 : 1, т. е. в реакцию вступило 2,093 мл кислорода и 4,186 мл водорода. Следовательно, в 15 мл исходной смеси содержалось 2,093 мл O_2 , т. е. его процентное (по объему) содержание в 10 мл воздуха было равно

$$\frac{2,093 \cdot 100}{10} = 20,93\%.$$

137. При насыщении раствора гидроокиси калия двуокисью углерода образуется кислая соль



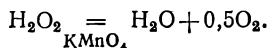
Масса раствора КОН равна $150 \cdot 1,149 = 172,4$ г; при концентрации раствора 16% в нем содержится $172,4 \cdot 0,16 = 27,58$ г, или

$$\frac{27,58}{56,1} = 0,4916 \text{ моля КОН.}$$

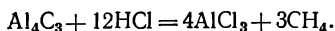
Согласно приведенному уравнению, это количество щелочи может прореагировать с 0,4916 моля CO_2 , объем которого нетрудно вычислить, воспользовавшись уравнением Менделеева — Клапейрона

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,4916 \cdot 0,082 \cdot 297 \cdot 760}{769} = 11,832 \text{ л.}$$

138. Перекись водорода под действием раствора перманганата калия разлагается с выделением кислорода



Карбид алюминия под действием соляной кислоты образует метан и хлорид алюминия

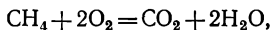


При смешении образовавшегося кислорода ($M=32$) и метана ($M=16$) получается газовая смесь, плотность которой по водороду равна 14, т. е. ее средняя молекулярная масса составляет $M=2 \cdot 14=28$. Если обозначить объемную долю кислорода через x , а объемную долю метана через $(1-x)$, то получим соотношение

$$\bar{M} = 32x + 16(1-x) = 28, \text{ откуда } x = \frac{12}{16} = \frac{3}{4} = 0,75,$$

т. е. в смеси содержится 75% кислорода (3 объема) и 25% метана (1 объем).

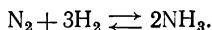
При поджигании смеси метан сгорает



причем 1 объем метана реагирует с 2 объемами кислорода, следовательно, 1 объем кислорода остается не прореагировавшим.

Для полноты протекания процесса следует добавить метан в количестве, равном $1/2$ объема оставшегося кислорода, т. е. $1/8$ первоначального объема газовой смеси.

139. Реакция между азотом и водородом протекает по уравнению



В результате реакции из 1 моля азота и 3 молей водорода получается 2 моля аммиака. Давление внутри сосуда определяется числом молей содержащихся в нем газов.

Пусть в исходной газовой смеси было x молей азота и y молей водорода. При этом

$$V_0 p_0 = (x + y) RT.$$

В реакцию вступило $0,1 x$ моля азота, а следовательно, $0,3 x$ моля водорода, в результате чего образовалось $0,2 x$ моля аммиака. После реакции в газовой смеси будет содержаться $0,9 x$ моля азота, $(y - 3 x)$ молей водорода и $0,2 x$ моля аммиака, общее число молей которых составит

$$0,9x + y - 0,3x + 0,2x = 0,8x + y.$$

В соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$V_0 p_1 = (0,8x + y) RT.$$

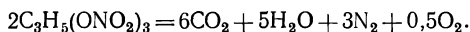
Поскольку ни объем сосуда, ни температура не изменились, а $p_1 = 0,95 p_0$, то

$$\frac{V_0 p_1}{V_0 p_0} = \frac{(0,8x + y) RT}{(x + y) RT}; \quad \frac{p_1}{p_0} = \frac{0,8x + y}{x + y} = 0,95,$$

или $0,8x + y = 0,95x + 0,95y$, т. е. $0,05y = 0,15x$; следовательно, $x : y = 1 : 3$. Таким образом, в состав исходной газовой смеси входило 25% азота и 75% водорода.

(Задачу можно также решить, предположив, что в сосуде содержится 1 моль азота и y молей водорода, однако в любом случае мы найдем только соотношение $N_2 : H_2$, а не абсолютные количества этих газов.— *Ред.*)

140. Процесс полного разложения «нитроглицерина» [тринитрата глицерина ($M = 227,1$)] описывается уравнением



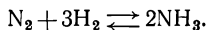
При температуре $2600^\circ C$ все продукты реакции будут находиться в газообразном состоянии.

Масса 1 л нитроглицерина равна $1\,000 \cdot 1,596 \text{ г} = 1596 \text{ г}$, что соответствует 7,03 моля.

Согласно уравнению реакции, из 1 моля нитроглицерина образуется 7,25 моля газов, т. е. при взрыве 7,03 моля нитроглицерина получится $7,03 \cdot 7,25 = 50,95$ моля газообразных продуктов, которые при взрыве создадут в объеме 1 л давление

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{50,95 \cdot 0,082 \cdot 2873}{1} = 12\,003 \text{ атм.}$$

141. При пропускании азото-водородной смеси через катализатор образуется аммиак



Объем смеси газов до реакции был равен

$$4V + V = 5V \text{ (5 единиц объема).}$$

Предположим, что прореагировало x единиц объема азота, при этом в реакцию вступает $3x$ единиц объема водорода и в результате образуется $2x$ единиц объема аммиака.

Изменение объема газовой смеси составит $2x$ единиц объема. Отсюда следует, что после возвращения системы к первоначальному давлению и температуре ее объем изменится от $5V$ до $(5-2x)V$.

Объем и давление газов до реакции связаны уравнением

$$p_1 V_1 = \frac{p_0 V_{01}}{T_0} \cdot T_1,$$

а после образования аммиака —

$$p_2 V_2 = \frac{p_0 V_{02}}{T_0} \cdot T_2.$$

Поделив эти выражения и подставив соответствующие данные из условия задачи, находим

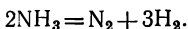
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_{01} T_1}{V_{02} T_2} = \frac{1}{3}.$$

Однако, как установлено ранее, $V_{01} = 5V$, $V_{02} = (5-2x)V$ и по условию задачи $T_1 = 300\text{K}$, $T_2 = 1123\text{K}$. Отсюда

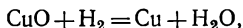
$$\frac{1}{3} = \frac{5}{5-2x} \cdot \frac{300}{1123},$$

следовательно, $x = 0,5$. Это означает, что при данных условиях прореагировала половина находившегося в газовой смеси азота, т. е. степень его превращения равна 50%.

142. При пропускании через газовую смесь искрового электрического разряда происходит количественное разложение аммиака (увеличение объема)



Далее при пропускании образовавшейся газовой смеси азота и водорода над окисью меди происходит реакция



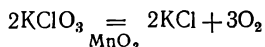
а после высушивания газовой смеси остается только азот, объем которого равен 7 мл.

Пусть в смеси было x мл NH_3 , y мл N_2 и z мл H_2 (объемные соотношения газов пропорциональны мольным). Объем смеси 1 до разложения аммиака составляет $x+y+z=20$. После разложения x мл NH_3 образуется $x/2$ мл и $3x/2$ мл H_2 , а объем газовой смеси 2 становится равным $x/2+3x/2+y+z=2x+y+z=28$, отсюда $x=8$ мл. Оставшийся после окис-

ления аммиака азот будет занимать объем $y + x/2 = 7$ мл. Поэтому $y = 3$ мл и, следовательно, $z = 20 - 8 - 3 = 9$ мл.

Процентное содержание газов в смеси (по объему): аммиак — $(4 : 20) \cdot 100 = 20\%$, азот — $(3 : 20) \cdot 100 = 15\%$ и водород — $(9 : 20) \cdot 100 = 45\%$.

143. В 40 г 98%-ной бертолетовой соли содержится $40 \cdot 0,98 = 39,2$ г KClO_3 . Разложение KClO_3 в присутствии MnO_2 приводит к выделению кислорода



245 г KClO_3 выделяют 3,22,4 л O_2 ,

39,2 г KClO_3 — x л O_2 ,

$$x = \frac{39,2 \cdot 3,22,4}{245} = 10,752 \text{ л } \text{O}_2.$$

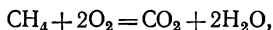
Объем кислорода, вычисленный при нормальных условиях, следует пересчитать на реальные условия эксперимента

$$pV = nRT = \frac{p_0 V_0}{273} \cdot T,$$

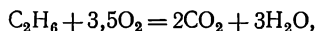
$$V = \frac{p_0 V_0 \cdot 295}{273 \cdot (742 + 10,64)} = \frac{760 \cdot 10,752 \cdot 295}{273 \cdot 752,64} = 11,73 \text{ л.}$$

(Добавленная к атмосферному давлению величина 10,64 мм рт. ст. соответствует давлению водяного столба высотой 14 см.)

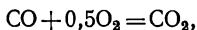
144. В 1 м³ (1000 л) природного газа содержится 850 л (37,95 моля) метана, 60 л (2,68 моля) этана и 30 л (1,34 моля) СО. Остальное приходится на азот, двуокись углерода, инертные газы, которые не принимают участия в реакциях горения.



т. е. на сгорание 1 моля метана расходуется 2 моля кислорода, на 37,95 моля потребуется $37,95 \cdot 2 = 75,90$ моля O_2 .



следовательно, для сгорания 1 моля этана требуется 3,5 моля O_2 , а для сгорания 2,68 моля этана будет затрачено $3,5 \cdot 2,68 = 9,38$ моля O_2 .

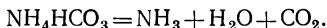


поэтому для сгорания 1 моля окиси углерода необходимо затратить 0,5 моля O_2 , а для сгорания 1,34 моля CO надо взять $0,5 \cdot 1,34 = 0,67$ моля O_2 .

Таким образом, всего потребуется $75,90 + 9,38 + 0,67 = 85,95$ моля O_2 . В 1 m^3 воздуха содержится 210 л (9,38 моля) O_2 . Для сгорания 1 m^3 природного газа понадобится израсходовать

$$V = \frac{85,95}{9,38} = 9,17 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

145. Разложение гидрокарбоната аммония при $300^\circ C$ дает три газообразных (при этих условиях) вещества



В результате разложения 1 моля соли получится по 1 молю продуктов реакции, т. е. 3 моля газообразных веществ.

В соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$ 1 моль NH_4HCO_3 при $300^\circ C$ (573 K) и давлении 836 мм рт. ст. (1,1 атм) дает 3 моля газов

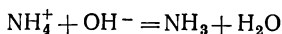
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 573}{1,1} = 128,2 \text{ л.}$$

Молекулярная масса NH_4HCO_3 равна 79; 1 г этой соли составляет $\frac{1}{79}$ моля и продукты ее разложения при указанных условиях занимают объем

$$V = \frac{128,2}{79} = 1,62 \text{ л.}$$

В 1 т NH_4HCO_3 содержится $1000:79 = 12,66$ кмоля и при его разложении будет получено по 12,66 кмоля аммиака, паров воды и двуокиси углерода.

146. В 2 л 1,5 н. раствора щелочи содержится $2 \cdot 1,5 = 3$ моля гидроксид-ионов, которые при реакции



смогут выделить 3 моля аммиака (67,2 л при нормальных условиях).

147. При нормальных условиях газовая смесь будет занимать объем (давление равно 1 атм)

$$V_0 = \frac{V_1 T_0}{T_1} = \frac{500 \cdot 273}{295} = 462,71 \text{ мл.}$$

Ее средняя молекулярная масса $\bar{M} = \frac{0,3103 \cdot 22410}{462,71} = 15,02$.

С другой стороны, $\bar{M} = 28x + 2(1-x) = 15,02$, где x — количество молей H_2 в смеси. Для газов молярные отношения совпадают с объемными. Из приведенного уравнения находим $x = 0,5$, т. е. в смеси содержится 50% окиси углерода и 50% водорода (по объему).

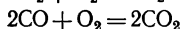
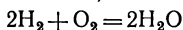
Соответственно с указанным составом парциальные давления газов также будут одинаковы и равны 0,5 атм.

В 15 г смеси (1 моль) содержится 1 г H_2 и 14 г CO, в 0,3103 г смеси — x г H_2 и y г CO,

$$x = \frac{1 \cdot 0,3103}{15} = 0,0207 \text{ г } H_2, \quad y = \frac{0,3103 \cdot 14}{15} = 0,2896 \text{ г CO}.$$

Эти величины, выраженные в процентах, составят соответственно

$$\frac{0,0207 \cdot 100}{0,3103} = 6,67\% H_2 \text{ и } \frac{0,2896 \cdot 100}{0,3103} = 93,33\% CO \text{ (по массе).}$$



При сгорании каждого из названных газов расходуется одинаковый объем кислорода, поэтому на сжигание любого объема указанной смеси пойдет вдвое меньший объем кислорода, т. е. для сжигания 462,7 мл указанной смеси необходимо затратить 231,35 мл кислорода; если считать, что в воздухе содержится 21% кислорода, то объем воздуха будет равен $231,35 : 0,21 = 1102$ мл (условия нормальные).

148. По закону Бойля — Мариотта при постоянной температуре $p_1 V_1 = p_2 V_2$, откуда объем кислорода равен

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{135 \cdot 4}{1} = 540 \text{ л.}$$

149. Предварительно необходимо вычислить собственное давление водорода в эвдиометре.

$$p_{H_2} = p_{изм} + 10h^2 \frac{d_1}{d_2} - p_{H_2SO_4}.$$

где $p_{изм} = 752$ мм рт. ст.,

$$p_{H_2SO_4} = 0,9 p_{H_2O} = 0,9 \cdot 14,52 = 13,07 \text{ мм рт. ст.,}$$

$$h_2 = 27 \text{ см,}$$

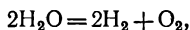
$$d_1 = 1,15 \text{ г/см}^3, \quad 10 h^2 (d_1/d_2) = 10 \cdot 27 \cdot (1,15 : 13,6) = \\ = 22,83 \text{ мм рт. ст.}, \\ d_2 = 13,6 \text{ г/см}^3.$$

Следовательно, $p_{H_2} = 752 + 22,83 - 13,07 = 761,76 \text{ мм рт. ст.}$

При нормальных условиях водород займет объем

$$V_0 = \frac{V_1 p_1 T_0}{p_0 T_1} = \frac{12 \cdot 761,76 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 11,31 \text{ см}^3.$$

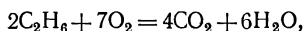
По условию задачи объем кислорода соответствует объему водорода, выделившегося при электролизе водного раствора H_2SO_4 ; поскольку в таком растворе электролизу подвергается вода



объем кислорода будет вдвое меньше объема водорода и в пересчете на нормальные условия составит $5,66 \text{ см}^3$. Общий объем смеси газов будет равен $11,31 + 5,66 = 16,97 \text{ см}^3$.

150. Вычислим количество молей этана, содержащееся в сосуде,

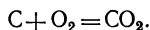
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{40 \cdot 3,5}{0,082 \cdot 293} = 5,83 \text{ моля.}$$



следовательно, на сгорание 1 моля C_2H_6 расходуется $3,5$ моля O_2 , а на сгорание $5,83$ моля C_2H_6 — $3,5 \cdot 5,83 = 20,405$ моля O_2 , которые при $25^\circ C$ и 760 мм рт. ст. занимают объем

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{20,405 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = 498,6 \text{ л.}$$

151. Указанные в условиях задачи количество кокса и содержание в нем чистого углерода не имеют значения для решения задачи, так как при реакции сгорания угля объем не изменяется



Как следует из уравнения, 1 моль кислорода образует 1 моль двуокиси углерода, т. е. происходит полная или частичная замена одного газа на другой. Следовательно, объем выходящих из печи газов изменяется только вследствие изменения температуры

$$V = \frac{1080 \cdot 773}{273} = 2638 \text{ м}^3 \quad (p = \text{const}).$$

152. При решении задач, связанных с избыточным давлением, следует к указанному значению избыточного давления добавлять остаточное, которое равно атмосферному,

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273}{273 + t^\circ\text{C}} \cdot \frac{p_1}{p_0},$$

$$V_0 = \frac{45 \cdot 273 \cdot (145 + 1)}{293} = \frac{12 \cdot 285 \cdot 146}{293} = 5102,8 \text{ л.}$$

При давлении 145 ати и температуре 20°C в баллоне содержалось 5102,8 л кислорода. После снижения избыточного давления до 83 атм (83 ати) в баллоне в пересчете на нормальные условия останется

$$V_1 = \frac{45 \cdot 273}{293} (83 + 1) = 3511,2 \text{ л } \text{O}_2.$$

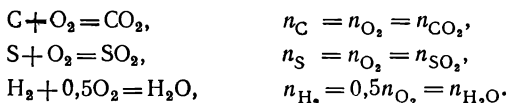
Из баллона было выпущено $5102,8 - 3511,2 = 1592,6 \text{ л } \text{O}_2$
 22400 л O_2 имеют массу 32 кг,
 1592,6 л — x кг,

$$x = \frac{32 \cdot 1592,6}{22\,400} = 2,27 \text{ кг } \text{O}_2.$$

153. Состав каменного угля можно представить в виде таблицы

Элемент	Содержание в каменном угле		
	%	г/кг	моль/кг
C	84	840	70
S	3,5	35	1,09
H	7	70	35
H ₂ O	4	40	2,2
Зола	1,5	15	—

При сгорании каменного угля происходят реакции



На основании приведенных реакций и указанного (в молях) содержания элементов в каменном угле определяется рас-

ход кислорода и объем продуктов сгорания, газообразных при 227°C. Эти величины удобно представить в виде таблицы

Содержание элемента в угле, моль/кг	Количество израсходованного кислорода, моль	Количество полученного газообразного вещества, моль
C 70	70	70
S 1,09	1,09	1,09
H ₂ 35	17,5	35
H ₂ O 2,2	—	2,2
Всего:	88,59	108,29

Для газов объемные отношения совпадают с мольными, т. е. 21 % кислорода по объему соответствует наличию в 100 молях смеси 21 моля кислорода и 79 молей других газов (N₂, Ar, CO₂). Для сгорания 1 кг угля необходимо 88,59 молей O₂, которые содержатся в x молях воздуха, при этом остается y молей негорючих газов

$$\begin{aligned}
 &21 - 100 - 79 \\
 &88,59 - x - y \\
 x = \frac{88,59 \cdot 100}{21} = 422,9 \text{ моля}; & \quad y = \frac{88,59 \cdot 79}{21} = 334,3 \text{ моля.}
 \end{aligned}$$

1 моль газа занимает объем 22,4 л, или 0,0224 м³. Тогда объем воздуха, необходимый для сгорания 1 кг угля, будет равен $422,9 \cdot 0,0224 = 9,43$ м³.

При сгорании 1 кг угля образуется 108,29 моля газов и остается 334,3 моля негорючих газов, кроме того, по условию задачи, воздух берется с 20 %-ным избытком, т. е. на $422,9 \cdot 0,2 = 84,58$ моля больше. Таким образом, общая смесь топочных газов будет содержать $108,29 + 334,3 + 84,58 = 527$ молей.

Объем этой газовой смеси определяем по формуле

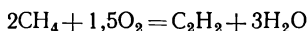
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{527 \cdot 0,082 \cdot 500 \cdot 760}{700} = 23\,485,9 \text{ л} \approx 23,49 \text{ м}^3.$$

(При подстановке величин взято значение $R = 0,082$ л·атм/К, поэтому давление, которое в этом случае следует выражать

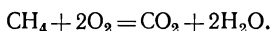
в атм, будет равно

$$p = \frac{700 \text{ мм рт. ст.}}{760 \text{ мм рт. ст.}} \text{ атм.})$$

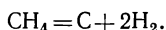
154. В соответствии с приведенным уравнением реакции и составом кислородо-азотной смеси



на 44,8 м³ метана (2 кмоль) приходится 33,6 м³ кислорода (1,5 кмоль) и 3,73 м³ азота. При 100%-ном выходе можно было бы получить 22,4 м³ ацетилена (1 кмоль из 82,13 м³ газовой смеси). Реальный выход реакции составляет только 8%, т. е. $22,4 \cdot 0,08 = 1,79$ м³ ацетилена, который образуется из $2 \cdot 1,79 = 3,58$ м³ метана и $1,79 \cdot 1,5 = 2,68$ м³ кислорода. Остальной кислород ($33,6 - 2,68 = 30,92$ м³) расходуется при сгорании метана



В этом количестве кислорода может сгореть 15,46 м³ метана, при этом образуется 15,46 м³ CO₂. Оставшиеся $44,8 - 3,58 - 15,46 = 25,76$ м³ метана распадаются на углерод и водород, объем которого составляет 51,52 м³



Таким образом, выходящий из реактора газ включает 1,78 м³ ацетилена, 15,46 м³ углекислого газа, 51,52 м³ водорода и 3,73 м³ азота, т. е. общий объем газовой смеси равен 72,49 м³.

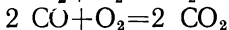
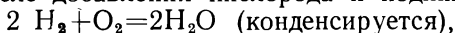


12 кг С дают 44,8 м³ смеси газов,

12,5 кг С — x смеси газов,

$x = 47$ м³ (теоретически 1 : 1).

После добавления кислорода и поджигания



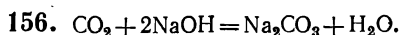
(кислород взят в избытке) изменение объема газовой смеси при 0°C составляет 1,5 м³ на 1 м³ водорода и 0,5 м³ на 1 м³ окиси углерода. При сжигании реально полученного водяного газа объем изменяется на величину $47 + 50 - 68 = 29$ м³. Пусть в газовой смеси было x объемов H₂ и y объемов CO. Составляем систему алгебраических уравнений

$$\begin{cases} x + y = 47 \\ 1,5x + 0,5y = 29, \end{cases}$$

откуда $x=5,5$ м³ и $y=41,5$ м³, т. е. в смеси содержится

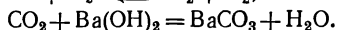
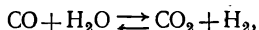
$$\frac{5,5 \cdot 100}{47} = 11,7\% \text{ водорода и } \frac{41,5 \cdot 100}{47} = 88,3\% \text{ окиси углерода.}$$

(Авторы предполагают, что реально был получен газ, не соответствующий теоретическому составу — по 50% каждого из газов, — в противном случае задача решения не имеет. — *Ред.*)



Объем CO_2 составляет 200 мл — 184 мл = 16 мл,

$$\text{процентное содержание } \text{CO}_2 = \frac{16 \cdot 100}{200} = 8\%,$$



При реакции на 1 моль CO_2 образуется 1 моль BaCO_3 , что соответствует наличию в смеси 1 моля CO . Поскольку было получено 4 ммоль BaCO_3 , то, следовательно, в смеси содержалось 4 ммоль CO , что составляет $(9 : 200) \cdot 100 = 4,5\%$.

Из смеси 10 мл газа, очищенного от CO_2 , и 10 мл O_2 после сжигания получено 8,6 мл газа, т. е. в реакцию вступило 11,4 мл газов. Составим систему алгебраических уравнений (x — количество H_2 , y — количество O_2)

$$\begin{cases} x + y = 11,4 & 3y = 11,4 \\ x : y = 2 : 1 & y = 3,8 \text{ мл кислорода} \end{cases}$$

Следовательно, в реакцию вступило 3,8 мл кислорода и 7,6 мл водорода (из исходной смеси и образовавшегося при конверсии газа). Оставшиеся 8,6 мл смеси содержат 10 — 3,8 = 6,2 мл кислорода и 8,6 — 6,2 = 2,4 мл азота. Тогда в исходных 184 мл смеси содержится

$$\frac{2,4 \cdot 184}{10} \approx 44 \text{ мл азота,}$$

и его процентное содержание в исходной смеси равно

$$\frac{44 \cdot 100}{200} = 22\%.$$

Далее определяем объемное содержание (в процентах) водорода: $100\% - [8\% (\text{CO}_2) + 4,5\% (\text{CO}) + 22\% (\text{N}_2)] = 65,5\%$.

157. Обозначим объемное содержание NH_3 через x , а объемное содержание H_2 через y . Поскольку масса смеси указана в граммах, то справедливо соотношение $0,0007719x + 0,00008987y = 0,2834$ (1). После приведения объема смеси к нормальным условиям получаем

$$\frac{760 \cdot (x+y)}{273} = \frac{400 \cdot 975}{288},$$

отсюда $x+y=486,6$ мл (2).

Из решения полученной системы алгебраических уравнений (1) и (2) находим: $x=351,4$ мл NH_3 и $y=135,2$ мл H_2 (при нормальных условиях).

158. Пересчет процентного состава (по массе) смеси на процентный состав ее (по объему) можно произвести по формуле

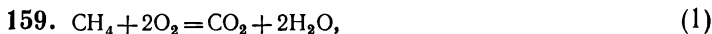
$$\begin{aligned} \% \text{ по объему} &= \frac{\text{объем компонента} \cdot 100}{\text{сумма объемов}} = \\ &= \frac{\text{количество молей компонента} \cdot 100}{\text{сумма количества молей}}. \end{aligned}$$

Поскольку массовое содержание газов в 100 г смеси и их молекулярные массы известны, получаем процентный состав по объему:

$$\text{SO}_2: \frac{\frac{8/64}{8/64 + 9,5/32 + 82,5/28}}{3,368} \cdot 100 = \frac{0,125}{3,368} \cdot 100 = 3,71\%,$$

$$\text{O}_2: \frac{\frac{9,5/32}{8/64 + 9,5/32 + 82,5/28}}{3,368} \cdot 100 = \frac{0,297}{3,368} \cdot 100 = 8,82\%,$$

$$\text{N}_2: \frac{\frac{82,5128}{8/64 + 9,5/32 + 82,5/28}}{3,368} \cdot 100 = \frac{2,946}{3,368} \cdot 100 = 87,47\%.$$



В a объемах взятого воздуха содержится $\frac{4}{5}a$ азота. Из уравнения реакции 1 следует, что углекислый газ после конденсации водяного пара занимает тот же объем, что и сгоревший метан. Обозначим содержание CH_4 (или CO_2) в смеси через x , а содержание водорода через y . Из условия задачи известно, что

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{1}{13}(V_{\text{N}_2} + V_{\text{CO}_2}),$$

или $x = 1/_{13} \left(\frac{4}{5} \cdot a + x \right)$, следовательно,

$$x = \frac{4a}{5 \cdot 12} = \frac{a}{15}.$$

Процентное содержание метана в смеси определяется соотношением

$$\frac{x \cdot 100}{x + y};$$

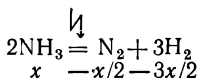
по условию задачи $x + y = 1/5a$, откуда

$$\frac{x}{x + y} = \frac{x}{a/5} = \frac{5x}{a}.$$

Таким образом, процентное содержание метана равно $\frac{5a \cdot 100}{15a} = 33,3\%$, а процентное содержание водорода $100 - 33,3 = 66,7\%$.

160. В газовой смеси, выходящей из контактного аппарата, содержится x объемов аммиака, y объемов водорода и z объемов азота, причем $x + y + z = 1$ (а).

В результате распада аммиака под действием электрического разряда объем газа увеличивается

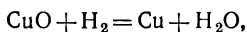


При этом в смеси будет содержаться $(y + 3x/2)$ водорода и $(z + x/2)$ азота. Из условия задачи следует, что

$$\left(y + \frac{3x}{2} \right) + \left(z + \frac{x}{2} \right) = 2x + y + z = \frac{125}{100} = 1,25 \quad (б),$$

откуда $x = 0,25$.

При пропускании водорода над нагретой окисью меди водород окисляется с образованием воды



которая поглощается в трубках с безводным хлоридом кальция. В результате остается чистый азот, объем которого равен

$$z + \frac{x}{2} = \frac{25}{100} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{16} = 0,3125.$$

Поскольку $x=0,25$, следовательно, $z=0,3125-0,125=0,1875$, тогда $y=1-0,25-0,1875=0,5625$, т. е. в смеси после реакции содержалось 25 % (0,25 моля) аммиака, 56,25 % (0,5625 моля) водорода и 18,75 % (0,1875 моля) азота.

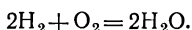
0,25 моля аммиака образовалось из 0,125 моля азота и 0,375 моля водорода, т. е. до проведения синтеза в газе содержалось $0,5625+0,375=0,9375$ моля водорода и $0,1875+0,125=0,3125$ моля азота — всего $0,9375+0,3125=1,25$ моля газов, что соответствует содержанию

$$\frac{0,9375}{1,25} \cdot 100 = 75\% \text{ водорода и } \frac{0,3125}{1,25} \cdot 100 = 25\% \text{ азота.}$$

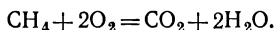
В результате полного превращения из моля смеси стехиометрического состава могло бы получиться 0,5 моля аммиака, из 1,25 моля соответственно получилось бы 0,625 моля аммиака, а было получено 0,25 моля, т. е. выход аммиака составлял

$$\frac{0,25}{0,625} \cdot 100 = 40\%.$$

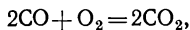
161. За полчаса в горелках будет сожжено $(5 \cdot 0,4) : 2 = 1$ м³ светильного газа. В нем содержится 0,55 м³ водорода, 0,3 м³ метана, 0,07 м³ окиси углерода, 0,04 м³ этилена, а также 0,02 м³ углекислого газа и 0,02 м³ азота, которые не участвуют в горении



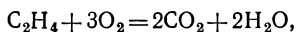
На сгорание 0,55 м³ водорода расходуется 0,275 м³ кислорода, при этом образуется 0,55 м³ водяных паров (в пересчете на нормальные условия).



На сгорание 0,3 м³ метана должно быть затрачено 0,6 м³ кислорода, при этом получается 0,3 м³ двуокиси углерода и 0,6 м³ паров воды.



при сгорании 0,07 м³ окиси углерода израсходуется 0,035 м³ кислорода и образуется 0,07 м³ двуокиси углерода.



для сгорания 0,04 м³ этилена потребуется 0,12 м³ кислорода, при этом получится 0,08 м³ двуокиси углерода и 0,08 м³ паров воды.

В целом для сгорания 1 м³ светильного газа необходимо затратить 0,275+0,6+0,035+0,12=1,03 м³ кислорода, а в состав воздуха в лаборатории войдет 0,3+0,07+0,08+0,02=0,47 м³ двуокиси углерода, 0,55+0,6+0,08=1,23 м³ паров воды и 0,02 м³ азота (из газа).

До начала работы в помещении было 10·5·3,5=175 м³ воздуха, в котором содержалось 175·0,21=36,75 м³ кислорода и 175·0,79=138,25 м³ азота.

Через полчаса работы состав воздуха изменится:

кислорода будет 36,75—1,03=35,72 м³,

азота — 138,25+0,02=138,27 м³,

двуокиси углерода — 0,47 м³,

паров воды — 1,23 м³.

Всего — 175,69 м³.

Процентное содержание газов при этом:

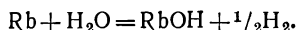
кислород — (35,72·100) : 175,69=20,33%,

азот — (138,27·100) : 175,69=78,71%,

двуокись углерода — (0,47·100) : 175,69=0,26%,

пары воды — (1,23·100) : 175,69=0,70%.

162. Объем образца рубидия равен (17,736)·3 см³=5580 см³ и в нем содержится 5580 : 55,8=100 молей рубидия

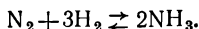


В результате реакции должно образоваться 100 молей RbOH и 50 молей водорода. Давление, создаваемое в сосуде этим количеством водорода, определяется по формуле

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{50 \cdot 0,082 \cdot 300}{10} = 123 \text{ атм.}$$

Масса водорода в сосуде равна 50·2,016=100,8 г, а его плотность в сосуде объемом 10 л равна 100,8 : 10=10,08 г/л.

163. Обозначим через x количество молей азота, через y — количество молей водорода и через z — количество молей образовавшегося аммиака



По уравнению реакции

$$n_1 = x + y, \tag{1}$$

$$n_2 = (x - 0,5z) + (y - 1,5z) + z = x + y - z. \tag{2}$$

Объемы газов при исходных и конечных условиях равны

$$V_1 = \frac{RT_1}{p_1}, \quad V_2 = \frac{RT_2}{p_2}.$$

Поскольку молярные плотности газов обратно пропорциональны их молярным объемам, то

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{p_2}{p_1} = \frac{288}{936} \cdot \frac{3}{1} = \frac{12}{13}.$$

Отсюда

$$\begin{cases} n_1 = x + y = 13 \\ n_2 = x + y - z = 12 \end{cases} \text{ и } z = 1.$$

В соответствии с указанной в условии задачи плотностью газовой смеси ее средняя молекулярная масса должна равняться $\bar{M} = 22,4 \cdot 0,399 = 8,9736$. Но масса смеси равна $28(x - 0,5z) + 2(y - 1,5z) + 17z = n_2 \bar{M} = 12 \bar{M}$, откуда

$$28x + 2y = 12\bar{M}. \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (3) получаем систему уравнений

$$\begin{cases} 28x + 2y = 12\bar{M}, \\ x + y = 13 \end{cases},$$

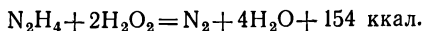
откуда
$$x = \frac{6\bar{M} - 13}{13} = \frac{6 \cdot 8,9736 - 13}{13} = 3,125,$$

$$y = 13 - x = 13 - 3,125 = 9,875.$$

Поскольку $y > 3x$, то смесь содержит избыток водорода. Теоретически (по уравнению реакции) можно получить $2x$ молей аммиака, а его выход при указанных условиях процесса составит

$$\frac{z}{2x} = \frac{1}{2 \cdot 3,125} = 0,16, \text{ или } 16\%.$$

164. В присутствии соединений Cu^{2+} между гидразином и перекисью водорода происходит бурная экзотермическая реакция (взрыв)



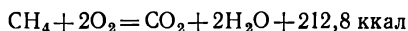
По условию задачи было взято 16 г гидразина ($M=32$), т. е. 0,5 моля, и 34 г H_2O_2 ($M=34$), т. е. 1 моль. В результате реакции образовалось 0,5 моля азота и 2 моля паров воды, иными словами, 2,5 моля газообразных веществ (при условиях взрыва); при этом выделяется $154 \cdot 0,5 = 77$ ккал

тепла. Для нагревания на 1° 2,5 моля газов требуется 7 кал·2,5=17,5 кал. Поскольку при взрыве выделилось 77 000 кал, температура должна достигнуть $77000 : 17,5 = 4400^\circ$.

2,5 моля газов при нормальных условиях занимают объем $2,5 \cdot 22,4 = 56$ л = 56 000 мл, а при температуре 4400°C давление в сосуде объемом 100 мл может достигнуть величины

$$p_1 = \frac{p_0 V_0 T_1}{V_1 T_0} = \frac{1 \cdot 56 \cdot 000 \cdot 4673}{100 \cdot 273} = 9589,3 \text{ атм.}$$

165. Из уравнения реакции горения метана



следует, что для сгорания 10 м^3 метана необходимо 20 м^3 кислорода, или 100 м^3 воздуха. После конденсации основного количества воды в газовой смеси будет содержаться 10 м^3 двуокиси углерода и 80 м^3 азота, т. е. всего 90 м^3 , а также такое количество паров воды, которое соответствует давлению водяного пара при 20°C . Поскольку давление водяного пара при 20°C равно 18 мм рт. ст., то $760 : 90 = 18 : x$, откуда $x = 2,1 \text{ м}^3$. Следовательно, общий объем газовой смеси составит $92,1 \text{ м}^3$.

Количество выделившегося тепла Q находим из соотношения $212,8 : 22,4 = Q : 10 \text{ 000}$, следовательно, $Q = 95 \text{ 000 ккал}$.

166. Введем следующие обозначения:

x — мольная доля воды в растворе; p_0 — давление пара над чистой водой; p — давление пара над раствором; d — плотность раствора, равная 1,08 г/мл; n — количество молей глюкозы в 1 л раствора, равное 1,2 моля; M — молекулярная масса глюкозы, равная 180,2; w — относительная влажность воздуха над раствором.

Тогда

$$w = \frac{p \cdot 100}{p_0} = \frac{x p_0 \cdot 100}{p_0} = x \cdot 100\%,$$

$$x = \frac{\frac{1000d - nM}{18}}{\frac{1000d - nM}{18} + n} = \frac{1000d - nM}{1000d + (18 - M)n} = \frac{1080 - 216,2}{1080 - 194,7} = \frac{863,2}{885,3} = 0,975,$$

$$w = 0,975 \cdot 100 = 97,5\%.$$

167. Представление об изменении мольного объема k можно использовать не только при реакции отдельных веществ, но и при реакции смесей веществ

$$\Delta n = k = \frac{\Delta p \cdot V}{RT}, \quad k = \frac{1,710 \cdot 100}{0,082 \cdot 298} = 7 \text{ молей},$$

$p_1 = 2,710$ атм; $p_2 = 1$ атм; $n = 7$ молей.

$\Delta p = p_1 - p_2 = 1,710$ атм — разность давлений в автоклаве до и после реакций;

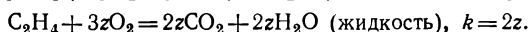
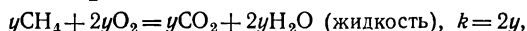
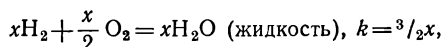
Δn — изменение числа молей газов в уравнении реакции;
 $V = 100$ л — объем автоклава.

Объемное сжатие соответствует изменению объема в результате реакции, измеренному при тех же температуре и давлении. Объемное сжатие ΔV можно вычислить по формуле $p_1 \cdot \Delta V = nRT$:

$$\Delta V = \frac{\Delta n RT}{p_1} = \frac{7 \cdot 0,082 \cdot 298}{2,710} = 63,1 \text{ л.}$$

Обозначим через x число молей H_2 , y — число молей CH_4 и z — число молей C_2H_4 в смеси до реакции.

При сжигании газов протекают следующие реакции:



Мольное сжатие k_1 , соответствующее результатам сгорания, равно сумме мольных сжатий отдельных реакций.

$$k_1 = \frac{3}{2}x + 2y + 2z. \quad (1)$$

Для определения состава смеси требуется составить систему алгебраических уравнений, связывающую неизвестные величины x , y и z с количествами CO_2 и H_2O после реакции.

$$n_{\text{CO}_2} = 3, \quad n_{\text{CO}_2} = y + 2z, \quad (2)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 6, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = x + 2y + 2z. \quad (3)$$

В результате преобразований (1), (2) и (3) получаем

$$\begin{cases} 1,5x + 2y + 2z = 7, & (a) \\ y + 2z = 3, & (б) \\ x + 2y + 2z = 6. & (в) \end{cases}$$

Из (а) и (в) находим: $0,5x = 1$, $x = 2$ моля.

Из (а) и (б) следует: $x+y=3$, $y=1$ моль.

Таким образом, в смеси содержалось 2 моля водорода, 1 моль метана и 1 моль этилена, а также избыток кислорода.

168. Введем следующие обозначения: m — истинная масса каждого газа (г); V — истинный объем каждого газа (л); M — молекулярная масса соответствующего газа; d — плотность газа (г/л); V_M — мольный объем каждого газа; c_V — процентное (по объему) содержание газа.

Каждая из указанных величин имеет индекс, соответствующий определенному газу: 1 — кислород; 2 — азот, 3 — аргон, в — воздух. Из соотношения $d = \frac{M}{V_M}$ находим величину средней молекулярной массы воздуха $\bar{M}_B = d_B \times V_M = 1,2929 \cdot 22,414 = 28,977$.

Воздух в среднем имеет следующий состав:

	по объему	по массе
кислород	20,99%	23,15%
азот	78,06%	75,50%
аргон	0,95%	1,35%

По условию задачи $d_B = 1,2928$ г/л.

а. Процентный состав воздуха по объему

$$\begin{aligned} m_1 + m_2 &= m_B, \\ V_1 + V_2 &= V_B, \end{aligned}$$

$$d_1 = \frac{m_1}{V_1}, \quad d_2 = \frac{m_2}{V_2}, \quad d_B = \frac{m_B}{V_B}, \quad (1)$$

$$d_1 = \frac{M_1}{V_M}, \quad d_2 = \frac{M_2}{V_M}, \quad d_B = \frac{M_B}{V_M}, \quad (2)$$

$$C_{V_1} = \frac{V_1}{V_B} \cdot 100\%, \quad C_{V_2} = \frac{V_2}{V_B} \cdot 100\%.$$

Из последних двух формул видно, что для вычисления процентного (по объему) состава воздуха, следует знать величины V_1 и V_B . Эти величины можно найти из соотношения (1) и системы уравнений

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_B, \\ V_1 + V_2 = V_B, \\ d_1 \cdot V_1 + d_2 \cdot V_2 = d_B \cdot V_B, \\ d = \frac{m}{V} - \text{см.} \end{cases} \quad (1).$$

В результате решения этой системы уравнений получаем

$$V_1 = \frac{d_2 - d_B}{d_2 - d_1} \cdot V_B; \quad V_2 = \frac{d_B - d_2}{d_2 - d_1} \cdot V_B.$$

После подстановки в эти формулы величин (2) находим

$$V_1 = \frac{M_2 - M_B}{M_2 - M_1} \cdot V_B; \quad V_2 = \frac{M_B - M_1}{M_2 - M_1} \cdot V_B.$$

Процентный состав смеси по объему

$$c_{V_1} = \frac{M_2 - M_B}{M_2 - M_1} \cdot 100\%, \quad c_{V_2} = \frac{M_B - M_1}{M_2 - M_1} \cdot 100\%.$$

После подстановки численных величин находим

$$c_{V_1} = 24,12\% \text{ O}_2 \text{ (по объему)}, \quad c_{V_2} = 75,8\% \text{ N}_2 \text{ (по объему)}.$$

Процентный состав смеси по массе (c_m)

$$c_{m_1} = \frac{m_1}{m_B} \cdot 100\%, \quad c_{m_2} = \frac{m_2}{m_B} \cdot 100\%.$$

Из зависимости (1) находим V_1 , V_2 , V_B и подставляем во вторую систему уравнений

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_B, \\ V_1 + V_2 = V_B; \\ \begin{cases} m_1 + m_2 = m_B, \\ \frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} = \frac{m_B}{d_B}. \end{cases} \end{cases}$$

В результате решения последней системы уравнений получаем следующие формулы:

$$m_1 = \frac{d_1 (d_2 - d_B)}{d_B (d_2 - d_1)} \cdot m_B; \quad m_2 = \frac{d_2 (d_B - d_1)}{d_B (d_2 - d_1)} \cdot m_B.$$

После подстановки в эти формулы зависимости (2) получаем

$$m_1 = \frac{M_1 (M_2 - M_B)}{M_B (M_2 - M_1)} \cdot m_B; \quad m_2 = \frac{M_2 (M_B - M_1)}{M_B (M_2 - M_1)} \cdot m_B.$$

Процентный состав смеси по массе:

$$c_{m_1} = \frac{M_1 (M_2 - M_B)}{M_B (M_2 - M_1)} \cdot 100\%, \quad c_{m_2} = \frac{M_2 (M_B - M_1)}{M_B (M_2 - M_1)} \cdot 100\%.$$

После подстановки цифровых данных получаем $c_{m_1} = 26,57\% \text{ O}_2$ (по массе), $c_{m_2} = 73,40\% \text{ N}_2$ (по массе).

6. Процентный состав воздуха по объему (при учете содержания в воздухе аргона)

$$\begin{cases} m_1 + m_2 + m_3 = m_B, \\ V_1 + V_2 + V_3 = V_B, \end{cases} \quad (3)$$

$$d_1 = \frac{m_1}{V_1}, \quad d_2 = \frac{m_2}{V_2}, \quad d_3 = \frac{m_3}{V_3}, \quad d_B = \frac{m_B}{V_B}, \quad (4)$$

$$d_1 = \frac{M_1}{V_M}, \quad d_2 = \frac{M_2}{V_M}, \quad d_3 = \frac{M_3}{V_M}, \quad d_B = \frac{M_B}{V_M}; \quad (5)$$

$$c_{V_1} = \frac{V_1}{V_B} \cdot 100\%, \quad c_{V_2} = \frac{V_2}{V_B} \cdot 100\%, \quad c_{V_3} = \frac{V_3}{V_B} \cdot 100\%, \\ c_{V_3} = 0,95\%.$$

Следовательно,

$$V_3 = \frac{c_{V_3} \cdot V_B}{100}.$$

Как и в предыдущем случае, подставляем значения m_1 , m_2 , m_3 , m_B , полученные из выражения (4), в систему уравнений (3). При этом получаем

$$d_1 \cdot V_1 + d_2 \cdot V_2 + d_3 \cdot V_3 = d_B \cdot V_B, \\ V_1 + V_2 + V_3 = V_B.$$

В результате решения этой системы уравнений находим

$$V_1 = \frac{d_2 - d_B}{d_2 - d_1} \cdot V_B + \frac{d_3 - d_2}{d_2 - d_1} \cdot \frac{c_{V_3}}{100} \cdot V_B, \\ V_2 = \frac{d_B - d_1}{d_2 - d_1} \cdot V_B + \frac{d_1 - d_3}{d_2 - d_1} \cdot \frac{c_{V_3}}{100} \cdot V_B.$$

Эти формулы подставляем в выражение (5), в результате чего приходим к выражениям

$$V_1 = \frac{M_2 - M_B}{M_2 - M_1} \cdot V_B + \frac{M_3 - M_2}{M_2 - M_1} \cdot \frac{c_{V_3}}{100} \cdot V_B, \\ V_2 = \frac{M_B - M_1}{M_2 - M_1} \cdot V_B + \frac{M_1 - M_3}{M_2 - M_1} \cdot \frac{c_{V_3}}{100} \cdot V_B.$$

Процентный состав смеси

$$c_{V_1} = \frac{M_2 - M_B}{M_2 - M_1} \cdot 100 + \frac{M_3 - M_2}{M_2 - M_1} \cdot c_{V_3}, \\ c_{V_2} = \frac{M_B - M_1}{M_2 - M_1} \cdot 100 + \frac{M_1 - M_3}{M_2 - M_1} \cdot c_{V_3}.$$

После подстановки численных значений получаем

$c_{V_1} = 21,27\%$ O_2 (по объему) и $c_{V_2} = 77,79\%$ N_2 (по объему).

Процентный состав воздуха по массе (c_m)

$$c_{m_1} = \frac{m_1}{m_B} \cdot 100\%, \quad c_{m_2} = \frac{m_2}{m_B} \cdot 100\%,$$

$$c_{m_3} = \frac{m_3}{m_B} \cdot 100\%, \quad c_{m_3} = 1,35\%,$$

следовательно,

$$m_3 = \frac{c_{m_3} \cdot m_B}{100}.$$

Подставляем величины V_1, V_2, V_3, V_B , полученные из выражения (4), во вторую систему уравнений (3)

$$\begin{cases} m_1 + m_2 + m_3 = m_B, \\ \frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} + \frac{m_3}{d_3} = \frac{m_B}{d_B}. \end{cases}$$

В результате решения этой системы получаем [с учетом выражения (5)]

$$\begin{aligned} m_1 &= \left[\frac{d_1 (d_B - d_2)}{d_B (d_1 - d_2)} + \frac{d_1 (d_2 - d_3)}{d_3 (d_1 - d_2)} \cdot \frac{c_{m_3}}{100} \right] \cdot m_B = \\ &= \left[\frac{M_1 (M_B - M_2)}{M_B (M_1 - M_2)} + \frac{M_1 (M_2 - M_3)}{M_3 (M_1 - M_2)} \cdot \frac{c_{m_3}}{100} \right] \cdot m_B, \\ m_2 &= \left[\frac{d_2 (d_1 - d_B)}{d_B (d_1 - d_2)} + \frac{d_2 (d_3 - d_1)}{d_3 (d_1 - d_2)} \cdot \frac{c_{m_3}}{100} \right] \cdot m_B = \\ &= \left[\frac{M_2 (M_1 - M_B)}{M_B (M_1 - M_2)} + \frac{M_2 (M_3 - M_1)}{M_3 (M_1 - M_2)} \cdot \frac{c_{m_3}}{100} \right] \cdot m_B. \end{aligned}$$

Процентный состав воздуха с учетом наличия в нем аргона

$$\begin{aligned} c_{m_1} &= \frac{M_1 (M_B - M_2)}{M_B (M_1 - M_2)} \cdot 100 + \frac{M_1 (M_2 - M_3)}{M_3 (M_1 - M_2)} \cdot c_{m_3}, \\ c_{m_2} &= \frac{M_2 (M_1 - M_B)}{M_B (M_1 - M_2)} \cdot 100 + \frac{M_2 (M_3 - M_1)}{M_3 (M_1 - M_2)} \cdot c_{m_3}. \end{aligned}$$

После подстановки численных значений находим, что

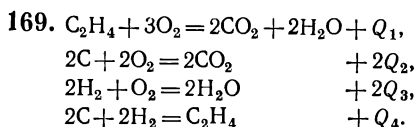
$$c_{m_1} = 23,29\% \text{ O}_2 \text{ (по массе) и } c_{m_2} = 75,29\% \text{ N}_2 \text{ (по массе).}$$

Существует и другой способ решения такой задачи. После ряда рассуждений можно прийти к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} M_1 \cdot \frac{c_{V_1}}{100} + M_2 \cdot \frac{c_{V_2}}{100} &= M_B, \\ c_{V_1} + c_{V_2} &= 100. \end{aligned}$$

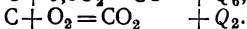
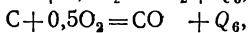
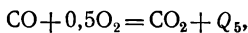
В результате решения этой системы получаем

$$c_{V_1} = \frac{M_2 - M_B}{M_2 - M_1} \cdot 100\%, \quad c_{V_2} = \frac{M_B - M_1}{M_2 - M_1} \cdot 100\%.$$



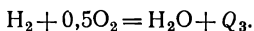
Теплота сгорания этилена равна

$$Q_1 = 2Q_2 + 2Q_3 - Q_4 = 2 \cdot (94,1 + 68,3) - 12,5 = 312,3 \text{ ккал/моль},$$



Теплота сгорания окиси углерода $Q_5 = Q_2 - Q_6 = 94,1 - 67,4 = 67,7$ ккал/моль.

Теплота сгорания водорода $Q_3 = 68,3$ ккал/моль.



Пусть в состав смеси входят x молей этилена, y молей окиси углерода и z молей водорода. Теплота сгорания такой смеси равна

$$(x + y + z) Q = xQ_1 + yQ_5 + zQ_3,$$

следовательно,

$$\begin{aligned}
 x(Q_1 - Q) &= y(Q - Q_5) + z(Q - Q_3) \\
 169,0x &= 75,6y \quad \quad \quad + 75,0z \\
 \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 &= \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}
 \end{aligned} \tag{1}$$

В смеси содержалось x, y, z молей компонентов: про-реагировало по n молей, осталось $x-n, y-n, z-n$ молей.

Процентное содержание углерода как элемента до синтеза

$$\frac{12 \cdot (2x + y)}{28x + 28y + 2z} = 0,60. \tag{2}$$

Процентное содержание углерода как элемента после синтеза

$$\frac{12 [2(x-n) + (y-n)]}{28(x-n) + 28(y-n) + 2(z-n)} = 0,56. \tag{3}$$

Из уравнения (2) находим

$$24x + 12y = 16,8x + 16,8y + 1,2z,$$

$$7,2x = 4,8y + 1,2z,$$

$$x = \frac{4y + z}{6}. \tag{4}$$

Величину x подставляем в уравнение (1)

$$\frac{169,0}{6} (4y + z) = 75,6y + 75,0z,$$

$$224,4y = 281z,$$

$$y = 1,26z.$$

После подстановки этого значения y в уравнение (4) находим

$$x = 1,07z.$$

После преобразования уравнений (2) и (3) получаем

$$-12(2x + y) = 0,60(28x + 28y + 2z) \quad (2)$$

$$-12(2x + y) - 36n = 0,56(28x + 28y + 2z) - 0,56 \cdot 58n \quad (3)$$

$$36n = 0,04(28x + 28y + 2z) + 32,48n \quad (4)$$

$$3,52n = 0,04(28x + 28y + 2z)$$

$$44n = 14x + 14y + z \quad (5)$$

При подстановке величин x и y в (5) имеем

$$44n = 14 \cdot 1,07z + 14 \cdot 1,26z + z,$$

$$44n = 32,62z,$$

$$z = 1,35n.$$

Следовательно,

$$x = 1,35n \cdot 1,07 = 1,44n,$$

$$y = 1,35n \cdot 1,26 = 1,7n.$$

$x + y + z = 1,44n + 1,7n + 1,35n = 4,49n$ (молей газов в смеси),

$28x + 28y + 2z = 40,32n + 47,6n + 2,7n = 90,62n$ (граммов газов в смеси).

Процентный состав смеси газов до реакции:

$$\text{этилен: } \frac{x}{4,49n} = \frac{1,44n}{4,49n} = 0,32, \text{ или } 32\% \text{ (по объему),}$$

$$\frac{40,32n}{90,62n} = 0,4449, \text{ или } 44,49\% \text{ (по массе);}$$

$$\text{окись углерода: } \frac{y}{4,49n} = \frac{1,7n}{4,49n} = 0,38, \text{ или } 38\% \text{ (по объему),}$$

$$\frac{47,6n}{90,62n} = 0,5253, \text{ или } 52,53\% \text{ (по массе);}$$

$$\text{водород: } \frac{z}{4,49n} = \frac{1,35n}{4,49n} = 0,30, \text{ или } 30\% \text{ (по объему),}$$

$$\frac{2,7n}{90,62n} = 0,0298, \text{ или } 2,98\% \text{ (по массе).}$$

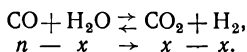
Аналогично вычисляем состав смеси после реакции:
по объему: этилен — 30%, окись углерода — 23%,
водород — 47%;

по массе: этилен — 40%, окись углерода — 52,86%,
водород — 7,14%.

Выход альдегида в результате реакции

$$W = \frac{n}{x} = \frac{1n}{1,44n} = 0,7, \text{ или } 70\%.$$

170. В состав водяного газа входят n молей CO и n молей H_2



После удаления паров воды и CO_2 в составе газовой смеси содержится $(n+x)$ молей водорода и $(n-x)$ молей окиси углерода, т. е. остается, как и раньше, $2n$ молей газов. Количество молей газов в сожженной пробе

$$y = \frac{pV}{1000RT}.$$

Теплота сгорания полученной смеси газов

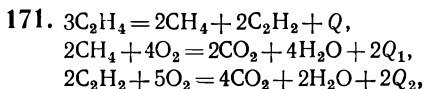
$$\begin{aligned} Q &= \frac{q}{y} = \frac{1000RTq}{pV} \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = \frac{RTq}{pV} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \\ Q &= \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 136,4}{1,107 \cdot 44,2} = 68,2 \text{ ккал/моль}; \\ Q_1(n+x) + Q_2(n-x) &= 2Q \cdot n, \\ x(Q_1 - Q_2) + n(Q_1 + Q_2) &= 2Q \cdot n, \\ x &= \frac{2Q \cdot n - n(Q_1 + Q_2)}{Q_1 - Q_2} = \frac{2 \cdot 68,2 - (68,3 + 67,7)}{68,3 - 67,7} \cdot n, \\ x &= \frac{2}{3} n. \end{aligned}$$

Содержание водорода в пробе равно

$$\frac{(n+x) \cdot 100}{2n} = \frac{(n+2/3n) \cdot 100}{2n} = \frac{500}{6} = 83,33\%.$$

Содержание окиси углерода в пробе

$$\frac{(n-x) \cdot 100}{2n} = \frac{(n-2/3n) \cdot 100}{2n} = \frac{100}{6} = 16,67\%.$$





$$3Q + 2Q_1 + 2Q_2 - 3Q_3 = 0,$$

$$3Q_3 = 2Q_1 + 2Q_2 + 3Q,$$

$$Q_3 = Q + \frac{2Q_1 + 2Q_2}{3},$$

$$Q_1 = -212 \text{ ккал},$$

$$Q_2 = -310 \text{ ккал}.$$

Теплота сгорания этилена равна

$$Q_3 = (+12) + \frac{2(-212 - 310)}{3} = -336 \text{ ккал/моль}.$$

Обозначим число молей в пробе смеси через y , число молей метана, равное числу молей ацетилена, через x ; тогда число молей неразложившегося этилена будет равно $(y - 2x)$.

Состав проб в трех случаях, рассмотренных в условии задачи, можно представить в виде таблицы.

Проба газов	Число молей газов			Количество тепла, выделившегося при сгорании
	этилен	метан	ацетилен	
Чистый этилен	y	—	—	$y \cdot Q_3$
Эквимолекулярная смесь метана и ацетилена	—	$\frac{y}{2}$	$\frac{y}{2}$	$\frac{y}{2} (Q_1 + Q_2)$
Смесь трех газов после реакции	$y - 2x$	x	x	$yQ_3 + 0,3 =$ $= \frac{y}{2} (Q_1 + Q_2) - 1,2$

$$y \cdot Q_3 + 0,3 = \frac{y}{2} (Q_1 + Q_2) - 1,2,$$

$$y \cdot Q_3 - \frac{y}{2} (Q_1 + Q_2) = -1,5,$$

$$(2Q_3 - Q_2 - Q_1) y = -3,$$

$$y = \frac{-3}{2Q_3 - Q_2 - Q_1},$$

$$y = \frac{-3}{-672 + 212 + 310} = \frac{3}{150} = 0,02 \text{ моля},$$

$$(y - 2x) \cdot Q_3 + xQ_2 + xQ_1 = yQ_3 + 0,3,$$

$$yQ_3 - 2xQ_3 + (Q_1 + Q_2) x - yQ_3 = 0,3,$$

$$(Q_1 + Q_2 - 2Q_3) x = 0,3,$$

$$x = \frac{0,3}{Q_1 + Q_2 - 2Q_3} = 0,002 \text{ моля}.$$

Отобранный образец содержит

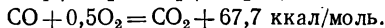
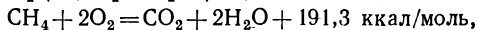
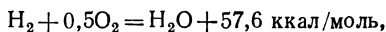
$$y - 2x = 0,02 - 0,004 = 0,016 \text{ молей этилена массой } 0,016 \times 28 = 0,448 \text{ г,}$$

$$x = 0,002 \text{ моля ацетилена массой } 0,002 \cdot 26 = 0,052 \text{ г,}$$

$$x = 0,002 \text{ моля метана массой } 0,002 \cdot 16 = 0,032 \text{ г.}$$

Масса всей пробы равна $0,448 + 0,052 + 0,032 = 0,532 \text{ г.}$

172. При сгорании газа происходят следующие реакции:



В 1 м^3 (1000 л) светильного газа содержится 504 л H_2 (22,5 моля), 336 л CH_4 (15 молей), 134,4 л CO (6 молей) и 25,6 л негорючих газов (CO_2 и азот).

При сгорании 1 м^3 светильного газа выделяется $22,5 \times 57,6 + 15 \cdot 191,3 + 6 \cdot 67,7 = 4571 \text{ ккал}$. С учетом тепловых потерь ($0,3 \cdot 4571 = 1371 \text{ ккал}$) на испарение воды расходуется $4571 - 1371 = 3200 \text{ ккал}$, а для испарения 1 л воды требуется 539 ккал. Следовательно, тепло, выделившееся при сжигании в данном котле 1 м^3 газа, обеспечивает образование $3200 : 539 = 5,94 \text{ кг}$ водяного пара при 100°C .

173. Ежесекундно при сгорании топлива образуется $25,8 : 3600 = 7,16 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$ CO . Это количество CO смешивается с x молями воздуха так, что выполняется неравенство

$$7,16 \cdot 10^{-3} (7,16 \cdot 10^{-3} + x) \leq 0,5 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, $x \geq 14,3 \text{ кмоль/с}$, что при заданных условиях задачи составит $340 \text{ м}^3/\text{с}$.

Скорость истечения воздуха из туннеля равна

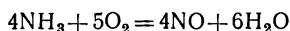
$$v_{\min} = \frac{340}{2,38} = 4,5 \text{ м/с.}$$

174. За 1 час автомашины сожгут $1000 \cdot 12 \cdot 0,12 \cdot 0,75 = 1080 \text{ кг}$ бензина. В этом количестве бензина содержится $1080 (1 - 0,14) : 12 = 77,4 \text{ кмоль}$ углерода. Следовательно, за 1 ч в туннеле образуется 77,4 кмоль смеси CO_2 и CO , в том числе $77,4 : 3 = 25,8 \text{ кмоль}$ CO (проценты по объему совпадают с мольной долей). По условиям задачи это соответствует объему

$$V = 25,8 \cdot 22,4 \cdot \frac{290}{273} = 6,14 \cdot 10^2 \text{ м}^3 \text{ CO.}$$

Объем туннеля равен $12 \cdot 38 \cdot 10^3 = 4,56 \cdot 10^5$ м³; в критический момент в нем должно содержаться $4,56 \cdot 10^5 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} = 365$ м³ СО. Количество СО увеличится до предельно допустимой концентрации через $365 : 6,14 \cdot 10^2 = 0,594$ ч, т. е. через 36 мин после остановки вентиляторов.

175. Окисление аммиака происходит по уравнению

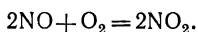


(побочными продуктами реакции являются азот и высшие окислы азота).

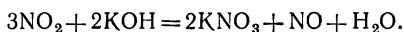
Промывные склянки следует расположить в следующем порядке: а) CaCl_2 — поглощение воды; б) H_2SO_4 — поглощение аммиака.

(Выбор осушителя произведен неудачно, так как аммиак с CaCl_2 также образует молекулярные комплексы. Для поглощения паров воды следовало бы взять твердую щелочь или окись кальция, которые инертны по отношению к аммиаку. Кроме того, серная кислота, впрочем, как и указанные агенты основного характера, будет поглощать также и высшие окислы азота. — *Ред.*).

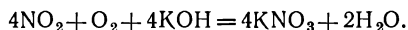
Из условия задачи следует, что в состав полученной газовой смеси входят 10% паров воды и 2% аммиака (по объему). После очистки остается смесь NO и N_2 . Легко убедиться, что кислород взят в избытке. Он окисляет NO до NO_2 :



Образовавшаяся NO_2 реагирует с концентрированным раствором щелочи



Выделяющаяся в процессе реакции окись азота вновь окисляется кислородом и реагирует с раствором щелочи до полного удаления из газовой смеси. Суммарный процесс описывается уравнением



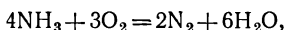
Избыток кислорода удаляется белым фосфором. Оставшийся газ (800 см³) представляет собой чистый азот, причем 0,25% из этого количества азота образовалось при окислении аммиака, а 99,75% (т. е. 798 см³) внесено с атмосферным воздухом.

Таким образом, в состав газа после окисления входят 80% N_2 , 10% паров H_2O , 2% аммиака и 8% NO (содержание NO вычисляется по разности).

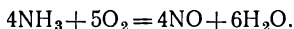
Объем аммиака, необходимый для получения 1000 $см^3$ такой газовой смеси, равен $80+20+2\cdot 2=104$ $см^3$, из которых 80 $см^3$ окисляется до NO . Следовательно, выход процесса равен $80 : 104=0,77$, или 77%.

176. а. На 1 моль аммиака приходится 1,88 моля кислорода и, следовательно, $(1,88\cdot 79,1) : 20,9=7,12$ моля азота воздуха. Таким образом, на $1,88+7,12=10$ молей газов приходится 18,8% O_2 , 10% NH_3 и 71,2% N_2 (по объему).

Цель процесса, происходящего в реакторе,— получение окиси азота. Часть аммиака (5%) окисляется до свободного азота



а 95% аммиака взаимодействует с кислородом по уравнению (основной процесс)



В 100 молях исходной газовой смеси содержится 10 молей NH_3 , 18,8 моля O_2 и 71,2 моля N_2 .

В результате основной реакции образуется $10\cdot 0,95=9,5$ молей NO , $10\cdot 0,95\cdot \frac{3}{2}=14,25$ моля H_2O и на окисление $10\cdot 0,95=9,5$ молей аммиака затрачивается $9,5\cdot \frac{5}{4}=11,9$ моля O_2 . При побочной реакции образуется $10\times 0,05\cdot \frac{1}{2}=0,25$ моля N_2 и 0,75 моля H_2O , а на сгорание 0,5 моля аммиака затрачивается $0,5\cdot \frac{3}{4}=0,37$ моля O_2 . Состав газовой смеси после реакции

N_2 : $71,2+0,25=71,45$ моля,

O_2 : $18,8-11,69-0,37=6,5$ моля,

H_2O (пар) : $14,25+0,75=15,0$ молей,

NO : 9,5 моля.

Всего в смеси содержится 102,5 моля газов, из которых 69,7% N_2 , 6,3% O_2 , 14,6% паров H_2O и 9,3% NO .

б. За секунду окисляется $10\ 000 : 86\ 400=0,116$ кг NH_3 , что составляет

$$\frac{0,116}{17} \cdot 22,4 \cdot \frac{1073}{273} = 0,600 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Следовательно, скорость пропускания газовой смеси через катализатор (в пересчете на все вещества) равна $(100\cdot 0,6) : 10=6,00$ $м^3/\text{с}$, так как в смеси содержится 10% этого газа.

Для упрощения расчетов предположим, что объем газов в системе в ходе реакции не изменяется. Если время прохождения газа через поверхность сетки составляет 0,0001 с, то объем звеньев сетки должен быть таким, чтобы емкость заполнилась газом, проходящим со скоростью 6 м³/с за 0,0001 сек, т. е. $V=6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3=600 \text{ см}^3$. Если мысленно представить себе сетку, то ее отрезок длиной 1 см будет содержать $2n$ проволок, а на 1 см² поверхности сетки придется n^2 звеньев сетки

$2n$ проволок образуют n^2 звеньев,
 x проволок — 1024 звена.

Число проволок, образующих сетку, равно $2n=2\sqrt{1024}=64$, т. е. $n=32$. Объем проволоки, образующей 1 см² сетки, составит, таким образом,

$$64 \cdot 1 \cdot \frac{\pi d^2}{4} = 64 \cdot 1 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,009^2}{4} = 0,0040 \text{ см}^3.$$

Если для простоты расчетов пренебречь толщиной переплетения нитей, то объем, который занимает сетка площадью 1 см², будет равен

$$1 \text{ см} \cdot 1 \text{ см} \cdot 0,009 \text{ см} = 0,009 \text{ см}^3.$$

Объем свободного пространства при этом составит

$$0,009 - 0,004 = 0,005 \text{ см}^3 \text{ на } 1 \text{ см}^2 \text{ сетки.}$$

Чтобы общий свободный объем пустот в сетке был равен 600 см³, катализатор должен иметь площадь

$$\frac{600}{0,005} = 12 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 12 \text{ м}^2 \text{ сетки.}$$

При этом масса платины, использованной в катализаторе, составит

$$12 \cdot 10^4 \cdot 0,004 \cdot 21,4 = 10,3 \cdot 10^3 \text{ г} = 10,3 \text{ кг.}$$

177. а. При расчете материального баланса за основу примем 100 молей газовой смеси, образующейся после обжига пирита. 100 молей газовой смеси содержат 9 молей SO₂, 8 молей O₂, 80 молей N₂ и 3 моля H₂O.

К этой смеси была добавлена смесь воздуха и пара в таком количестве, что в конечной смеси содержалось y молей O₂, $3,78 y$ молей N₂ и $[(2 \cdot 4,78) : 98] y = 0,0975 y$ молей H₂O. После добавления смеси воздуха и пара влажный газ содержит 9 молей SO₂, $(8+y)$ молей O₂, $(80+3,78 y)$ молей N₂, $(3+0,0975 y)$ молей H₂O; всего — $(100+4,88 y)$ молей.

Из условий задания следует, что

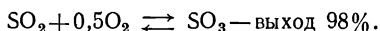
$$\frac{8+y}{100+4,88y}=0,11, \text{ следовательно, } y=6,48 \text{ моля.}$$

Было добавлено $4,88 \cdot y = 4,88 \cdot 6,48 = 31,6$ моля воздуха на 100 молей газовой смеси, т. е. $31,6 \text{ м}^3$ воздуха на каждые 100 м^3 обжиговых газов.

б. В состав газовой смеси после добавления к ней паровоздушной смеси входят:

9,00 молей SO_2 ; 14,48 моля O_2 ; 104,49 моля N_2 ; 3,63 моля H_2O ; всего — 131,6 моля.

Соответственно процентный состав (по объему) смеси: 6,8% SO_2 ; 11% O_2 ; 79,4% N_2 и 2,8% H_2O . После осушения в газовой смеси остается 9,00 молей SO_2 ; 14,5 молей O_2 ; 104,5 моля N_2 .



в. Состав газовой смеси после прохождения контактного аппарата:

0,2 моля SO_2 ; 8,8 моля SO_3 ; 10,1 моля O_2 ; 104,5 моля N_2 ; всего — 123,6 моля.

Процентный состав по объему: 0,16% SO_2 ; 7,1% SO_3 ; 8,2% O_2 и 84,5% N_2 .

г. Материальный баланс по отношению к инертному балластному газу газовой смеси:

8,8 моля SO_3 и 104,5 моля N_2 , т. е. $\text{N}_2 : \text{SO}_3 = 11,9$.

1 т 100%-ной H_2SO_4 содержит $1000 : 38 = 10,2$ кмоля H_2SO_4 . Это соответствует наличию 10,2 кмоля SO_3 после прохождения через контактный аппарат и $10,2 \cdot 11,9 = 121,4$ кмоля азота. В состав добавленной паровоздушной смеси входят

$$\begin{array}{lcl} \text{N}_2: & 121,4 \text{ кмоля} & - 3399 \text{ кг} \\ \text{O}_2: & (121,4 : 3,78) = 32,7 \text{ кмоля} & - 1027 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O}: & \frac{(121,4 + 32,7)}{98} \cdot 2 = 3,1 \text{ кмоля} & - 56 \text{ кг} \\ & & \text{Всего} - 4482 \text{ кг} \end{array}$$

д. На 1 т H_2SO_4 (при 100%-ной концентрации) в абсорбционной колонне расходуется z т 98%-ной H_2SO_4 (расчет производится, исходя из $0,98 z + 1$ т H_2SO_4).

Из абсорбционной колонны выходит $(0,98 z + 1)$ т H_2SO_4 в виде 99%-ного раствора, масса которого равна

$$\left(z + \frac{80}{98}\right) \text{ т на } 1 \text{ т раствора,}$$

отсюда

$$\frac{0,98z + 1}{z + \frac{80}{98}} = 0,99,$$

$z = 19,2$ т подкрепляющего раствора на 1 т продукции.

е. 19,2 т 98%-ной H_2SO_4 содержат 18,8 т H_2SO_4 и 0,4 т H_2O .

$19,2 + \frac{80}{98} = 20,0$ т 99%-ной H_2SO_4 содержат около 1%, т. е. 0,2 т воды. Следовательно, прореагировало

$$\frac{0,2 \cdot 100}{0,4} = 50\% \text{ воды.}$$

178. Данную задачу можно решить различными способами. Мы рассмотрим метод решения с использованием общих формул.

Определяем нормальную (г-экв/л) концентрацию раствора гидроксида калия:

$$c_n = \frac{10c\% \cdot d}{M_{\text{KOH}}} = \frac{10 \cdot 10,32 \cdot 1,095}{56} = 2,018 \text{ н.}$$

Далее находим нормальную концентрацию раствора соляной кислоты после разбавления:

$$\begin{aligned} V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} &= V_{\text{KOH}} \cdot n_{\text{KOH}}, \\ n_{\text{HCl}} &= \frac{12,5 \cdot 2,018}{5} = 5,045 \text{ г-экв/л.} \end{aligned}$$

Теперь можно вычислить нормальность соляной кислоты до ее разбавления водой в отношении 3 : 1

$$V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} = n'_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}), \text{ где } n' = 5,04 \text{ г-экв/л.}$$

(Количество хлористого водорода в растворе при разбавлении не изменилось, а $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. — *Ред.*)

$$V_{\text{HCl}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 3 : 1; V_{\text{HCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 4,$$

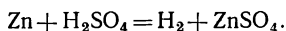
$$n_{\text{HCl}} = \frac{5,04 \text{ н} \cdot (3 + 1)}{3} = 6,73 \text{ г-экв/л.}$$

Таким образом, исходный раствор HCl имел концентрацию 6,73 г-экв/л, т. е. это был 6,73 н. раствор.

Во второй части задачи ставится вопрос о возможности определения концентрации раствора по его плотности с использованием таблиц (обычно имеющихся в лаборато-

риях), в которых дается зависимость плотности растворов от концентрации растворенного вещества. Плотность кислоты определяют с помощью ареометра и по таблицам находят концентрацию раствора экспериментально найденной плотности.

179. Содержание серной кислоты в пробе вычисляем по количеству водорода, выделившегося в процессе реакции



1 моль H_2SO_4 дает 22,4 л H_2 ,

x_1 молей H_2SO_4 — 2 л,

$x_1 = 0,0894$ моля H_2SO_4 ;

в 200 мл раствора содержится 0,0894 моля H_2SO_4 ,

в 1000 мл раствора — x_2 молей H_2SO_4 ,

$x_2 = 0,446$ моль/л.

Плотность 60%-ной серной кислоты, согласно табличным данным, равна 1,503 г/мл, поэтому при плотности 1,143 г/мл ее концентрация составляет 20%.

1000 мл 60%-ного раствора весят 1503 г,

700 мл 60%-ного раствора — x_3 г,

$x_3 = 1052$ г;

в 100 г 60%-ной H_2SO_4 содержится 60 г H_2SO_4 ,

в 1052 г 60%-ной H_2SO_4 — x_4 г H_2SO_4 ,

$x_4 = 632$ г.

Далее вычисляем содержание H_2SO_4 в 500 мл 20%-ной H_2SO_4 ,

1000 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 весят 1143 г,

500 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 — x_5 г,

$x_5 = 571$ г;

100 г 20%-ной H_2SO_4 содержат 20 г H_2SO_4 ,

571 г 20%-ной H_2SO_4 — x_6 г H_2SO_4 ,

$x_6 = 115,3$ г.

Пренебрегая незначительным в данном случае изменением объема раствора (сжатием), считаем, что его объем не изменился, т. е. он равен сумме объемов взятых растворов кислот, а именно $700 + 500 = 1200$ мл.

В этом объеме содержится $632 + 114,3 = 746,3$ г, или $746,3 : 98 = 7,62$ моля, H_2SO_4 .

Определяем молярную (мольную, моль/л) концентрацию кислоты:

в 1,2 л H_2SO_4 содержится 7,62 моля,

в 1,0 л H_2SO_4 — $c_{\text{мол}}$ молей,

$c_{\text{мол}} = 6,35$, т. е. 6,35 моль/л.

Объем полученного раствора вычисляем из соотношения

$$V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2,$$

$$1,2 \text{ л} \cdot 6,35 \text{ моль/л} = V_2 \cdot 0,446 \text{ моль/л.}$$

$$V_2 = 17,1 \text{ л.}$$

180. 3 л 10%-ного раствора NaOH содержат $3000 \cdot 1,115 \times \times 0,1 = 334,5$ г NaOH.

1 л 4 М раствора NaOH ($M=40$) — $4 \cdot 40 = 160$ г NaOH,

1 л раствора неизвестной концентрации — x г NaOH.

Поскольку на нейтрализацию 10 мл полученного раствора пошло 26 мл 1 н. HCl, концентрация раствора щелочи равна 2,6 н. (т. е. раствор содержит 2,6 г-экв NaOH в литре). В 1 л такого раствора содержится $2,6 \cdot 40 = 104$ г NaOH, а в 5 л соответственно 520 г NaOH.

Количество щелочи в добавленном растворе неизвестной концентрации равно $520 - 334,5 - 160 = 25,5$ г.

181. Для решения задачи можно воспользоваться правилом смешения растворов («правилом креста»).

0,1 т свеклы дает 130 л сусла,

300 т свеклы — x_1 л сусла,

$$x_1 = 390\,000 \text{ л.}$$

Масса этого раствора равна $390\,000 \cdot 1,103 = 430\,170$ кг.

$$\begin{array}{rcc} 7,5\% & \searrow & 90 \text{ частей (по массе)} \\ & 90\% & \\ 0\% & \nearrow & 82,5 \text{ частей (по массе)} \\ \hline \text{Разность} & & 7,5 \text{ частей (по массе)} \end{array}$$

Из приведенной схемы следует, что для получения 90%-ного сиропа на каждые 90 кг сахарного сусла концентрацией 7,5% необходимо упарить 82,5 кг воды.

Отсюда находим количество воды, которое необходимо упарить за день:

из 90 кг 7,5%-ного сусла упаривается 82,5 кг воды

из 430 170 кг 7,8%-ного сусла — x_2 кг воды,

$$x_2 = 394\,325 \text{ кг.}$$

182. а. Общее количество полученного раствора равно

$$800 \text{ кг} + 12\,500 \text{ кг} + 7200 \text{ кг} = 20\,500 \text{ кг.}$$

В этом растворе содержится

$$800 \cdot 0,421 + 12\,500 \cdot 0,407 + 7\,200 \cdot 0,292 = 7526,7 \text{ кг NaOH,}$$

и его процентная концентрация составляет

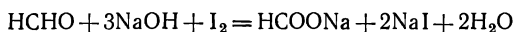
$$c_{\%} = \frac{7526,7 \cdot 100}{20\,500} = 36,71\%.$$

б. Обозначим количество 36,71%-ного раствора (разбавлением которого мы должны получить 32%-ный раствор) x , его концентрацию — a . Тогда, используя уравнение $ax = (x+y)b$, где x и y — массы взятых растворов, a и b — их процентные концентрации, получаем

$$20\,500 \cdot 36,71 = (20\,500 + y) 32,$$

откуда $y = 3017$ кг H_2O . Масса полученного 32%-ного раствора равна $20\,500 + 3017 = 23\,567$ кг.

183. Из уравнения реакции



следует, что 1 моль HCHO ($M=30$) соответствует 1 молю I_2 . Отсюда записываем следующую пропорцию:

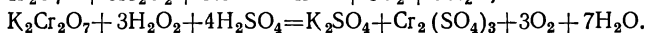
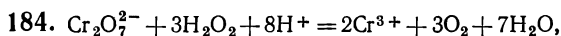
1 мл 0,1 н. раствора иода реагирует с 0,0015 г HCHO ,
1 мл 0,12 н. раствора иода — с x_1 г HCHO ,
 $x_1 = 0,0018$ г HCHO .

На титрование избытка иода затрачено 10 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что соответствует

$$\frac{10 \text{ мл} \cdot 0,1}{0,12} = 8,33 \text{ мл } 0,12 \text{ н. раствора иода}.$$

Следовательно, с альдегидом прореагировало $40 - 8,33 = 31,67$ мл 0,12 н. раствора иода. Таким образом, в растворе содержалось $31,67 \cdot 0,0018 = 0,057$ г метаналь, т. е. его процентное содержание в растворе составляет

$$c_{\%} = \frac{0,057 \cdot 100}{2,5} = 2,28\%.$$



Количество молей кислорода, выделившегося в ходе реакции, равно количеству молей прореагировавшей перекиси водорода:

$$n = \frac{pV}{RT}.$$

Масса взятой перекиси водорода ($M=34$) составляет

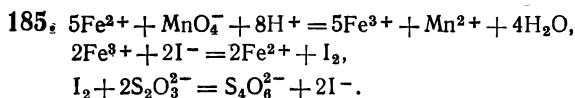
$$m_1 = n \cdot M = \frac{pVM}{RT},$$

а процентное ее содержание в растворе равно

$$c\% = \frac{100m_1}{m} = \frac{100pVM}{mRT} \left(p = \frac{p \text{ мм рт. ст.}}{760 \text{ мм рт. ст.}} \right).$$

При подстановке численных значений получаем

$$c\% = \frac{100 \cdot 752,4 \cdot 0,2237 \cdot 34}{1,0 \cdot 760 \cdot 0,082 \cdot 300} = 30,6\%.$$



По формуле $V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2$ находим содержание Fe^{2+} .

V_1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует V_1 мл 0,1 н. раствора Fe^{2+} ,

1 мл 0,1 н. раствора соли железа Fe^{2+} содержит x_1 г ионов Fe^{2+} ,

$$x_1 = \frac{55,85}{2 \cdot 10 \cdot 1000} \text{ г ионов } \text{Fe}^{2+}.$$

Тогда V_1 мл 0,1 н. раствора соли железа Fe^{2+} должны содержать

$$m_1 = \frac{0,005585V_1}{2} \text{ г ионов } \text{Fe}^{2+}.$$

V_2 мл 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуют V_2 0,05 н. раствора соли железа Fe^{3+} ,

1 мл 0,05 н. раствора соли железа Fe^{3+} содержит x_2 г ионов Fe^{3+} ,

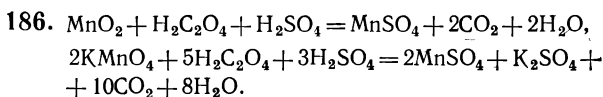
$$x_2 = \frac{55,85}{3 \cdot 20 \cdot 1000} \text{ г ионов } \text{Fe}^{3+};$$

V_2 мл 0,05 н. раствора соли Fe^{3+} содержат

$$m_2 = \frac{55,85V_2}{3 \cdot 20 \cdot 1000} = \frac{0,005585V_2}{6} \text{ г ионов } \text{Fe}^{3+}.$$

Общая масса железа в пробе $m = m_1 + m_2$, а процентное содержание ионов железа Fe^{3+} в образце равно

$$c\% = \frac{100m_2}{m_1 + m_2} = \frac{100V_2}{3V_1 + 2V_2} = 1,65\%.$$



Введем следующие обозначения:

x — число грамм-эквивалентов MnO_2 , содержащихся в 0,2842 г пиролюзита,

a — число грамм-эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащихся в 5 мл 1 M раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

b — число грамм-эквивалентов KMnO_4 , содержащихся в 49,6 мл 0,1 n . раствора KMnO_4 (во всех случаях в виду имеются окислительно-восстановительные грамм-эквиваленты, соответствующие числу электронов, принимаемых или теряемых молекулой).

Поскольку 1 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержит 2 г-эquiv $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

$$a = 0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ г-эquiv}.$$

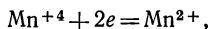
В растворе KMnO_4 при концентрации 0,1 n . содержится

$$b = 0,0496 \cdot 0,1 = 0,00496 \text{ г-эquiv},$$

отсюда

$$x = 0,01 - 0,00496 = 0,00504 \text{ г-эquiv}.$$

1 грамм-эквивалент MnO_2 ($M=86,92$) равен $\frac{M}{2}=43,46 \text{ г}$



следовательно, процентное содержание MnO_2 равно

$$\frac{x \cdot M_{\text{эквMnO}_2}}{0,2842 \text{ г}} \cdot 100 = \frac{0,00504 \cdot 43,46 \cdot 100}{0,2842} = 77,07\%.$$

187. Определим концентрацию каждого из веществ в 1 л раствора

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 (M_1 = 80,05), \quad c_M^1 = \frac{1000m_1}{M_1 \cdot 800} = \frac{32,02 \cdot 1000}{80,05 \cdot 800} = 0,5 \text{ моль/л};$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 (M_2 = 174,25), \quad c_M^2 = \frac{m}{M_2 \cdot 0,8} = \frac{55,76}{174,25 \cdot 0,8} = 0,4 \text{ моль/л};$$

$$\text{KNO}_3 (M_3 = 101,10), \quad c_M^3 = \frac{m_3}{M_3 \cdot 0,8} = \frac{60,66}{101,1 \cdot 0,8} = 0,75 \text{ моль/л}.$$

В 1 л такого раствора содержится

$$n_1 = 0,5 \text{ г-ионов } \text{NH}_4^+,$$

$$n_2 = 0,4 \text{ г-ионов } \text{SO}_4^{2-},$$

$$2n_2 + n_3 = 1,55 \text{ г-ионов } \text{K}^+,$$

$$n_1 + n_3 = 1,25 \text{ г-ионов } \text{NO}_3^-.$$

Чтобы в 1 л раствора, приготовленного другим способом, содержалось то же количество ионов, требуется

$$x = \frac{n_1}{2} = 0,25 \text{ моля } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad (M_4 = 132,14),$$

что соответствует 0,5 г-иона NH_4^+ и 0,25 г-иона SO_4^{2-} ;

$$y = n_2 - x = 0,15 \text{ моля } \text{K}_2\text{SO}_4,$$

что соответствует 0,3 г-ионов K^+ и 0,15 г-ионов SO_4^{2-} и $z = 2n_2 + n_3 - 2y = n_3 + n_1 = 1,25$ моля KNO_3 . Для приготовления 800 мл раствора того же состава следует взять

$$a = M_4 \cdot x \cdot 0,8 = 132,14 \cdot 0,25 \cdot 0,8 = 26,428 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4,$$

$$b = M_2 \cdot y \cdot 0,8 = 174,25 \cdot 0,15 \cdot 0,8 = 20,91 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4,$$

$$c = M_3 \cdot z \cdot 0,8 = 101,10 \cdot 1,25 \cdot 0,8 = 101,10 \text{ г } \text{KNO}_3.$$

188. а. Количество 90,5%-ной кислоты, которую необходимо добавить к 1750 кг 15,03%-ной, чтобы получить в результате 20%-ную кислоту, можно вычислить по уравнению

$$m_1 \cdot c_{\%1} + m_2 \cdot c_{\%2} = c_{\%} (m_1 + m_2),$$

где $c_{\%1}$ и $c_{\%2}$ — процентные концентрации исходных растворов, $c_{\%}$ — итоговая концентрация, а m_1 , m_2 и m — массы этих растворов соответственно. По условию $m_1 = x_1$, тогда

$$c_{\%1} x_1 + c_{\%2} m_2 = c_{\%} (x_1 + m_2),$$

$$x_1 (c_{\%1} - c_{\%}) = m_2 (c_{\%} - c_{\%2}),$$

$$x_1 = \frac{(c_{\%} - c_{\%2}) m_2}{c_{\%1} - c_{\%}} = \frac{1750 (20 - 15,03)}{90,05 - 20} = 124,17 \text{ кг.}$$

б. Для получения не достающей до 5 т аккумуляторной кислоты в этом случае не хватает

$$5000 - (1750 + 124,17) = 3125,83 \text{ кг } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

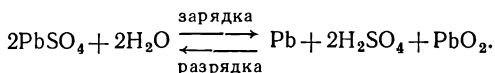
Необходимо вычислить, какое количество 90,05%-ной кислоты потребуется смешать с водой, чтобы получить недостающее количество 20%-ной кислоты

$$x_2 = 3125,83 \cdot \frac{20}{90,05} = 693,93 \text{ кг } 90,05\text{-ной кислоты}$$

и

$$3125,83 - 693,93 = 2431,9 \text{ кг воды.}$$

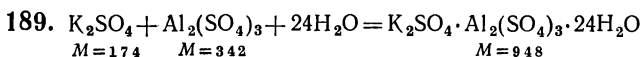
в. При зарядке аккумулятора происходит образование Pb и PbO₂ и одновременно возрастает концентрация H₂SO₄:



Поскольку ЭДС аккумулятора равна $E=2B$, плотность кислоты

$$d = E - 0,84 = 1,16,$$

что, согласно таблицам, соответствует 22,19%-ной кислоте. В 1 л ее раствора содержится $1160 \cdot 0,2219 = 257,4$ г H₂SO₄ или $257,4 : 49 = 5,25$ г-экв, т. е. концентрация серной кислоты равна 5,25 н.

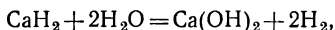


Из 1 моля (2 г-экв) K₂SO₄ и 1 моля (6 г-экв) Al₂(SO₄)₃ получается 948 г квасцов,

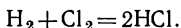
из x г-экв K₂SO₄ и y г-экв Al₂(SO₄)₃—94,8 г квасцов, $x=0,2$ г-экв; $y=0,6$ г-экв.

0,6 г-экв Al₂(SO₄)₃ содержатся в $(0,6 \cdot 1000) : 0,2 = 3$ л 0,2 н. раствора Al₂(SO₄)₃, а 0,2 г-экв K₂SO₄ содержатся в $(0,2 \cdot 1000) : 2 = 100$ мл 2 н. раствора K₂SO₄.

190. Реакция гидролита с водой идет по уравнению



а образование HCl протекает по уравнению



В 1 кг 84,2%-ного CaH₂ ($M=42,1$) содержится $1000 \cdot 0,842 = 842$ г, или $842 : 42,1 = 20$ молей, CaH₂, из которых, согласно приведенным уравнениям, должно получиться 80 молей HCl.

Молярная концентрация полученной кислоты

$$c_M = \frac{80 \text{ моль}}{100 \text{ л}} = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_M = 0,9 \cdot 0,8 = 0,72 \text{ г-ион/л.}$$

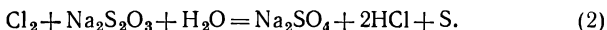
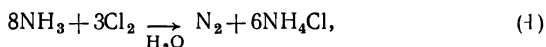
Необходимое количество 0,1 н. раствора NaOH определяется из пропорции

$$V_{\text{NaOH}} : V_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} : c_{\text{NaOH}},$$

откуда

$$V_{\text{NaOH}} = 10 \cdot \frac{0,8}{0,1} = 80 \text{ мл.}$$

191. В описанном опыте происходят следующие реакции:



Помутнение раствора связано с выделением серы.

Из уравнения (1) следует, что если из 8 молей аммиака выделяется 1 моль (22 400 мл) азота, то из x молей аммиака выделяется V_0 мл азота; так как

$$V_0 = \frac{30,4 (730 - 15) \cdot 273}{760 \cdot 288} = 27,3 \text{ мл } \text{N}_2,$$

то

$$x = \frac{27,38}{22\,400} = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ моля.}$$

В 15 мл раствора содержится $9,75 \cdot 10^{-3}$ моля NH_3 , то в 1000 мл раствора— y молей NH_3 ,
 $y = 0,65$ моля NH_3 .

192. Взятое количество аммиака при нормальных условиях занимает объем

$$V_0 = \frac{p \cdot 273 \cdot V}{p_0 (273 + t^\circ\text{C})} = \frac{74 \cdot 273V}{76 \cdot 296} = 0,898V,$$

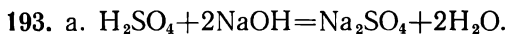
что будет соответствовать $c_{\text{н}} = \frac{0,898 \cdot V}{22,4 \cdot V}$ молей NH_3 , которые содержатся в V л раствора (объем колбы).

Нормальная концентрация раствора равна

$$c_{\text{н}} = \frac{0,898 \cdot V}{22,4 \cdot V} = 0,04 \text{ г-экв аммиака.}$$

Для нейтрализации 1 л такого раствора потребуются 0,04 г-экв HCl, которые содержатся в

$$V_1 = \frac{0,04 \cdot 1000}{0,1} = 400 \text{ мл 0,1 н. раствора HCl.}$$



В 50 мл 0,1 н. раствора NaOH содержатся $0,05 \cdot 0,1 = 0,005$ г-экв NaOH, которые могут прореагировать с 0,005 г-экв H_2SO_4 , т. е. в 10 мл раствора полученной кислоты содержится 0,005 г-экв, следовательно, нормальная концентрация раствора (г-экв/л) равна

$$c_n = \frac{0,005 \cdot 1000}{10} = 0,5 \text{ г-экв/л.}$$

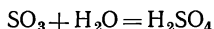
б. Из полученных данных следует, что 1 л образовавшегося раствора содержит 0,5 г-экв, или 0,25 моля, H_2SO_4 ($\text{Э} = 0,5 M$), т. е. в 132 л 0,5 н. раствора содержится $132 \times 0,25 = 33$ моля H_2SO_4 . Эта величина складывается из количества серной кислоты, содержавшейся во взятых растворах, и количества кислоты, образовавшейся при разбавлении олеума и гидролизе пиросерной кислоты.

В 2 л 1 н. раствора H_2SO_4 содержалось 2 г-экв, или 1 моль, H_2SO_4 .

2 л 49,04%-ного раствора H_2SO_4 весят $2 \cdot 1,4 = 2,8$ кг и содержат $2800 \cdot 0,4904 = 1373$ г, или $1373 : 98 = 14$ молей, H_2SO_4 .

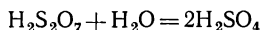
В 3 л 2 M раствора H_2SO_4 содержится $3 \cdot 2 = 6$ молей H_2SO_4 .

В 938,6 г 20%-ного олеума содержится $0,8 \cdot 938,6 = 750,9$ г, или 7,66 моля, H_2SO_4 и $0,2 \cdot 938,6 = 187,2$ г SO_3 ($M = 80$), т. е. 2,34 моля SO_3 , которые при реакции



образуют еще 2,34 моля H_2SO_4 . Следовательно, при введении в раствор H_2SO_4 20%-ного олеума туда дополнительно вносится $7,66 + 2,34 = 10,0$ молей H_2SO_4 .

В раствор было введено x молей пиросерной (дисерной) кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которая при гидролизе



образует серную кислоту (2 моля H_2SO_4 на 1 моль $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). В конечном итоге в растворе содержится $1 + 14 + 6 + 10 + 2x = 31 + 2x = 33$ молей H_2SO_4 , откуда $2x = 2$, $x = 1$, т. е. в раствор добавили 1 моль ($M = 178$), или 178 г, пиросерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

194. Количество купороса, полученного в результате очистки, составляет 100%—3,7% (примеси) — 7% (потери

при кристаллизации)=89,3% от взятого количества этого соединения, что равно $5 \text{ кг} \cdot 0,893 = 4,465 \text{ кг CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M=250$).

а. Растворимость медного купороса при 0°C , согласно таблицам, соответствует содержанию в 100 г H_2O 14,3 г CuSO_4 ($M=160$).

250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответствуют 160 г CuSO_4 ,

4,465 кг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — x кг CuSO_4 ,

$x=2,857$ кг CuSO_4 ;

в 100 г H_2O содержится 14,3 г CuSO_4 ,

в y г H_2O —2,857 г CuSO_4 ,

$y=19\,980$ г=19,980 кг H_2O .

Общая масса раствора составляет $2,857 + 19,980 = 22,837$ кг (для приготовления раствора придется взять 22,837 кг—4,465 кг=18,372 кг, или 18,372 л, воды и 4,465 кг медного купороса.— *Ред.*), а его объем при плотности 1,1 кг/л равен

$$V_1 = \frac{22,837}{1,1} = 20,7 \text{ л.}$$

б. В 1 л 0,5 н. раствора медного купороса должно содержаться 0,5 г-экв, или 0,25 моля, CuSO_4 , что соответствует $0,25 \cdot 250 = 62,5$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из 62,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно приготовить 1 л 0,5 н. раствора CuSO_4 ,

из 4465 г. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — V_2 0,5 н. раствора CuSO_4 ,
 $V_2=71,4$ л.

в. В 1 л 1 М раствора CuSO_4 содержится 1 моль CuSO_4 или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ занимают объем 1 л,

4465 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — V_3 ,

$V_3=17,85$ л.

г. В 100 г 20%-ного раствора содержится 20 г CuSO_4 ,

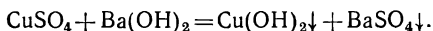
в z г 20%-ного раствора—2857 г CuSO_4 ,

$z=14,27$ кг.

Если плотность такого раствора составляет около 1,2 г/мл (табличные данные), то

$$V_4 = \frac{14,27}{1,2} = 11,9 \text{ л.}$$

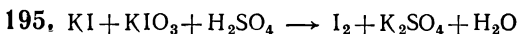
д. Реакция CuSO_4 с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ протекает по уравнению



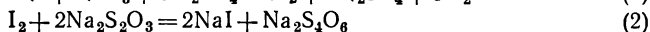
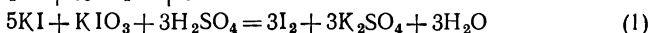
В 50 мл 0,1 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержатся $0,05 \cdot 0,1 = 0,005$ г-экв ионов Ba^{2+} и 0,005 г-экв ионов OH^- , которые прореагируют с 0,005 г-экв CuSO_4 , содержащимися также в 50 мл раствора

$$V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2.$$

Поэтому концентрация раствора CuSO_4 также равна 0,1 н. и в этом растворе содержится $(M/2) \cdot 0,05 = 0,025$ г-ионов SO_4^{2-} .



$$\begin{array}{l} 5\text{I}^- - 5e = 5\text{I}^0 \quad | \quad 1 \\ \text{I}^{+5} + 5e = \text{I}^0 \quad | \quad 5 \end{array}$$



Из уравнения (2) следует, что 2 моля тиосульфата эквивалентны 1 молю I_2 , а из уравнения (1) видно, что 1 моль I_2 соответствует 1 молю H_2SO_4 ;

2 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуют 1 молю I_2 и 1 молю H_2SO_4 ,

0,1 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — x молям I_2 и y молям H_2SO_4 ,
 $y = 0,05$ моля = 0,1 г-экв H_2SO_4 .

Если в 0,1 л раствора содержится 0,1 г-экв кислоты, то в 1 л такого раствора содержится 1 г-экв кислоты, т. е. раствор имеет концентрацию 1 н.

196. а. В 4000 г раствора содержится 1603 г KOH ,
 в 100 г раствора — $c\%$ KOH ,
 $c\% = 40,07\%$.

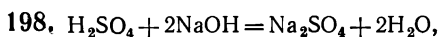
б. Объем раствора равен $V = \frac{m}{d} = \frac{4000}{1,4} = 2,86$ л, и в нем содержится $1603 : 56 = 28,6$ моля KOH , т. е. молярная концентрация, а в данном случае и нормальность раствора, равны

$$c_M = c_n = 28,6 : 2,86 = 10 \text{ н.}$$

в. В 1 л исходного раствора содержалось 10 молей KOH , при диссоциации ($\alpha = 0,9$) они дадут 9 молей ионов K^+ и OH^- , которые теперь (после разбавления) будут содержаться в 100 л. Следовательно, в 1 л разбавленного раствора будет содержаться $9 : 100 = 0,09$ моля ионов K^+ , соответственно в 1 мл его будет содержаться $9 \cdot 10^{-5}$ моля ионов K^+ , т. е. $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^{-5} = 5,42 \cdot 10^{19}$ ионов K^+ ,

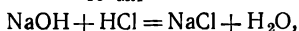
197. 2 л 2 н. раствора H_2SO_4 содержат 4 г-экв кислоты, 1 моль SO_3 образует 2 г-экв кислоты; $54,7 \text{ г} : 36,46 = 1,5$ моля HCl ($M=36,46$) дают 1,5 г-экв кислоты. Всего в растворе содержится 7,5 г-экв кислоты, на нейтрализацию которой необходимо также 7,5 г-экв, или $7,5 \cdot 40 = 300 \text{ г}$, NaOH ($\Sigma=40$).

1 л 9%-ного раствора щелочи плотностью 1,1 г/мл имеет массу $1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}$ и содержит $1100 \cdot 0,09 = 99 \text{ г}$ NaOH . 300 г NaOH содержатся в $300 : 99 = 3,03 \text{ л}$ 9%-ного раствора щелочи.



$$V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2,$$

$$n_2 = \frac{0,5\text{н} \cdot 24 \text{ мл}}{40 \text{ мл}} = 0,3\text{н},$$

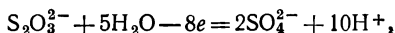


$$V_3 \cdot 0,5\text{н} = 40 \text{ мл} \cdot 0,3\text{н},$$

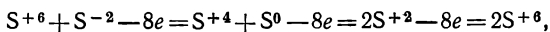
$$V_3 = 24 \text{ мл}.$$

199. В молекуле тиосульфата натрия содержатся 2 атома серы, имеющие различные степени окисления. Формально степень окисления одного из них равна +6, а другого —2.

(Если считать, что связь между атомами одного и того же элемента, как это положено по формальным правилам определения степеней окисления, ковалентна, то степень окисления одного из атомов +4, а другого 0, или в среднем степень окисления равна $\left[\frac{4+0}{2} \right] = +2$. При ионно-электронном методе подбора коэффициентов подобная путаница, обусловленная формальными правилами, не имеет значения:

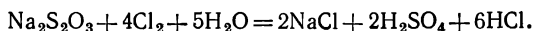


т. е.



и любой из этих процессов, даже нелепый $\text{S}^{+6} + \text{S}^{-12} - 8e = 2\text{S}^{+6}$, требует одного и того же количества электронов при окислении. — *Ред.*)

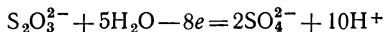
Хлор в ходе этого процесса окисляет серу (элемент)



Как следует из этого уравнения, 1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реагирует с 4 молями хлора.

В 2 л 2 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержатся $2 \cdot 2 = 4$ моля тиосульфата натрия, из которых с 1 молем хлора реагирует 0,25 моля тиосульфата, после чего останется $4 - 0,25 = 3,75$ моля тиосульфата, т. е. концентрация оставшегося раствора равна $3,75 : 2 = 1,875$ моль/л.

Поскольку $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, превращаясь в 2 иона SO_4^{2-} , теряет 8 электронов, эквивалент тиосульфата в процессе

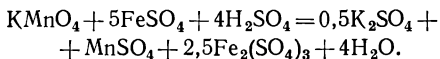


равен $\frac{1}{8}$ молекулярной массы, т. е. 1 г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($M = 248,2$) равен $248,2 : 8 = 31,025$ г (для этой реакции).

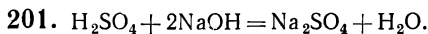
В технике раствор тиосульфата натрия используют для удаления остатка хлора, который иногда применяют при отбеливании тканей.

(В годы первой мировой войны тиосульфат натрия начали использовать для пропитки масок, применяемых в целях защиты при химических атаках с использованием хлора. Поэтому данное соединение получило название «антихлор». — *Ред.*).

200. Реакция, использованная для определения содержания железа(II), протекает по уравнению



1 г-экв KMnO_4 в этой реакции соответствует 0,2 M_{KMnO_4} , а 1 г-экв соли железа (FeSO_4 , $M = 151,92$) равен ее молекулярной массе, т. е. 1 моль FeSO_4 требует для реакций 0,2 моля KMnO_4 . В 50 мл 1 н. (0,2 М) раствора KMnO_4 содержатся $0,05 \cdot 1 = 0,05$ г-экв KMnO_4 , которые вступают в реакцию с 0,05 г-экв (0,05 М) FeSO_4 . Следовательно, в растворе содержалось $0,05 \cdot 151,92 = 7,596$ г FeSO_4 .



98 г H_2SO_4 соответствуют 80 г NaOH,

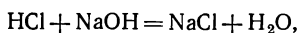
10 г H_2SO_4 — x г NaOH,

$$x = 8,1 \text{ г.}$$

Как следует из уравнения реакции и проведенного расчета, NaOH находится в 10%-ном избытке ($9 - 8,1 = 0,9$ г/9 г), т. е. раствор будет обладать щелочной реакцией.

202. В 400 г 20%-ного раствора NaOH ($M = 40$) содержится $400 \cdot 0,2 = 80$ г, или 2 моля, NaOH. В 400 г 20%-ного

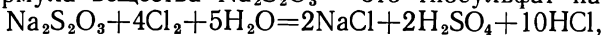
раствора HCl ($M=36,5$) содержится $400 \cdot 0,2=80$ г, или 2,19 моля, HCl .



т. е., согласно уравнению реакции, HCl взята в избытке ($2,19 > 2$), поэтому раствор будет обладать кислой реакцией.

$$203. \text{ а. } \text{Na}:\text{S}:\text{O} = \frac{29,1}{23} : \frac{40,5}{32} : \frac{30,4}{16} = 2:2:3.$$

Формула вещества $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — это тиосульфат натрия.

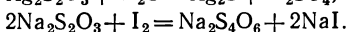
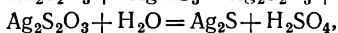
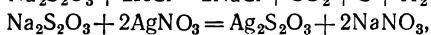
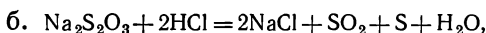


$$M=158, \quad V=4 \cdot 22,4=89,6 \text{ л.}$$

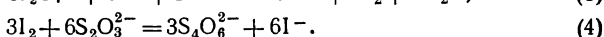
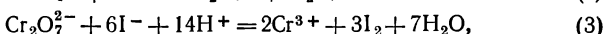
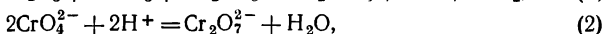
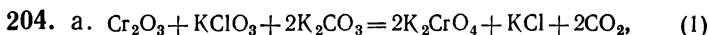
1 моль тиосульфата реагирует с 89,6 л хлора,

x молей тиосульфата — 2,8 л хлора,

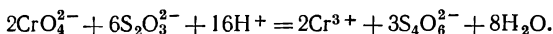
$$x=0,0312 \text{ моля, т. е. } c_{\text{н}}=0,0312 \text{ н.}$$



Получить тиосульфат натрия можно, например, растворением серы в растворе сульфита натрия.



Из уравнений реакций (2) — (4) следует формальное суммарное уравнение, которое используется для расчета



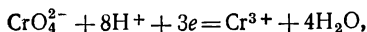
1 г-экв ионов CrO_4^{2-} соответствует 1 г-экв $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, если обозначить концентрацию CrO_4^{2-} как c_1 (г-экв/л), то

$$c_1 \cdot V_1 = 0,1 \cdot V_2,$$

откуда

$$c_1 = \frac{0,1 \cdot 18,9}{25} = 0,0756 \text{ г-экв/л.}$$

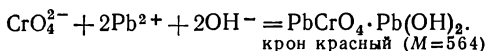
Поскольку



эквивалент CrO_4^{2-} равен $1/3$ его молекулярной массы. 1 л раствора содержит $0,0756 : 3 = 0,0252$ г ионов CrO_4^{2-} ; 1 моль ионов CrO_4^{2-} соответствует 1 молю CrO_3 , т. е. в пробе содержалось $0,0252$ моля CrO_3 ($M=100$), и его процентное содержание в пересчете на CrO_3 равно

$$c\% = \frac{0,0252 \cdot 100 \cdot 100}{6,72} = 37,5\%.$$

б. В остальном количестве плава, имеющего массу $140,05 - 6,72 = 133,33$ г, содержалось $133,33 \cdot 0,375 = 50$ г CrO_3 (0,5 моля) в виде соли, т. е. $0,5$ г-иона CrO_4^{2-}

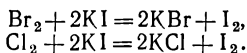


Из этой соли было получено $0,5 \cdot 564 = 282$ г пигмента, для чего затрачено $2 \cdot 0,5 = 1$ моль ацетата свинца и $2 \cdot 0,5 = 1$ моль щелочи. В 1 л 1,62 н. раствора ацетата свинца содержится 0,8 моля $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, а в V_1 того же раствора содержится 1 моль $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, откуда $V_1 = 1,25$ л.

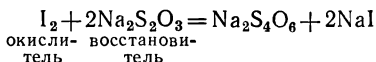
Затраченный объем щелочи равен

$$V_2 = \frac{n \cdot M}{0,2 \cdot d} = \frac{1 \cdot 40}{0,2 \cdot 1,22} = 165 \text{ мл.}$$

205. а. Активность (окислительные свойства) галогенов падает с ростом их атомной массы (атомного номера, т. е. заряда ядра).



Выделившийся иод окисляет тиосульфат натрия



Обозначим:

x — масса брома в 1 г технического препарата брома,

y — масса хлора в 1 г технического препарата брома,

a — объем (мл) 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентный x г брома,

b — объем (мл) 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентный y г хлора.

Тогда

$$\begin{cases} x + y = 1,000, \\ a + b = 126,7. \end{cases}$$

Поскольку 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ имеет концентрацию 0,1 н. (1 г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = M$, 1 г-экв брома равен $M/2 = 79,92$ и 1 г-экв хлора равен $M/2 = 35,46$), то

$$a = \frac{1000 \cdot x}{79,92 \cdot 0,1} = 125,13 \text{ мл},$$

$$b = \frac{1000 \cdot y}{35,46 \cdot 0,1} = 282,01 \text{ мл},$$

откуда

$$\left\{ \begin{array}{l} 125,13x + 282,01y = 126,7 \\ x + y = 1,000 \end{array} \right| 125,13$$

или

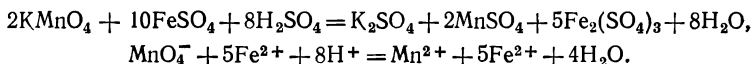
$$\begin{array}{r} 125,13x + 282,01y = 126,7 \\ - 125,13x + 125,13y = 125,13 \\ \hline 156,88y = 1,57 \end{array}$$

Таким образом, $y = 0,01$, $x = 0,99$.

Процентное содержание хлора в бrome

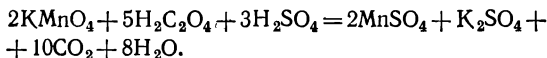
$$c\% = \frac{0,01 \cdot 100}{1,000} = 1\%.$$

206. В кислой среде протекает реакция



Эквивалент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при потере одного электрона в ходе окисления равен молекулярной массе ($M = 278,02$). 12,2 мл 0,02 н. раствора KMnO_4 могут окислить $0,0122 \times \times 0,02 = 2,44 \cdot 10^{-4}$ г-экв FeSO_4 или $2,44 \cdot 10^{-4} \cdot 278,02 = = 6,78 \cdot 10^{-2}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые содержались в 20 мл раствора. В 100 мл приготовленного раствора было $0,0678 \times \times 5 = 0,3390$ г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, т. е. процентное содержание неокисленной соли в препарате составляло

$$c\% = \frac{0,339 \cdot 100}{0,400} = 84,73\% \text{ (по массе)}.$$



Обозначим:

x — количество грамм-эквивалентов MnO_2 , содержащихся в 0,2842 г пиролюзита,

a — количество грамм-эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 5 мл 1 М раствора,

b — количество грамм-эквивалентов KMnO_4 в 49,5 мл 0,1 н. раствора,

$$x = a - b.$$

1 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержит 2 г-экв, поэтому

$$a = 0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ г-экв } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

В растворе KMnO_4 содержится

$$b = 0,0496 \cdot 0,1 = 0,00496 \text{ г-экв } \text{KMnO}_4.$$

Отсюда $x = 0,01 - 0,00496 = 0,00504$ г-экв MnO_2 ($M = 86,93$), или $M/2 = 43,46$ г, так как $\text{Mn}^{+4} + 2e = \text{Mn}^{+2}$, следовательно, процентное содержание MnO_2

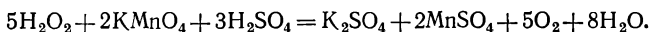
$$c_{\% \text{MnO}_2} = \frac{x \cdot \Delta}{m} \cdot 100 = \frac{0,00504 \cdot 43,46 \cdot 100}{0,2842} = 77,07\%.$$

208. а. В пересчете на нормальные условия было получено

$$V_0 = \frac{273 \cdot 108,3 \cdot 740}{290 \cdot 760} = 99,2 \text{ мл кислорода,}$$

что составляет $99,2 : 22\,400 = 0,00443$ моля (расчет можно выполнить по формуле $n = \frac{pV}{RT}$).

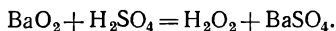
Кислород выделяется в результате реакции



Если 1 моль кислорода выделяется на 1 моль H_2O_2 , то 0,00443 моля O_2 получаются при участии в реакции 0,00443 моля H_2O_2 ($M = 34$), масса которых равна $0,00443 \cdot 34 = 0,15$ г. Процентная концентрация H_2O_2 в растворе составляет

$$c_{\%} = \frac{0,15 \cdot 100}{3} = 3\%.$$

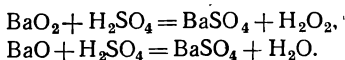
б. В 351,3 г раствора содержалось $351,3 \cdot 0,03 = 10,54$ г, или $10,54 : 34 = 0,31$ моля, H_2O_2 ($M = 34$)



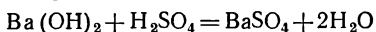
Это количество H_2O_2 было получено из 0,31 моля, т. е. из $169 \cdot 0,31 = 52,39$ г BaO_2 ($M = 169$), следовательно, в смеси содержалось $60,04 - 52,39 = 7,65$ г BaO ($M = 153$), что составляет $7,65 : 153 = 0,05$ моля. Процентное содержание BaO равно

$$c_{\%} = \frac{7,65 \cdot 100}{60,04} = 12,7\%.$$

в. Серная кислота расходовалась в двух параллельно протекающих реакциях



В первой из них затрачено 0,31 моля H_2SO_4 , во второй — 0,05 моля H_2SO_4 , т. е. всего израсходовано $0,31 + 0,05 = 0,36$ моля H_2SO_4 . Избыток серной кислоты был нейтрализован 80 мл 2,5 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в котором содержалось $0,08 \cdot 2,5 = 0,2$ г-экв, или 0,1 моля, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, прореагировавших в реакции



с 0,1 моля H_2SO_4 . Всего в реакцию вступило $0,31 + 0,05 + 0,1 = 0,46$ моля H_2SO_4 .

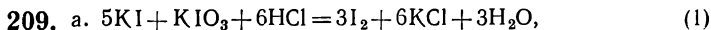
Масса 0,46 моля H_2SO_4 ($M=98$) равна $0,46 \cdot 98 = 45,08$ г.

100 г раствора содержит 12,3 г H_2SO_4 ,

x г раствора — 45,08 г H_2SO_4 ,

$x = 366,5$ г.

Этот раствор занимал объем $366,5 : 1,085 = 337,8$ мл.



Из уравнения (2) следует, что 2 моля тиосульфата соответствуют 1 молю I_2 , а из уравнения (1) вытекает, что 1 моль I_2 эквивалентен 2 молям HCl .

2 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствуют 1 молю I_2 , т. е. 2 молям HCl ,

0,1 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — x молям HCl ,

$x = 0,1$ моля HCl ;

в 100 мл раствора содержится 0,1 моля HCl ,

в 1000 мл раствора — y моля HCl ,

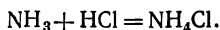
$y = 1,0$ моля/л.

Поскольку $\text{Э}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}}$, раствор HCl имел концентрацию 1 н.

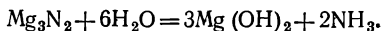
б. и в. Сопоставив положение элементов в периодической системе, отмечаем, что хлор обладает более неметаллическими свойствами, поэтому HClO_3 сильнее HIO_3 , а поскольку радиус I больше радиуса Cl , то кислота HI должна быть сильнее HCl , хотя в разбавленных растворах обе кислоты будут диссоциированы практически полностью.

210. В 25 мл 0,05 н. раствора HCl содержится $0,025 \times 0,05 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ г-экв HCl ; часть из них прореагировала

с выделившимся аммиаком, а избыток был оттитрован $0,0107 \cdot 0,1 = 1,07 \cdot 10^{-3}$ г-экв NaOH. В реакцию с аммиаком вступило $(1,25 - 1,07) \cdot 10^{-3} = 0,18 \cdot 10^{-3}$ моля HCl



Аммиак выделялся при взаимодействии нитрида магния с водой



Согласно уравнению реакции, $0,18 \cdot 10^{-3}$ моля NH_3 соответствуют $0,09 \cdot 10^{-3}$ моля Mg_3N_2 или $0,18 \cdot 10^{-3} \cdot 3 = 0,54 \cdot 10^{-3}$ моля, т. е. $0,00054 \cdot 18 = 0,00972$ г H_2O ($M=18$). 1 м³ газа содержит

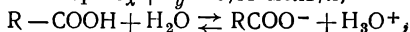
$$\frac{0,00972 \cdot 1000}{972} = 0,1 \text{ г паров воды.}$$

211. Из результатов титрования (V_1 раствора кислоты равен 20 мл, V_2 раствора щелочи составляет 17,6 мл, n_2 раствора щелочи — 0,125 г-экв/л) по формуле $V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2$ находим

$$c = n_1 = \frac{0,125 \cdot 17,6}{20} = 0,11 \text{ моль/л.}$$

Сумма концентраций c_x пропионовой кислоты и c_y уксусной кислоты равна

$$c_1 = c_x + c_y = 0,11 \text{ моль/л,} \quad (1)$$



$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c_x}{c_x - x}, \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{c_y}{c_y - y}. \quad (3)$$

Поскольку по условиям задачи $\alpha \ll 1$, $c_x - x = c_x$ и $c_y - y = c_y$. Следовательно,

$$K_1 = \frac{c \cdot x}{c_x} \text{ и } K_2 = \frac{c \cdot y}{c_y},$$

$$\underset{x}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} + \underset{y}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]} = \underset{c}{[\text{H}^+]}$$

(количество анионов, присутствующих в растворе, должно быть равно количеству катионов).

Из уравнений (2) и (3) следует

$$c_x = \frac{c \cdot x}{K_1} \text{ и } c_y = \frac{c \cdot y}{K_2}.$$

При подстановке этих величин в уравнение (1) получаем

$$\frac{x}{K_1} + \frac{y}{K_2} = \frac{c_1}{c},$$

$$\frac{x \cdot K_2}{K_1} + y = \frac{c_1 \cdot K_2}{c},$$

а поскольку $y = c - x$, то

$$\frac{x \cdot K_2}{K_1} + c - x = \frac{c_1 \cdot K_2}{c};$$

$$\frac{x(K_2 - K_1)}{K_1} = \frac{c_1 \cdot K_2 - c_1^2}{c};$$

$$x = \frac{(c^2 - c_1 K_2) \cdot K_1}{(K_1 - K_2) \cdot c};$$

$$y = \frac{(c_1 \cdot K_1 - c^2) \cdot K_2}{(K_1 - K_2) \cdot c};$$

$$c_x = \frac{c_1^2 - c_1 \cdot K_2}{K_1 - K_2};$$

$$c_y = \frac{c_1 \cdot K_2 - c_1^2}{K_1 - K_2}.$$

После подстановки численных значений получаем

$$c_x = \frac{(1,23 \cdot 10^{-3})^2 - 0,11 \cdot 1,34 \cdot 10^{-5}}{1,75 \cdot 10^{-5} - 1,34 \cdot 10^{-5}} = \frac{(1,515 - 1,474) \cdot 10^{-6}}{0,41 \cdot 10^{-5}} =$$

$$= \frac{0,041}{4,1} = 0,01 \text{ моль/л,}$$

$$c_y = \frac{0,11 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} - (1,23 \cdot 10^{-3})^2}{1,75 \cdot 10^{-5} - 1,34 \cdot 10^{-5}} = \frac{(1,925 - 1,515) \cdot 10^{-6}}{4,1 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= \frac{0,41}{4,1} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

В пробе массой 10 г содержалось

$$n_1 = \frac{c_x}{1000} = \frac{0,01 \cdot 100}{1000} = 0,001 \text{ моля уксусной кислоты (CH}_3\text{COOH),}$$

$$n_2 = \frac{c_y}{1000} = \frac{0,1 \cdot 100}{1000} = 0,01 \text{ моля пропионовой кислоты (C}_2\text{H}_5\text{COOH).}$$

Процентное содержание кислот было равно

$$c_{\%1} = \frac{M_1 \cdot n_1}{m} \cdot 100 = \frac{0,001 \cdot 60}{10} \cdot 100 = 0,6\% \text{ CH}_3\text{COOH (M=60),}$$

$$c_{\%2} = \frac{n_2 \cdot M_2}{m} \cdot 100 = \frac{0,01 \cdot 74}{10} \cdot 100 = 7,4\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{COOH (M=74).}$$

Таким образом, в приготовленном в лаборатории растворе содержалось 0,6% уксусной кислоты, 7,4% пропионовой кислоты и 92% воды.

212. В 100 мл первого раствора содержится 1,5 г Na_2SO_4 ,

в 117 мл первого раствора — x_1 г Na_2SO_4 ,

$x_1 = 1,76$ г Na_2SO_4 ;

в 100 мл второго раствора содержится 1,2 г NaCl ,

в 212 мл второго раствора — x_2 г NaCl ,

$x_2 = 2,54$ г NaCl .

Общий объем раствора $117 + 212 + 354 = 683$ мл.

В 683 мл раствора содержатся 1,76 г Na_2SO_4 и 2,54 г NaCl ,

в 1000 мл раствора — y_1 г Na_2SO_4 и y_2 г NaCl ,

$y_1 = 2,56$ г Na_2SO_4 ; $y_2 = 3,72$ г NaCl

$M = 142$

$M = 58,5$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,56}{142} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = \frac{3,72}{58,5} = 6,36 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 [\text{Na}_2\text{SO}_4] + [\text{NaCl}] = (2 \cdot 1,8 + 6,36) \cdot 10^{-2} = 9,96 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

213. Для нейтрализации избытка серной кислоты потребовалось $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 0,25 = 37,5 \cdot 0,2$; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30$ мл. Прореагировало со смесью $50 - 30 = 20$ мл 0,25 н. H_2SO_4 , в этом растворе содержится $0,02 \cdot 0,25 = 0,005$ г-экв, или 0,0025 моля, H_2SO_4 .

0,0025 моля H_2SO_4 соответствует 0,0025 моля, т. е. $0,0025 \cdot 56 = 0,14$ г, CaO .

Процентное содержание известняка в пересчете на CaO

$$c\% = \frac{0,14 \cdot 100}{0,28} = 50\%.$$

214. а. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Из 1 моля азота и 3 молей водорода при 100%-ном выходе реакции должно быть получено 2 моля аммиака. Прореагировало $9,03 \cdot 10^{22} : 6,02 \cdot 10^{23} = 0,15$ моля H_2 и $3,01 \cdot 10^{22} : 6,02 \cdot 10^{23} = 0,05$ моля N_2 (соотношение 3 : 1) и образовалось 0,1 моля NH_3 , что составляет $0,1 \cdot 17 = 1,7$ г или $0,1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{22}$ молекул аммиака.

б. Масса полученного раствора равна $1,7 + 400 = 401,7$ г; процентное содержание аммиака в нем

$$c\% = \frac{1,7 \cdot 100}{401,7} = 0,42\%.$$

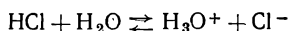
В 400 мл раствора содержится 0,1 моля аммиака, в 1000 мл раствора — c_M моль аммиака, $c_M = 0,25$ моль/л.

215. а. $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

В 1 кг 20,01%-ного раствора HCl содержатся 200,1 г, или $200,1 : 36,46 = 5,49$ моля, HCl ($M = 36,46$), которые были получены из 5,49 моля, т. е. $5,49 \cdot 58,46 = 320,9$ г NaCl ($M = 58,46$).

б. 1 л 20%-ного раствора HCl имеет массу $1000 \cdot 1,1 = 1100$ г. В 1100 г раствора содержится $1100 \cdot 0,2 = 220$ г, или $220 : 36,46 = 6,04$ г-экв, HCl. Следовательно, концентрация раствора равна 6,04 н.

в. После разбавления 1 кг раствора, содержащего 5,49 моля HCl, до объема 100 л в 1 л полученного раствора содержалось $5,49 : 100 = 0,0549$ моля HCl. Тогда при полной диссоциации (100%)



в 1 л раствора должно содержаться 0,0549 г ионов H^+ (H_3O^+).

216. Если обозначить нормальные концентрации взятых растворов c_1 и c_2 , а концентрацию полученного раствора c , то в соответствии с условиями задачи составляем систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} 0,75 \cdot 10c_1 + 0,25 \cdot 10c_2 = 7,5c, \\ 0,25 \cdot 10c_1 + 0,75 \cdot 10c_2 = 10,5c \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 3c_1 + c_2 = 3c, \\ c_1 + 3c_2 = 4,2c, \end{cases}$$

откуда $c_1 = 0,6 c$ и $c_2 = 1,2 c$.

Объемы растворов x и y следует подобрать так, чтобы для реакции расход раствора щелочи $(x+y)$ был равен

объему смеси растворов.

$$\begin{aligned}c_1x + c_2y &= c(x + y), \\ 0,6cx + 1,2cy &= c(x + y), \\ 0,6x + 1,2y &= x + y, \\ 0,2y &= 0,4x,\end{aligned}$$

откуда $x : y = 1 : 2$.

217. Осмотическое давление разбавленных растворов вычисляется по уравнению Вант-Гоффа

$$p = cRT.$$

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют изотоническими, поэтому в соответствии с условиями задачи

$$c = \frac{3,71 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 291} = 15,3 \text{ моль/м}^3 \approx 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

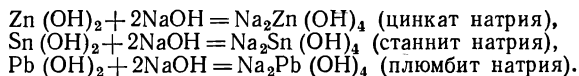
218. а. $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

В 2 кг 10%-ного раствора HCl ($M=36,46$) содержится $2000 \cdot 0,1 = 200$ г, или $200 : 36,46 = 5,4$ моля, HCl .

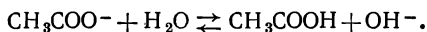
В 2 кг 10%-ного раствора KOH ($M=56,1$) содержится $2000 \cdot 0,1 = 200$ г, или $200 : 56,1 = 3,5$ моля, KOH .

Как следует из уравнения реакции, после нейтрализации в растворе останется $5,4 - 3,5 = 1,9$ моля HCl , т. е. раствор будет обладать кислой реакцией.

б. Амфотерность гидроксидов, например $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, проявляется в том, что они реагируют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей:



в. Раствор ацетата натрия будет обладать щелочной реакцией, так как соль образована слабой кислотой и сильным основанием и подвергается гидролизу



г. Раствор хлорида натрия — соли сильной кислоты и сильного основания — обладает нейтральной реакцией.

д. Раствор хлорида аммония — соли сильной кислоты и слабого основания — обладает кислой реакцией вследствие гидролиза



е. Раствор ацетата аммония — соли слабой кислоты и слабого основания — гидролизует, но реакция раствора близка к нейтральной.

$$219. K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Необходимо взять x молей HCl . Если пренебречь малой диссоциацией « NH_4OH » и считать, что NH_4Cl диссоциирован полностью, то концентрация ионов NH_4^+ равна x . В результате концентрация « NH_4OH » будет $(0,1-x)$. В первом опыте

$$\frac{x_1 \cdot 2,7 \cdot 10^{-7}}{0,1 - x_1} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$x_1 = \frac{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5} + 2,7 \cdot 10^{-7}} = 0,0986 \text{ моля}.$$

Во втором опыте

$$\frac{x_2 \cdot 7,6 \cdot 10^{-11}}{0,1 - x_2} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

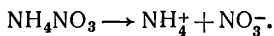
откуда

$$x_2 = \frac{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5} + 7,6 \cdot 10^{-11}} = 0,1 \text{ моля}$$

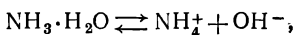
(величиной второго члена в знаменателе можно пренебречь).

Отсюда следует, что при титровании раствора аммиака соляной кислотой в качестве индикатора необходимо использовать метилоранж, а не фенолфталеин.

220. Нитрат аммония относится к сильным электролитам и в растворе диссоциирован полностью



Раствор аммиака принадлежит к слабым основаниям



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

и степень его диссоциации будет зависеть от наличия одноименных ионов аммония из нитрата аммония.

Объем растворов после смешения равен $115 + 263 + 189 = 567$ мл. При этом изменится концентрация взятых растворов

$$[\text{NH}_3] \text{ или } [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{0,1 \cdot 0,115}{0,567} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = \frac{0,2 \cdot 263}{0,567} = 9,27 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Если коэффициент активности сильного электролита принять равным 0,9, то

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,9 \cdot 9,27 \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

(В простейшем приближении коэффициент активности в теории сильных электролитов можно сопоставить со степенью диссоциации в классической теории электролитической диссоциации.— *Ред.*)

Концентрация ионов OH^- , которую обозначим x , определяется степенью превращения аммиака в ионы аммония, при этом количество ионов NH_4^+ равно количеству ионов OH^- , возникших при «диссоциации раствора аммиака».

Общая концентрация $[\text{NH}_4^+] = 8,3 \cdot 10^{-2} + x$. Подставляя численные значения концентрации в формулу константы диссоциации, получаем

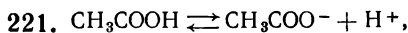
$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{(8,3 \cdot 10^{-2} + x)x}{2,03 \cdot 10^{-2} - x},$$

откуда

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{4,1} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, степень диссоциации аммиака равна

$$\alpha = \frac{4,4 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{2,03 \cdot 10^{-2}} = 0,02\%.$$



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x; \text{CH}_3\text{COOH} = c_x - x,$$

$$K = \frac{x^2}{c_x - x}.$$

Полагая, что $c_x \gg x$, можно принять, что $c_x - x = c_x$. Тогда

$$K = \frac{x^2}{c_x}.$$

Отсюда

$$c_x = \frac{x^2}{K} = \frac{[H^+]^2}{K},$$

$$\lg c_x = 2 \lg [H^+] - \lg K.$$

При $pH = -\lg [H^+] = 3,2$, т. е. $\lg [H^+] = \bar{4},800$ и $\lg K = \bar{5},2430$, получаем

$$\lg c_x = 2 \cdot \bar{4},800 - \bar{5},2430 = \bar{2},3570$$

и

$$c_x = 0,02275.$$

Концентрация раствора

$$c = \frac{c_x \cdot 1000}{2,5} = 9,1 \text{ г-экв/л} = 9,1 \text{ моль/л.}$$

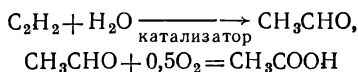
Процентное содержание уксусной кислоты ($M=60$) в полученном растворе

$$c\% = \frac{c \cdot M \cdot 100}{1000d} = \frac{9,1 \cdot 60 \cdot 100}{1000 \cdot 1,059} = 51,6\%.$$

В 1,5 т раствора уксусной кислоты будет содержаться

$$\frac{1500 \cdot 0,516}{60} = 12,9 \text{ кмолья } CH_3COOH.$$

Для проведения синтеза по схеме



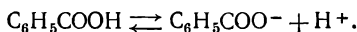
было взято n кмольей ацетилена

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{798 \cdot 1155}{760 \cdot 0,082 \cdot 294} = 50,24 \text{ кмолья.}$$

Выход уксусной кислоты составляет

$$w = \frac{12,9 \cdot 100}{50,24} = 25,67\%.$$

222. Растворимость бензойной кислоты определяется степенью ее диссоциации на ионы



Если обозначить концентрацию каждого из ионов через x , то произведение концентраций ионов при 75°C составит x^2 :

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] = x^2 = 324 \cdot 10^{-4}, \\ x &= \sqrt{324 \cdot 10^{-4}} = 18 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Мерой растворимости кислоты при 75°C является концентрация насыщенного раствора, равная $18 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Если пренебречь изменением объема при растворении в условиях малой растворимости, то

0,18 моля кислоты растворится в 1 л воды,

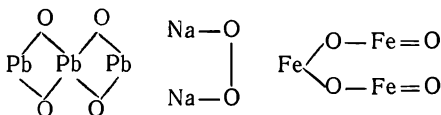
1 моль (122 г) кислоты — в x л воды,

$x = 5,555$ л.

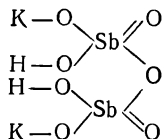
Потери бензойной кислоты в процессе кристаллизации, согласно условию, составят $5555 \text{ г} \cdot 0,0016 = 8,888 \text{ г}$, и выход бензойной кислоты при кристаллизации должен быть равен

$$w = \frac{(5555 - 8,9) \cdot 100}{122} = 92,7\%.$$

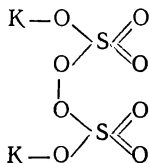
223.



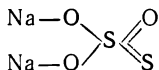
224. 1.



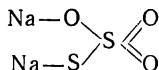
9.



10.



или



(Следует подчеркнуть, что подобные графические формулы не передают истинной структуры вещества; в частности, в последнем случае все три атома кислорода равноценны между собой, и с каким из них (или же с атомом серы) изобразить связь иона натрия — вопрос, по существу не имеющий смысла. — *Ред.*)

226. Примерами подобных реакций могут быть следующие:

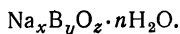


2. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
металл кислота соль водород
3. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
оксид металла кислота соль вода
4. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
основание кислотный оксид соль вода
5. $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
оксид металла кислотный оксид соль
6. $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$
металл неметалл соль
7. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
соль 1 соль 2 соль 3 соль 4
8. $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$
основание неметалл соль 1 соль 2 вода
9. $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
кислая соль соль кислотный оксид вода
10. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
соль 1 кислота соль 2 кислота
11. $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
соль вода основная соль кислота
12. $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$
соль 1 неметалл соль 2

228. 1 г-экв кислорода равен 8. Если 1 г кальция соединяется с 1,40—1=0,40 г кислорода, то 1 г-экв кальция равен

$$\text{Э} = \frac{8 \cdot 1}{0,4} = 20.$$

229. В состав молекулы входит целочисленное количество каждого из атомов. При установлении формулы вещества необходимо найти индексы (x , y , z) при символах элементов или групп атомов



Поскольку в условии задачи дан процентный состав воды, соединение можно рассматривать как кристаллогидрат, содержащий n молекул воды на одну молекулу неизвестного вещества.

В тех случаях, когда указан процентный состав вещества — содержание каждого элемента в 100 г вещества, — можно, разделив эти величины (г/100 г) на атомные массы элементов, найти количество молей атомов каждого элемента в 100 г вещества. Отношение этих мольных величин между собой и является отношением между числом атомов, входящих в состав одной молекулы.

По условию задачи в состав вещества входит:

12,06% натрия; в 100 г содержится 12,06 г, или $12,06 : 23 = 0,525$ моля атомов, Na,

11,35% бора; в 100 г — 11,35 г, или $11,35 : 10,82 = 1,05$ моля атомов, B,

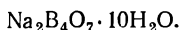
29,8% кислорода; в 100 г — 29,3 г, или $29,3 : 16 = 1,85$ молей атомов, O,

47,23% воды; в 100 г — 47,23 г, или $47,23 : 18,02 = 2,65$ моля молекул, H_2O .

$x : y : z : n = 0,525 : 1,05 : 1,85 : 2,62 = 2 : 4 : 7 : 10$

(отношение, выведенное из процентного содержания, следует представить в целочисленных значениях, так как в молекулу не может входить дробная часть атома; в данном случае это достигается делением на минимальную из величин — 0,525).

В 1 моль молекул исследуемого вещества входят 2 моля атомов натрия, 4 моля атомов бора, 7 молей атомов кислорода и 10 молей молекул воды, т. е. простейшая формула вещества



В данном случае простейшая формула совпадает с истинной молекулярной формулой и неизвестное вещество представляет собой буру — декагидрат тетрабората натрия.

230. Формулу стекла можно представить в виде суммы окислов $xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$.

Проведенные в предыдущей задаче расчеты числа молей молекул каждого компонента в 100 г вещества можно записать в более простом виде:

$$\begin{aligned} Na_2O : CaO : SiO_2 &= \frac{\%Na_2O}{M_{Na_2O}} : \frac{\%CaO}{M_{CaO}} : \frac{\%SiO_2}{M_{SiO_2}} = \\ &= \frac{13}{62} : \frac{11,7}{56,1} : \frac{75,3}{60,06} = 0,210 : 0,208 : 1,240 = 1 : 1 : 6. \end{aligned}$$

Формула обычного стекла $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

231. а) Cu_2S — халькозин, б) FeS — пиротин, или триолит, в) Na_3AlF_6 — криолит, г) $K_2Al_2Si_6O_{16}$ — ортоклаз. (В последнем случае получается простейшая формула $KAlSi_3O_8$.)

232. а. Общая формула, описывающая состав иенского стекла,

$$x_1\text{SiO}_2 \cdot x_2\text{Na}_2\text{O} \cdot x_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x_4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x_5\text{ZnO}.$$

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 : x_5 = \frac{65}{50} : \frac{8,5}{62} : \frac{4,5}{102} : \frac{11}{70} : \frac{11}{81} =$$

$$= 1,83 : 0,137 : 0,044 : 0,157 : 0,136 = 24,6 : 3,12 : 1 : 36 : 3,1 \approx$$

$$\approx 25 : 3 : 1 : 4 : 3.$$

После округления состав иенского стекла можно выразить формулой $25\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO}$.

[Для стекла, которое не является индивидуальным химическим соединением строго определенного состава, допустимы и дробные (нецелочисленные) значения коэффициентов перед формулами компонентов. — *Ред.*]

б. Аналогично формула специального стекла $2,22\text{K}_2\text{O} \cdot 4,2\text{MgO} \cdot 1,51\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5,6\text{P}_2\text{O}_5$, или $2\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5$.

233. а. Полученный оксид содержит 21,4% кислорода и 78,6% металла. Химический эквивалент металла

$$\Theta = \frac{0,786 \cdot 8}{0,214} = 29,34.$$

Сравнивая значение вычисленного эквивалента с эквивалентами различных металлов, можно предположить, что оно ближе всего к значению эквивалента никеля $\Theta = 29,35$, т. е. в состав оксида металла и соли мог входить никель.

Конденсат содержит 17% серы, 6,4% водорода и 100— $-(17+6,4)=76,6\%$ кислорода. Мольное отношение числа атомов элементов, входящих в состав конденсата,

$$\text{H} : \text{S} : \text{O} = \frac{6,4}{1} : \frac{17}{32} : \frac{76,6}{16} = 12 : 1 : 9.$$

Формальный состав конденсата H_{12}SO_9 или $\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Состав соли можно представить как $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

б. Процентное содержание серной кислоты в конденсате, состав которого можно представить формулой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. е. на 98 частей H_2SO_4 в нем приходится 90 частей воды, будет равно

$$c\% = \frac{98 \cdot 100}{98 + 90} = 52,2\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

234. Вещество состоит только из углерода и водорода, т. е. является углеводородом, молекулярная масса которого $M=53 \cdot 2=106$. Отсутствие реакции углеводорода с бромной водой указывает на то, что в молекуле соединения нет ненасыщенных кратных связей.

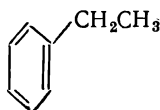
Формула неизвестного соединения C_xH_y , причем

$$C:H = \frac{90,45}{12} : \frac{9,55}{1} = 4:5.$$

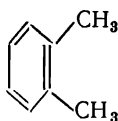
Простейшая формула вещества C_4H_5 ($M_0=53$), а истинная — $(C_4H_5)_x$, соответственно $M=M_0 \cdot x=53x=106$. Отсюда $x=2$ и молекулярная формула углеводорода C_8H_{10} .

Реакция нитрования, в которую вступает углеводород, характерна для ароматических соединений, следовательно, можно предположить, что в его состав входит ароматическое ядро C_6H_x .

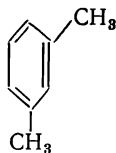
Возможны следующие изомеры углеводорода C_8H_{10} с ароматическим ядром:



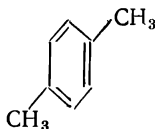
этилбензол



о-ксилол



м-ксилол

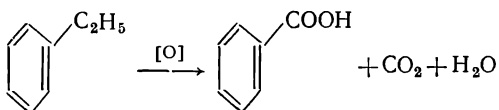


п-ксилол

В результате энергичного окисления этилбензола образуется монокарбоновая кислота, изомерные ксилолы дают при этом дикарбоновые кислоты. В 20 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия содержится $0,02 \cdot 0,5 = 0,001$ г-экв основания, которое может прореагировать с 0,01 г-экв кислоты.

Окисление 1,06 г углеводорода C_8H_{10} ($M=106$) дало 0,01 г-экв кислоты, т. е. из 0,01 моля углеводорода было получено 0,01 г-экв кислоты, что возможно только для монозамещенного углеводорода. Следовательно, исследуемый углеводород представлял собой этилбензол, который

при окислении дал монокарбоновую бензойную кислоту



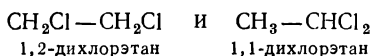
[Молекулярную формулу углеводорода C_xH_y и ряда других органических соединений — в тех случаях, когда известна их молекулярная масса, — часто можно определить и без вычисления простейшей формулы путем решения неопределенного уравнения $M=12x+y$ (при условии $0 < y < 2x+2$), т. е. $12x+y=102$ дает единственное решение $x=8$, $y=10$, так как при $x \leq 7$, $y=18 > 2 \cdot 7 + 2$, а при $x \geq 8$ y приобретает отрицательное значение. — *Ред.*]

235. Общая формула хлорпроизводного углеводорода $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$,

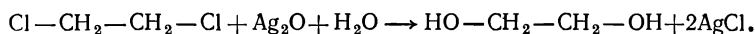
$$x:y:z = \frac{24,24}{12} : \frac{4,04}{1} : \frac{71,72}{35,5} = 1:2:1.$$

(Простейшая формула вещества CH_2Cl , но такого соединения при обычных условиях не существует, и из возможных вариантов $(\text{CH}_2\text{Cl})_x$ единственным является $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, так как при $x > 2$ $3x > 2x+2$, т. е. число атомов H и Cl оказывается больше, чем в предельных углеводородах $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$. — *Ред.*)

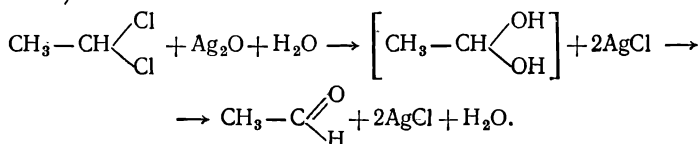
Существует два изомера состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($M=99$):



Первый из них при действии влажной окиси серебра гидролизуется с образованием этиленгликоля ($M=62$)



Из второго при гидролизе образуется уксусный альдегид ($M=44$)

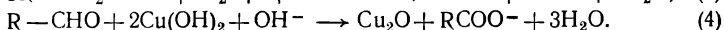
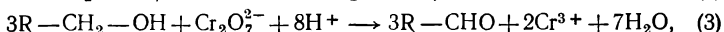
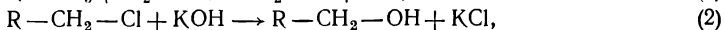
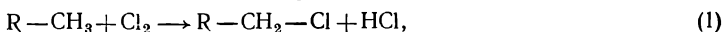


Из значения плотности паров продукта гидролиза следует, что

$$M = \frac{M_1 \cdot d_1}{d_2} = \frac{99 \cdot 49,5}{31} = 62,$$

т. е. при гидролизе был получен этиленгликоль, а исследуемое вещество представляло собой 1,2-дихлорэтан.

236. Реакции были проведены по следующей схеме:



Из уравнения (4) следует, что окисление 1 моля альдегида сопровождается образованием 1 моля Cu_2O , поэтому

1 моль альдегида (M) — 143,08 г Cu_2O ,

2,904 г альдегида — 7,154 г Cu_2O ,

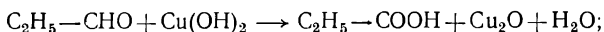
$M=58,08$.

Альдегиды жирного ряда, производные насыщенных углеводов, имеют общую формулу $C_nH_{2n}O$, отсюда

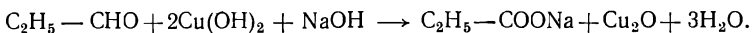
$$12n + 2n + 16 = 58 \text{ и } n=3.$$

Молекулярная формула альдегида C_3H_6O отвечает единственному альдегиду — пропионовому со структурной формулой C_2H_5CHO (пропаналь).

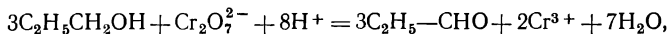
При окислении щелочным раствором соединения меди из пропионового альдегида образуется пропионовая кислота



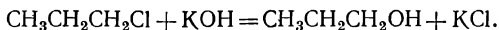
в сильнощелочной среде, естественно, образуется соль этой кислоты — пропионат натрия



Пропионовый альдегид был получен при окислении *n*-пропилового спирта



который в свою очередь образовался при гидролизе *n*-пропилхлорида водным раствором щелочи



Таким образом, неизвестным веществом был 1-хлорпропан (*n*-пропилхлорид) $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ ($M=78,54$).

237. Общая формула сложного эфира $C_xH_yO_z$, где

$$x:y:z = \frac{62,07}{12} : \frac{10,34}{1} : \frac{27,59}{16} = 3:6:1.$$

Простейшая формула вещества C_3H_6O , но в состав сложного эфира входят не менее двух атомов кислорода, поэтому эфир должен иметь формулу $(C_6H_{12}O_2)_x$. Для определения x следует воспользоваться данными о составе серебряной соли кислоты $C_xH_yO_zAg_n$, где

$$x:y:z:n = \frac{24,61}{12} : \frac{3,59}{1} : \frac{16,41}{16} : \frac{55,38}{108} = 4:7:2:1,$$

т. е. соль имеет формулу $C_4H_7O_2Ag$ или C_3H_7COOAg .

Исследуемое вещество представляло собой этиловый эфир масляной или изомасляной кислоты (этилбутират или этилизобутират).

Действие водоотнимающих средств (серной кислоты или фосфорного ангидрида) — вследствие связывания продукта реакции (воды) или создания избытка (повышения концентрации) одного из реагентов — приводит к смещению обратной реакции вправо, т. е. к образованию сложного эфира.

238. Полученный углекислый газ при нормальных условиях займет объем

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{795 \cdot 604 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 560 \text{ мл},$$

и в этом количестве CO_2 содержится

$$\frac{560 \cdot 12}{22\,400} = 0,3 \text{ г углерода.}$$

Процентное содержание углерода в веществе

$$\frac{0,3 \cdot 100}{1,9} = 20\%,$$

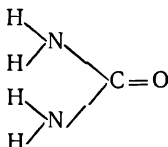
а процентное содержание кислорода

$$100 - (20 + 46,66 + 6,66) = 26,66\%.$$

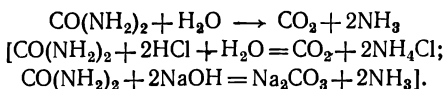
Из процентного состава вещества следует его простейшая формула

$$C:H:N:O = \frac{20}{12} : \frac{6,66}{1} : \frac{46,66}{14} : \frac{29,66}{16} = 1:4:2:1.$$

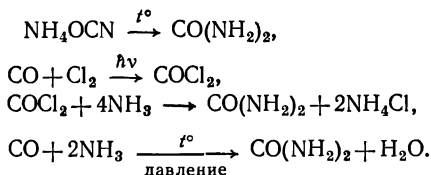
Молекулярная формула вещества $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ или $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а его структурная формула



Гидролиз вещества протекает по уравнению



Это вещество (мочевина, карбамид) может быть получено с помощью следующих реакций:



Мочевина используется как удобрение, в производстве пластмасс, фармацевтических продуктов и в качестве кормовых добавок.

239. Из процентного состава данных углеводородов можно вывести их формулу C_xH_y , где

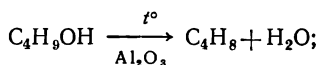
$$x:y = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 1:2.$$

Простейшая формула вещества CH_2 , а молекулярные формулы углеводородов $(\text{CH}_2)_n$, т. е. $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$ и т. д. Молекулярная масса структурного фрагмента CH_2 равна 14, а молекулярные массы всех углеводородов могут быть определены по относительной плотности их паров (по воздуху) $M=29d$.

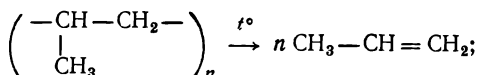
$M_1=29 \cdot 0,98=28$. Первый из углеводородов имеет формулу C_2H_4 — это этилен ($n=28:14=2$). Аналогично можно установить и формулы трех других углеводородов: C_3H_6 (пропилен или пропен), C_4H_8 (бутилены или бутены), C_5H_{10} (амилены или пентены).

В лабораторных условиях эти углеводороды можно получить

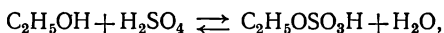
а) пропусканием паров соответствующего спирта над нагретой окисью алюминия



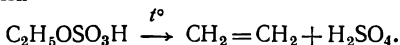
б) деполимеризацией ряда полимеров



в) нагреванием спиртов с концентрированной серной кислотой. В случае этанола сначала образуется этиловый эфир серной кислоты (этилсульфат)



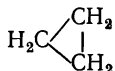
который при температуре выше 170°C разлагается с образованием этилена



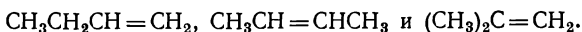
Вместо серной кислоты можно использовать фосфорную кислоту или хлорид цинка (безводный).

Этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ не имеет изомеров.

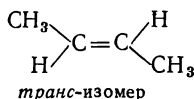
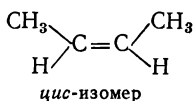
Изомером пропилена $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ является циклопропан, принадлежащий к другому ряду углеводородов (циклопарафинам)



Углеводороды C_4H_8 имеют изомеры, которые относятся как к этиленовым, так и к циклопарафиновым углеводородам. Существует три бутена



(Точнее, существует четыре бутена, так как бутен-2 является либо *цис*-бутеном-2, либо *транс*-бутеном-2)



или же их смесью.— *Ред.*)

Среди этиленовых углеводородов C_5H_{10} существует пять структурных изомеров



240. Зная количества полученных двуокиси углерода и воды, находим содержание углерода и водорода в исходном соединении

$$m_C = \frac{12 \cdot 1,32}{44} = 0,36 \text{ г,}$$

$$m_H = \frac{2 \cdot 0,36}{18} = 0,04 \text{ г.}$$

Разность между этими массами и массой исходной навески дает содержание кислорода, так как никаких других продуктов сгорания получено не было

$$m_O = 0,56 - (0,36 + 0,04) = 0,16 \text{ г.}$$

Общая формула вещества $C_xH_yO_z$, где

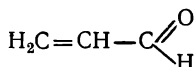
$$x:y:z = \frac{0,36}{12} : \frac{0,04}{1} : \frac{0,16}{16} = 3:4:1,$$

следовательно, простейшая молекулярная формула соединения C_3H_4O .

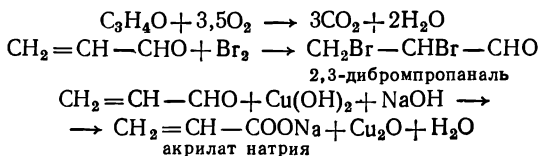
Обесцвечивание бромной воды указывает на наличие двойной углерод-углеродной связи, а восстановление $Cu(OH)_2$ — на присутствие в веществе альдегидной группы.

[Вообще вещество может иметь формулу $(C_3H_4O)_x$, например $C_6H_8O_2$, но присоединение 1 моля брома к 1 молю исследуемого вещества позволяет исключить многие из них. — *Ред.*]

Неизвестное вещество может представлять собой непредельный альдегид



Это соединение вступает во все описанные реакции



241. Установим простейшую формулу вещества.

$$\begin{array}{ll} 44 \text{ г CO}_2 - 12 \text{ г C,} & 18 \text{ г H}_2\text{O} - 2 \text{ г H,} \\ 1,76 \text{ г CO}_2 - x \text{ г C,} & 0,72 \text{ г} - y \text{ г H,} \\ x = 0,48 \text{ г C;} & y = 0,08 \text{ г H.} \end{array}$$

Содержание кислорода $0,88 - (0,48 + 0,08) = 0,32 \text{ г O}$.

Вещество имеет общую формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

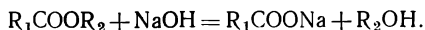
$$x:y:z = \frac{0,48}{12} : \frac{0,08}{1} : \frac{0,32}{16} = 2:4:1.$$

Простейшая формула вещества $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ($M_0 = 44$).

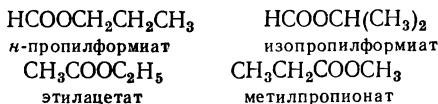
Плотность паров вещества по отношению к водороду равна 44, следовательно, его молекулярная масса $M = 2 \cdot 44 = 88$. Поэтому молекулярная формула исследуемого вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($M = 2 M_0$).

Существует ряд изомерных соединений с такой молекулярной формулой. По условию задачи это соединение не может быть карбоновой кислотой, так как его раствор обладает нейтральной реакцией. Оно не может принадлежать к соединениям со спиртовыми, альдегидными, кетонными группами, так как реагирует при нагревании с раствором щелочи. Наиболее вероятно, что исследуемое соединение относится к сложным эфирам, поскольку обладает приятным запахом, а с 0,01 моля вещества прореагировало ($25 \cdot 10^{-3}$ моля $\text{NaOH} - 15 \cdot 10^{-3}$ моля NaOH , нейтрализованного HCl) 0,01 моля NaOH , вызвав гидролиз сложного эфира с образованием соли органической кислоты. На основании того что 0,01 моля вещества прореагировало с 0,01 г-экв щелочи, можно сделать вывод, что в состав вещества в неявном виде входит 0,01 г-экв кислотного по характеру компонента.

Реакция сложного эфира с раствором щелочи происходит по уравнению



Существует четыре изомерных сложных эфира состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$:



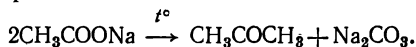
При прокаливании формиата натрия образуется нелетучий оксалат натрия, что не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, исходный эфир не был формиатом.

При прокаливании солей уксусной и пропионовой кислот наряду с карбонатом натрия часто образуются кетоны



При сожжении 0,58 г продукта разложения соли кислоты, образовавшейся при гидролизе, получено 1,32 г CO_2 , что соответствует 0,36 г С, и 0,54 г H_2O , что соответствует 0,06 г Н.

На долю кислорода приходится $0,58 - (0,36 + 0,06) = 0,16$ г, отсюда следует, что простейшая формула этого продукта реакции $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, и поскольку он является кетоном, который мог образоваться из ацетата, то прокаливанию подвергался ацетат, а не пропионат. Кетон (ацетон) был получен при реакции



Таким образом, исследуемое вещество было производным уксусной кислоты, т. е. представляло собой этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

242. Определим процентный состав вещества по результатам сжигания

$$\begin{array}{ll} 44 \text{ г } \text{CO}_2 - 12 \text{ г } \text{C}, & 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - 2 \text{ г } \text{H}, \\ 0,88 \text{ г } \text{CO}_2 - x \text{ г } \text{C}, & 0,36 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - y \text{ г } \text{H}, \\ x = 0,24 \text{ г } \text{C}; & y = 0,04 \text{ г } \text{H}. \end{array}$$

Масса кислорода в веществе $0,60 - (0,24 + 0,04) = 0,32$ г.

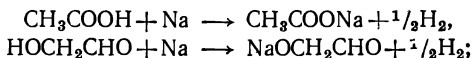
Установим простейшую формулу соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, где

$$x:y:z = \frac{0,24}{12} : \frac{0,04}{1} : \frac{0,16}{16} = 1:2:1.$$

Простейшая формула вещества CH_2O , однако вещество с такой формулой (формальдегид) не реагирует с натрием. Поэтому вещество должно иметь формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$ при $n=2$, т. е. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; существует 3 изомера этого соединения:



Два первых из них реагируют с натрием, выделяя водород, причем в одинаковом количестве



0,60 г вещества составляет 0,01 моля. 112 мл водорода соответствуют 0,005 моля H_2 , т. е. в состав молекулы вещества входит по одному активному атому водорода.

Восстановление вещества не изменяет числа атомов углерода в углеродном скелете первых двух изомеров.

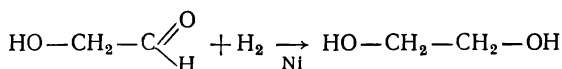
1,76 г CO_2 содержат 0,48 г углерода,

0,88 г CO_2 — x г углерода,

$x=0,24$ г С.

Чтобы получить 0,88 г CO_2 , необходимо сжечь 0,62 г восстановленного соединения (0,01 моля при $M=62$). Из 0,62 г при реакции с металлическим натрием получается 224 мл H_2 , т. е. вдвое больше, чем из исходного. Это указывает на то, что в молекуле вещества появился второй активный атом водорода, а изменение молекулярной массы на 2 единицы свидетельствует о том, что к молекуле вещества присоединилась одна молекула водорода.

Восстановление уксусной кислоты привело бы к образованию этилового спирта с тем же числом атомов активного водорода. Отсюда следует, что исследуемое вещество было не уксусной кислотой, а гликолевым альдегидом, который при восстановлении превратился в этиленгликоль



243. В 100 мл 2 М раствора азотистой кислоты содержится $0,1 \cdot 2 = 0,2$ М HNO_2 , а в состав 0,2 М HNO_2 входит 0,2 моля атомов водорода,
0,2 моля атомов азота,
0,4 моля атомов кислорода.

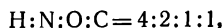
В продуктах реакции содержится

0,6 моля атомов водорода,
0,4 моля атомов азота,
0,5 моля атомов кислорода,
0,1 моля атомов углерода.

Следовательно, за счет окисления органического вещества образовалось

0,4 моля атомов водорода,
0,2 моля атомов азота,
0,1 моля атомов кислорода,
0,1 моля атомов углерода.

Отношение числа молей атомов в веществе



т. е. простейшая формула (она же и молекулярная) $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ или $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Следовательно, неизвестное вещество — мочевина.

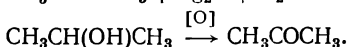
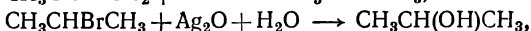
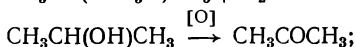
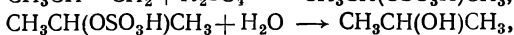
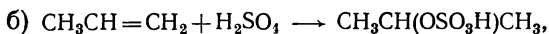
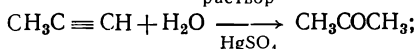
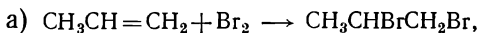
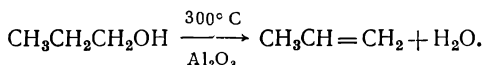
244. Общая формула соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, где

$$x:y:z = \frac{62,08}{12} : \frac{10,34}{1} : \frac{27,6}{16} = 3:6:1.$$

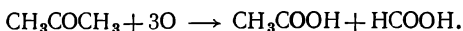
Простейшая формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($M_0=58$); $M_{\text{соединения}} = 2 \cdot 29 = 58$, т. е. простейшая формула совпадает с истинной молекулярной $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Неизвестным соединением был ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, который используется как растворитель и исходное соединение для синтеза разнообразных органических веществ, например CHCl_3 , CHI_3 и др.

Получение ацетона из пропилового спирта можно было осуществить, например, следующими путями:

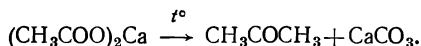


При деструктивном окислении ацетона (кетоны окисляются с разрывом углеродной цепи) формально можно получить уксусную и муравьиную кислоты



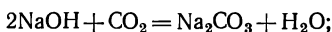
Однако муравьиная кислота, содержащая «скрытую» альдегидную группировку HO—CHO , обладает восстановительными свойствами.

Ацетон проще всего можно получить из ацетата кальция

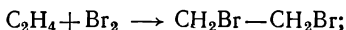


245. Удаление газов осуществлялось в следующем порядке:

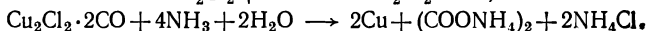
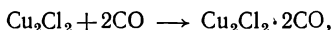
а) поглощение CO_2 раствором основания



б) поглощение C_2H_4 бромной водой



в) поглощение CO аммиачным раствором Cu_2Cl_2



На основании анализа в смеси содержится

$$\text{CO}_2: \quad \frac{75 \cdot 100}{250} = 30\%,$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \quad \frac{62,5 \cdot 100}{250} = 25\%,$$

$$\text{CO}: \quad \frac{25 \cdot 100}{250} = 10\%,$$

$$\text{H}_2: \quad 100 - (30 + 25 + 10) = 35\%.$$

Средняя молекулярная масса смеси

$$\overline{M} = \frac{30 \cdot 44 + 25 \cdot 28 + 10 \cdot 28 + 35 \cdot 2}{100} = 23,7.$$

Плотность газовой смеси (при нормальных условиях)

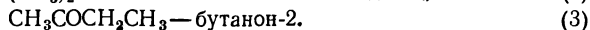
$$d = \frac{\overline{M}}{V_M} = \frac{23,7}{22,4} = 1,058 \text{ г/л.}$$

246. Из отсутствия реакции вещества с бромной водой следует, что оно обладает насыщенным характером. По данным элементного анализа в состав вещества помимо углерода и водорода входит также $100 - (66,66 + 11,11) = 22,23\%$ кислорода. Вещество имеет общую формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

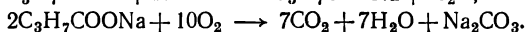
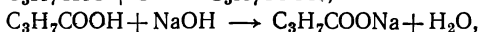
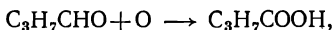
$$x:y:z = \frac{66,66}{12} : \frac{11,11}{1} : \frac{22,23}{16} = 4:8:1.$$

Молекулярная формула вещества $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($M=72$).

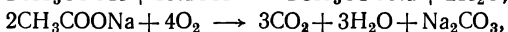
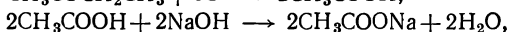
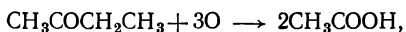
[Соединение не содержит циклов и принадлежит к насыщенному (жирному) ряду — это может быть один из изомеров C_4H_8O , например



В результате окисления 1 моля соединений (1) и (2) образуется 1 моль кислоты, а из нее 1 моль соли, которая при сжигании дает 0,5 моля Na_2CO_3



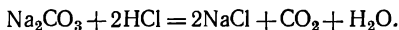
При окислении 1 моля соединения (3) получается 2 моля органической кислоты, которые после нейтрализации дадут 2 моля соли, сжигание последних приведет к образованию 1 моля Na_2CO_3



ВОЗМОЖНО,



Чтобы установить, с каким из изомеров (1) — (3) проводилось исследование, необходимо проанализировать результаты титрования нелетучего остатка после сжигания. 20 мл 0,2 н. соляной кислоты содержат $0,02 \cdot 0,2 = 0,004$ моля HCl , которые прореагируют с 0,002 моля Na_2CO_3

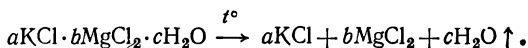


0,144 г вещества C_4H_8O ($M=72$) соответствуют 0,002 моля, т. е. после сгорания соли кислоты, полученной из 0,002 моля вещества, образовалось 0,002 моля Na_2CO_3 , что — из двух рассмотренных вариантов — соответствует соединению (3), т. е. бутанону.

(Если окисление поведет к образованию смеси кислот, то получится промежуточное количество Na_2CO_3 , так как $HCOOH$ окислится до CO_2 . — Ред.)

247. Потеря массы при прокаливании минерала, содержащего ионы K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , может быть вызвана удале-

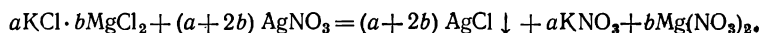
нием кристаллизационной воды



Взятый образец содержит

$$c = \frac{0,3823}{18} = 0,0213 \text{ моля } \text{H}_2\text{O}.$$

Реакция вещества с раствором AgNO_3 происходит по уравнению



Для выяснения количественного состава минерала следует решить алгебраическую систему уравнений

$$\begin{cases} 74,5a + 93,2b = 0,9852 - 0,3832, \\ (a+2b) \cdot 143,5 = 1,5246, \end{cases}$$

откуда $a=0,0035$ моля KCl и $b=0,0035$ моля MgCl_2 . Следовательно, $a : b : c = 1 : 1 : 6$, т. е. минерал имеет формулу $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — это карналлит ($M=277,7$). В его состав входят:

$$\begin{aligned} \text{KCl}: & \quad \frac{74,5 \cdot 100}{277,7} = 26,9\%, \\ \text{MgCl}_2: & \quad \frac{92,2 \cdot 100}{277,7} = 34,2\%, \\ \text{H}_2\text{O}: & \quad \frac{108 \cdot 100}{277,7} = 38,9\%. \end{aligned}$$

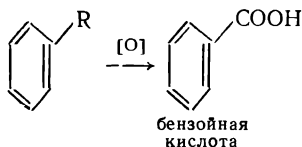
248. На основании процентного состава можно установить молекулярную формулу кислоты, которая образовалась при окислении исследуемого углеводорода, если ее формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ и

$$x:y:z = \frac{68,83}{12} : \frac{4,94}{1} : \frac{26,23}{16} = 7:6:2.$$

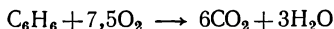
Таким образом, формула кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Исследуемый углеводород вступает в реакцию нитрования и не обесцвечивает бромную воду, на этом основании его можно отнести к гомологам бензола, а поскольку он дает кислоту $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, т. е. бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, то исходное соединение является монозамещенным гомологом бензола. Окисление этого гомолога раствором перманганата

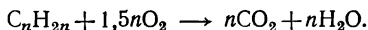
протекало по схеме



где $R = C_nH_{2n+1}$. При сгорании 1 моля бензола

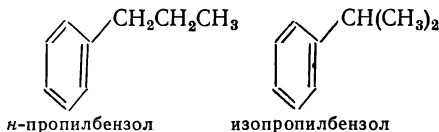


получается 9 молей газообразных при $300^\circ C$ веществ, занимающих определенный объем, и в тех же условиях объем продуктов сгорания 1 моля неизвестного углеводорода в 1,666 раза больше, т. е. при сгорании 1 моля образуется $1,666 \cdot 9 \approx 15$ молей газообразных при $300^\circ C$ веществ. 9 из 15 молей образуются в результате сгорания фрагмента бензольного ядра ($C_6H_5 + H$), а 6 молей — за счет сгорания радикала C_nH_{2n+1} , т. е. C_nH_{2n} . Формально реакцию «сгорания» радикала можно представить уравнением



Поскольку $n(CO_2 + H_2O) = 6$, то $n = 3$, т. е. радикал имел формулу C_3H_7 .

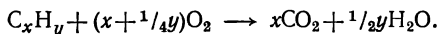
Неизвестный углеводород мог быть одним из двух изомеров $C_6H_5C_3H_7$



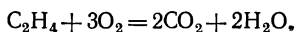
249. Соотношение количеств продуктов, полученных в первой реакции, — 1 моль углерода, 1 моль атомов кислорода, 2 моля атомов азота и 4 моля атомов водорода — говорит о том, что вещество имело формулу CH_4N_2O . Образование при второй реакции NH_3 и Na_2CO_3 позволяет установить строение этого вещества: атом углерода образует две связи с атомом кислорода и две — с атомами азота, точнее аминогруппами NH_2 . Исследуемое вещество представляет собой мочевины $\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} > C=O$, что подтверждается также и величиной его молекулярной массы.

Процентный состав мочевины: С — 20%, Н — 6,7%, О — 26,6%, N — 46,7%.

250. В 15 мл газовой смеси после сгорания углеводорода и высушивания входят CO_2 и избыток кислорода, из этого объема 10 мл удаляются раствором щелочи, т. е. в продуктах сгорания 5 мл углеводорода содержится 10 мл CO_2 . Если бы углеводород содержал 1 атом углерода, то объем CO_2 был бы равен объему сгоревшего углеводорода; при n атомах углерода объем CO_2 в n раз больше объема углеводорода



При образовании двух объемов CO_2 из одного объема паров углеводорода в молекулу последнего должно входить 2 атома С, т. е. углеводород имеет формулу C_2H_4 . По условиям задачи из 20 мл кислорода осталось 5 мл, т. е. 15 мл O_2 вступило в реакцию, из них 10 мл пошло на образование CO_2 , а 5 мл — на образование паров воды (10 мл). В состав каждой молекулы воды входит 2 атома водорода, и, следовательно, на 1 атом углерода приходится 2 атома водорода; поэтому формула углеводорода C_2H_4 (этилен)



251. На нейтрализацию было израсходовано $2 \cdot 0,03 - 1 \cdot 0,018 = 0,042$ г-экв основания. Поэтому грамм-эквивалент вещества с $M = 138$ равен

$$\text{Э} = \frac{2,898}{0,042} = 69 = \frac{M}{2}.$$

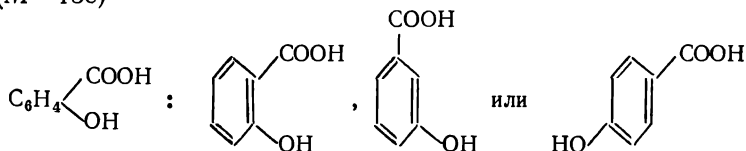
следовательно, вещество содержит два «кислых» атома водорода, способных реагировать со щелочью.

Количество двуокиси углерода, выделяющейся при разложении вещества, в расчете на 1 моль равно

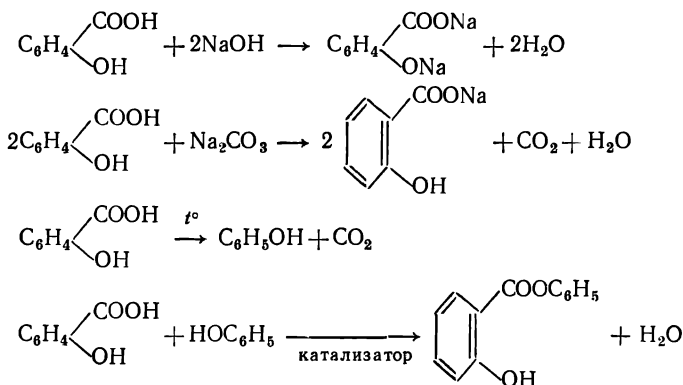
$$\frac{0,11 \cdot 138}{0,345 \cdot 44} = 1 \text{ моль},$$

т. е. из молекулы вещества удаляется CO_2 , который, вероятно, входит в состав одной карбоксильной группы. Появление окраски при действии раствора FeCl_3 и реакция образования сложного эфира показывают, что исходное вещество содержит фенольный гидроксил. Таким образом, с учетом значения грамм-эквивалента можно предположить, что исходное вещество является ароматической оксикислотой (фе-

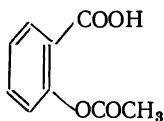
нолкарбоновой кислотой), возможно, салициловой кислотой ($M=138$)



В условии задачи описаны следующие реакции:



Салициловая кислота образует как фенол ацетилсалициловую кислоту (аспирин)



252. Выделение водорода при электролизе расплава безводного соединения показывает, что неизвестное вещество было гидридом некоторого металла. По объему водорода, приведенному к нормальным условиям, можно вычислить эквивалент металла

$$V_0 = \frac{750 \cdot 6,283 \cdot 273}{760 \cdot 300,4} = 5,637 \text{ л,}$$

масса полученного водорода

$$m_{\text{H}} = \frac{1,008 \cdot 5,637}{22,4} = 0,507 \text{ г,}$$

масса металла, входящего в состав гидрида

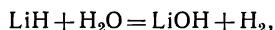
$$m_M = 4,000 - 0,507 = 3,493 \text{ г},$$

а эквивалент

$$\mathfrak{E}_M = \frac{3,493 \cdot 1,008}{0,507} = 6,94.$$

Установленное значение эквивалента соответствует эквиваленту лития ($A = \mathfrak{E} = 6,94$). Следовательно, электролизу подвергнут гидрид лития LiH.

Гидрид лития реагирует с водой:



7,948 г LiH дают 2,016 г H_2 ,

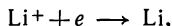
6,205 LiH — x г H_2 ,

$x = 1,574$ г H_2 .

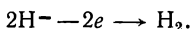
При плавлении гидрида лития в его расплаве находятся ионы



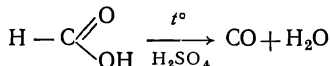
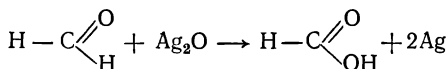
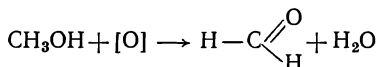
на катоде происходит восстановление ионов лития



на аноде протекает окисление гидрид-ионов



253. По выделению окиси углерода при действии концентрированной серной кислоты на органическую кислоту можно установить, что последняя была муравьиной кислотой, а исходный спирт — метиловым



Объем выделившейся CO при нормальных условиях

$$V_0 = \frac{4,93 \cdot 273}{293} = 4,59 \text{ л } (p = \text{const}),$$

что соответствует $4,59 : 22,41 = 0,205$ моль = 205 ммоль.

Выход веществ на каждой стадии составляет 80%, поэтому количество вещества на каждой предшествующей стадии оказывается большим (по закону геометрической прогрессии со знаменателем $q = \frac{5}{4}$)

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,25 M_{\text{HCHO}} = 1,25 M_{\text{HCOOH}} = 1,25 M_{\text{CO}}.$$

Отсюда количество альдегида HCHO ($M=30$) равно

$$m_{\text{CH}_2\text{O}} = 205 \cdot (5/4)^2 \cdot 30 = 9,6 \text{ г CH}_2\text{O},$$

а процентное содержание его в растворе

$$c_{\%} = \frac{9,6 \cdot 100}{50 \cdot 1,1} = 17,4\%.$$

Количество использованного метанола ($M=32$) может быть рассчитано по закону геометрической прогрессии для четвертого члена ряда

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,205 \cdot (5/4)^4 = 0,4 \text{ моля, или } 12,8 \text{ г, CH}_3\text{OH}.$$

254. Соль металла в водном растворе при упаривании подверглась гидролизу с образованием гидроксида, прокаливание которого дало оксид, причем количество выделившегося водорода эквивалентно количеству полученного оксида.

При действии металла на кислоту выделилось

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{738 \cdot 0,184 \cdot 5}{760 \cdot 0,082 \cdot 291} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моля H}_2,$$

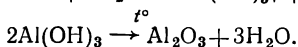
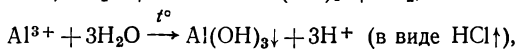
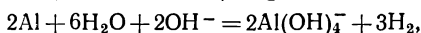
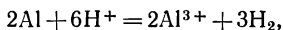
что соответствует $2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ г-экв водорода.

Эквивалент оксида равен $0,255 : 1,5 \cdot 10^{-2} = 17$.

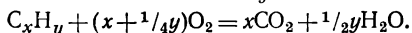
Эквивалент металла

$$\mathcal{E}_{\text{металла}} = \mathcal{E}_{\text{оксида}} - \mathcal{E}_{\text{кислорода}} = 17 - 8 = 9.$$

Эквивалент, равный 9, имеет алюминий ($A=27$, $\mathcal{E}=27:3$), который действительно реагирует с выделением водорода с растворами как кислот, так и щелочей, а его соли сильно гидролизуются в растворах



255. Углеводород состава C_xH_y сгорает по уравнению



При сжигании 1 моля углеводорода в первоначальном объеме содержится $(1 + x + 1/4y)$ моля газов, а после реакции при температуре $195^\circ C$ $(x + 1/2y)$ молей газов. После охлаждения этой смеси до $0^\circ C$ и конденсации паров воды останется x молей CO_2 .

Поскольку все измерения проведены при постоянном давлении, то объем газовой смеси будет пропорционален числу молей газов. Из уравнения Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$ следует:

$$pV_1 = n_1RT_1, \quad (a)$$

$$pV_2 = n_2RT_2, \quad (б) \quad p = \text{const.}$$

$$pV_3 = n_3RT_1, \quad (в)$$

Из выражений (а) и (в) и условий задачи находим

$$\frac{pV_3}{pV_1} = \frac{n_3RT_1}{n_1RT_1} = \frac{1}{2}, \quad n_2 = \frac{n_1}{2}, \quad x = 1 + \frac{y}{4}.$$

Из выражений (а) и (б) и условий задачи получаем

$$\frac{pV_2}{pV_1} = \frac{n_2RT_2}{n_1RT_1} = 2, \quad \frac{n_2T_2}{n_1T_1} = 2 \text{ или } n_2T_2 = 2n_1T_1.$$

Подставляем численные значения T и вычисленные значения n :

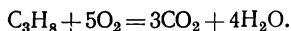
$$468(x + 1/2y) = 2 \cdot 273(1 + x + 1/4y), \text{ но } x = 1 + 1/4y,$$

поэтому

$$468\left(1 + \frac{y}{4} + \frac{y}{2}\right) = 546\left(1 + 1 + \frac{y}{4}\right) \text{ или } 6 + \frac{9y}{2} = 14 + \frac{7y}{2},$$

откуда $y=8$, а $x=3$.

Следовательно, сжиганию подвергали пропан C_3H_8 :



256. Соединение содержит 58,97% металла и 41,03% кислорода. Обычные оксиды при действии воды не выделяют кислорода, следовательно, исследуемое соединение может быть пероксидом. В 4,8765 г вещества содержится $4,8765 \times 0,5897 = 2,875$ г металла и $4,8765 - 2,875 = 2,0015$ г кислорода.

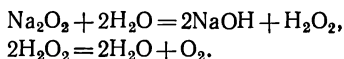
Если ошибочно принять эквивалент кислорода равным 8 (что неверно для пероксидов), то неправильный эквивалент

металла

$$\mathfrak{Z}^* = \frac{2,875 \cdot 2,0015}{8} = 11,5.$$

Поскольку эквивалент кислорода в пероксидах равен $8n$, то истинный эквивалент металла равен $11,5 n$, и при $n=2$ (эквивалент кислорода в пероксиде равен 16) эквивалент металла равен $11,5 \cdot 2 = 23$, что соответствует эквиваленту натрия ($A=\mathfrak{Z}=23$).

В реакцию с водой был введен пероксид натрия



По результатам титрования можно установить концентрацию раствора

$$\begin{aligned}50 \text{ мл} \cdot 1 \text{ н.} &= 200 \text{ мл} \cdot x \text{ н.}, \\ x &= 0,25 \text{ н.}\end{aligned}$$

По приведенному уравнению реакции из 78 г Na_2O_2 образуется 80 г NaOH , из 4,875 г Na_2O_2 — x г NaOH ,
 $x = 5$ г NaOH .

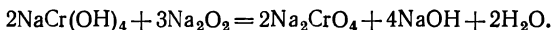
При содержании 5 г NaOH ($\mathfrak{Z}=40$), т. е. 0,125 моля NaOH , в 500 мл раствора его концентрация

$$c_{\text{н}} = \frac{0,125 \cdot 1000}{500} = 0,25 \text{ н.}$$

соответствует концентрации, определенной по результатам титрования. При взаимодействии щелочного раствора перекиси водорода с хромитом натрия будет происходить реакция



или



257. Вычислим содержание углерода и водорода в исследуемом веществе:

$$\text{C: } \frac{0,4884 \cdot 12 \cdot 100}{44 \cdot 0,332} = 40\%,$$

$$\text{H: } \frac{0,1998 \cdot 2 \cdot 100}{18 \cdot 0,333} = 6,67\%.$$

Кроме углерода и водорода исследуемое вещество содержит также

$$100 - (40 + 6,67) = 53,33\% \text{ кислорода.}$$

Если вещество имеет формулу $C_xH_yO_z$, то

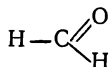
$$12x:y:16z = 40:6,67:53,33$$

или

$$x:y:z = 1:2:1.$$

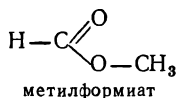
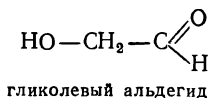
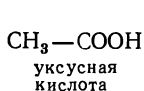
Простейшая формула вещества CH_2O ($M_0=30$). По условию задачи $M < 100$, а так как $M_{(CH_2O)_n} = M_0 \cdot n$, то $n = 1, 2, 3$.

При $n=1$ молекулярная формула вещества CH_2O или

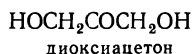
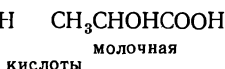
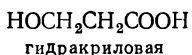


муравьиный альдегид
(формальдегид)

При $n=2$ молекулярная формула вещества $C_2H_4O_2$, ей соответствуют 3 ациклических соединения



При $n=3$ молекулярная формула вещества $C_3H_6O_3$, ей отвечают формулы нескольких веществ, например



кислоты

258. Установим эквивалент металла в его реакции с соляной кислотой.

Объем водорода в пересчете на нормальные условия

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{p_0(273 + t^\circ\text{C})} = 67 \text{ мл.}$$

Эквивалент металла

$$\mathfrak{E}_1 = m \cdot \frac{V}{V_0} = \frac{0,156 \cdot 67}{22\,400} = 26.$$

Установим эквивалент металла (\mathfrak{E}_2) в его оксиде, полученном по описанной в условии задачи схеме.

Масса кислорода в оксиде равна $0,228 - 0,156 = 0,072$ г, а эквивалент металла в оксиде

$$\mathfrak{E}_2 = \frac{0,156 \cdot 8}{0,072} = 17,34.$$

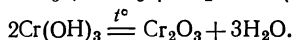
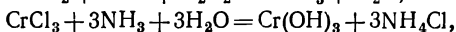
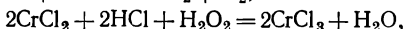
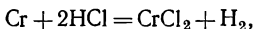
Атомная масса металла кратна обоим эквивалентам

$$A = \vartheta_1 \cdot n_1 = 26 \cdot n_1 = \vartheta_2 \cdot n_2 = 17,34 \cdot n_2,$$

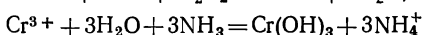
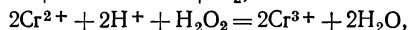
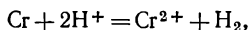
откуда $n_1 : n_2 = 2 : 3$, а $A \simeq 52$.

Неизвестный металл — хром ($A \simeq 52$).

При определении металла проведены следующие реакции:

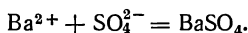


В ионном виде уравнения имеют вид



(термическое разложение нельзя записать в ионном виде).

259. В растворе происходила реакция



Получено $1,398 : 233 = 0,006$ моля BaSO_4 ($M = 233$), что соответствует содержанию серы в продукте реакции

$$\frac{0,006 \cdot 32 \cdot 100}{0,81} = 27,3\% \text{ серы.}$$

Во втором анализе получено $1,722 : 143,5 = 0,012$ моля Cl , что соответствует наличию в веществе

$$\frac{0,012 \cdot 35,5 \cdot 100}{0,81} = 52,6\% \text{ хлора.}$$

Кроме серы и хлора продукт реакции между Cl_2 и SO_2 мог содержать только кислород, его содержание

$$100 - (27,3 + 52,6) = 23,7\% \text{ кислорода.}$$

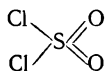
Молекулярная масса вещества $M = 4,465 \cdot 29 = 135$, и в его состав входит

$$\frac{135 \cdot 0,237}{32} = 1 \text{ атом серы,}$$

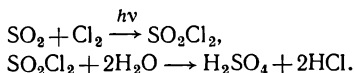
$$\frac{135 \cdot 0,526}{35,5} = 2 \text{ атома хлора,}$$

$$\frac{135 \cdot 0,237}{16} = 2 \text{ атома кислорода.}$$

Формула вещества SO_2Cl_2 ($M=135=M_0$), и, судя по веществам, которые образовались при его гидролизе, его строение

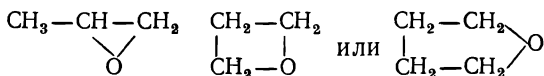


В описанных условиях были осуществлены следующие реакции:

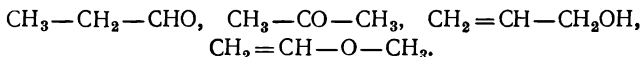


(Указанное решение с вычислением числа атомов через молекулярную массу недостаточно строго, так как вещество могло быть в парах ассоциировано или диссоциировано; тогда измеренная M была бы средней молекулярной массой. Более целесообразно воспользоваться методом определения формулы вещества по его процентному составу.— *Ред.*)

260. Общая формула кетонов $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$, причем $M = M_{\text{R}} + 28 + M_{\text{R}'} < 80$. Поскольку кетон насыщенный, то $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и $M_{\text{R}} = 14n + 1$. Тогда $14n + 14n' + 2 < 52$, т. е. $n + n' < 50/14 \leq 3$; поскольку кетоны в каждом из радикалов содержат не менее 1 атома углерода $n + n' = 2$ или 3, т. е. неизвестное соединение циклического строения изомерно ацетону CH_3COCH_3 или метилэтилкетону $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$. Возможные изомеры этого соединения ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ или $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) как циклического соединения могут относиться к производным циклопарафиновых углеводородов или гетероциклам с атомом кислорода и размером цикла 3 или 4 для $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и 3,4 или 5 для $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, например



Из нециклических структур состав $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ могут иметь альдегиды, кетоны, непредельные спирты и эфиры, например

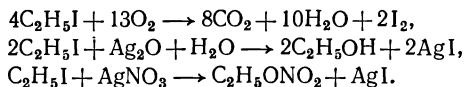


261. 0,44 г CO_2 содержат 0,12 г С (0,01 моль углерода), 0,225 г H_2O — 0,025 г Н (0,025 моль атомов водорода), 175 г AgI — 0,635 г I (0,005 моль атомов иода).

Соотношение между числом атомов в соединении $\text{C}_x\text{H}_y\text{I}_z$

$$x:y:z = 2:5:1,$$

и простейшая (она же молекулярная) формула вещества C_2H_5I ; $M_0=156$, что совпадает с $M=2\cdot78=156$, т. е. было взято 0,005 моля C_2H_5I , или $156\cdot0,005=0,78$ г. При взаимодействии иодистого этила (этилиодида, иодэтана) с названными в задаче реагентами протекали следующие реакции:



262. В 31,7 мл 0,1 н. раствора щелочи содержится $0,1\cdot0,0317=0,00317$ г-экв щелочи, поэтому 1 г-экв кислоты равен $0,19 : 0,00317=59,94$, а ее молекулярная масса $M=2\cdot30=60$, т. е. эквивалент кислоты совпадает с ее молекулярной массой, и, следовательно, кислота— одноосновная, $R-COOH$ или C_xH_y-COOH . Единственное разумное решение неопределенного уравнения $M=12x+y+45=60$ получаем при $x=1$, $y=3$, т. е. формула кислоты CH_3COOH — это уксусная кислота ($M=60$).

263. В 54,5 мл 0,2 н. раствора основания содержится $0,0545\cdot0,2=0,0109$ г-экв основания, которое прореагировало с эквивалентным количеством кислоты. Следовательно, эквивалент кислоты равен

$$\Xi=0,9035:0,0109=82,9\approx83.$$

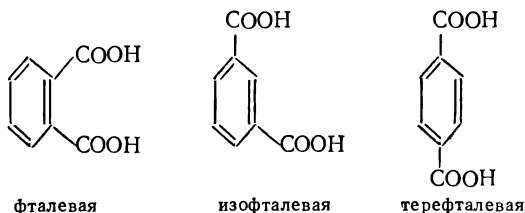
В карбоновых кислотах $[C_xH_y(COOH)]_z$ на долю карбоксила при вычислении эквивалента

$$\Xi_{C_xH_yCOOH}=12x+y+45=83$$

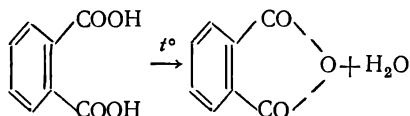
приходится 45 единиц молекулярной массы, поэтому

$$12x+y=38.$$

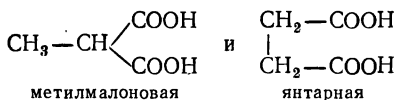
Неопределенное уравнение $12x+y=38$ имеет единственное химически разумное решение $x=3$, $y=2$, т. е. формула кислоты $(C_3H_2COOH)_z$ (z должно быть четным, так как в простейшей формуле на четное число валентностей углерода приходится нечетное число валентностей атомов H и группы $COOH$.— *Ред.*). В простейшем случае формула кислоты $C_6H_4(COOH)_2$, т. е. исследуемое вещество, вероятно, является одной из трех изомерных бензолдикарбоновых кислот



Из этих кислот только фталевая образует ангидрид



264. В 24,5 мл 0,2 н. раствора основания содержится $0,2 \cdot 0,0245 = 0,0049$ г-экв основания, прореагировавшего с эквивалентным количеством кислоты. Поэтому эквивалент кислоты $[C_xH_y(COOH)]_z$ равен $0,2891 : 0,0049 = 59$. С другой стороны, $\Sigma = 12x + y + 45 = 59$, т. е. $12x + y = 14$. Данное неопределенное уравнение имеет осмысленное решение только при $x=1$, $y=2$, т. е. формула кислоты $(CH_2COOH)_2$, и, исходя из того, что углерод четырехвалентен, молекулярная формула кислоты $C_2H_4(COOH)_2$. Такому составу отвечают две кислоты



265. Объем водорода, выделившийся из раствора щелочи при его действии на сплав, при нормальных условиях равен

$$V_0^1 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{756 \cdot 1080 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 1008 \text{ мл},$$

что соответствует $1008 : 11200 = 0,09$ г-экв водорода. При действии соляной кислоты на тот же сплав выделилось

$$V_0^2 = \frac{770 \cdot 1337,6 \cdot 273}{760 \cdot 300,3} = 1232 \text{ мл},$$

или $1232 : 11200 = 0,11$ г-экв водорода.

Следовательно, один из металлов реагировал как с раствором кислоты, так и с раствором щелочи, а другой — только с раствором щелочи. Количество выделившегося водорода не меняется в зависимости от того, реагирует ли металл с раствором кислоты или щелочи, поэтому одного из легких металлов в смеси было $0,11 - 0,09 = 0,02$ г-экв (прореагировал только с кислотой), а другого $0,09$ г-экв (прореагировал как с кислотой, так и с раствором щелочи).

Можно составить систему уравнений

$$\begin{cases} x\mathcal{E}_1 + y\mathcal{E}_2 = 1,05, \\ x = 0,09 \end{cases} \quad \text{или} \quad 0,09 \cdot \mathcal{E}_1 + 0,02 \cdot \mathcal{E}_2 = 1,05.$$

Теоретически полученное неопределенное уравнение имеет бесчисленное множество решений, но если предположить, что одним из легких металлов, реагирующих как с кислотами, так и с растворами щелочей, является алюминий ($\mathcal{E}=9$), то $0,09 \cdot 9 + 0,02 \cdot \mathcal{E}_2 = 0,81 + 0,02 \mathcal{E}_2 = 1,05$; $0,02 \mathcal{E}_2 = 0,24$ и $\mathcal{E}_2 = 12$, что соответствует эквиваленту второго легкого металла — магния. Вполне вероятно, что в состав сплава входили $9 \cdot 0,09 = 0,81$ г алюминия (77,14%) и $0,02 \cdot 12 = 0,24$ г магния (22,86%). (Строгого решения задача не имеет. — *Ред.*)

266. В растворе находились ионы металла, менее активного, чем цинк и магний, причем этот металл полностью выделился из раствора, а цинк и магний оставались в избытке (выделение водорода при действии соляной кислоты).

В 50 мл раствора содержалось n г-экв неизвестного металла с эквивалентом \mathcal{E} , которые выделились на пластинке

$$\mathcal{E} \cdot n = 0,864 \text{ г.}$$

Цинк ($\mathcal{E}=32,5$) и магний ($\mathcal{E}=12$) прореагировали с указанным раствором в эквивалентном количестве. В результате реакции перешло в раствор

$$m_{Zn} = 32,5 \cdot n,$$

$$m_{Mg} = 12 \cdot n,$$

а изменение массы пластинок составило

$$\Delta m_1 = m_0 + \mathcal{E} \cdot n - 32,5n$$

и

$$\Delta m_2 = m_0 + \mathcal{E} \cdot n - 12n.$$

Поскольку $\Delta m_1 - \Delta m_2 = 32,5n - 12n = 20,5$ $n = 0,164$, то $n = 0,164 : 20,5 = 0,008$.

Нормальная концентрация раствора может быть рассчитана из соотношения

50 мл раствора содержат n г-экв,

1000 мл раствора — x г-экв,

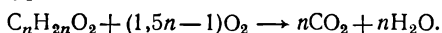
$x = 20n = 0,16$ г-экв.

Эквивалент неизвестного металла

$$\Theta = 0,864 : 0,008 = 108.$$

Атомные массы стабильных изотопов элементов и природных изотопных смесей не превышают 240 ($A < 240$), причем $A = \Theta \cdot B$, где B — степень окисления (валентность) неизвестного металла. При $B = 1$ (элемент одновалентен) $A = 108$ — серебро. При $B = 2$ (элемент двухвалентен) $A = 216$ — такого металла с $A = 216$ и валентностью 2 не существует. Исследуемый раствор представлял собой 0,16 н. раствор AgNO_3 .

267. Сгорание алифатической карбоновой кислоты происходит по уравнению



При 200°C все продукты сгорания находятся в газообразном состоянии

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{1644 \cdot 2500 \cdot 273}{760 \cdot 473} = 3120 \text{ см}^3.$$

Изменение объема в пересчете на нормальные условия составило

$$3120 - 2000 = 1120 \text{ см}^3 = 1,12 \text{ л}.$$

По уравнению реакции 1 моль кислоты реагирует с $(1,5n - 1)$ моля O_2 , образуя $2n$ молей газообразных продуктов.

$$\Delta V = 2n - [1 + (1,5n - 1)] = 0,5n.$$

1 моль $(14n + 32)$ г дает изменение объема $22,4 \cdot 0,5n$ л, $7,4$ г — $1,12$ л,

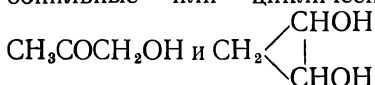
$$(14n + 32) \cdot 1,12 = 7,4 \cdot 0,5n \cdot 22,4,$$

$$14n + 32 = 7,4 \cdot 0,5n \cdot 20,$$

$$14n = 42, n = 3.$$

Исходная кислота содержала 3 атома углерода $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, т. е. представляла собой этанкарбоновую (пропановую, пропионовую) кислоту $\text{C}_2\text{H}_5\text{—COOH}$. Ее изомерами будут

сложные эфиры HCOOC_2H_5 и $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, а также оксикарбонильные или циклические соединения, например



268. При сгорании образовалось 6,43 г воды (поглощена CaCl_2) и 9,82 г двуокиси углерода (поглощена KOH). Общая масса продуктов сгорания $6,43 + 9,82 = 16,25$ г. На долю CO_2 приходится

$$\frac{9,82 \cdot 100}{16,25} = 60,4\%.$$

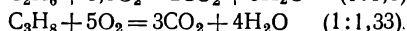
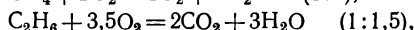
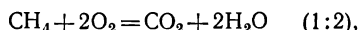
На долю H_2O приходится

$$\frac{6,43 \cdot 100}{16,25} = 39,6\%.$$

Отношение числа молей воды к числу молей CO_2 в продуктах сгорания

$$\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = \frac{39,6}{18} : \frac{60,4}{44} = 2,2 : 1,373 = 8 : 5,$$

т. е. на 5 молей CO_2 приходится 8 молей H_2O (1 : 1,6). Из сравнения уравнений сгорания простейших углеводов



следует, что соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} > 1,5$ может быть только при наличии в смеси метана; тогда второй углеводород представляет собой этан.

При сжигании x молей CH_4 образуется x молей CO_2 и $2x$ моль H_2O .

При сжигании y молей C_2H_6 образуется $2y$ молей CO_2 и $3y$ молей H_2O .

Ранее установлено, что в продуктах сгорания

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x + 2y}{2x + 3y} = \frac{5}{8},$$

откуда

$$8x + 16y = 10x + 15y, \text{ или } y = 2x,$$

т. е. на долю метана приходится $\frac{1}{3}$, или 33,3%, а на долю этана $\frac{2}{3}$, или 66,7%, объема газовой смеси. Масса моля сме-

си $(16 \cdot 1/3 + 30 \cdot 2/3 \text{ г})$, а процентное содержание газов в смеси по массе

$$\text{CH}_4: \frac{16 \cdot 1/3 \cdot 100}{16 \cdot 1/3 + 30 \cdot 2/3} = \frac{16 \cdot 100}{76} = 21,5\%,$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: \frac{30 \cdot 2/3 \cdot 100}{16 \cdot 1/3 + 30 \cdot 2/3} = \frac{60 \cdot 100}{76} = 78,5\%.$$

269. Мольная доля воды в 20%-ном водном растворе спирта с молекулярной массой M равна

$$N_1 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} : \left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{m_{\text{ROH}}}{M_{\text{ROH}}} \right) = \frac{80}{18} : \left(\frac{80}{18} + \frac{20}{M} \right) = 0,911.$$

Мольная доля спирта в этом растворе $1 - 0,911 = 0,089$.
После преобразования

$$\frac{80}{18 \left(\frac{80}{18} + \frac{20}{M} \right)} = \frac{80}{18 \left(\frac{80M + 20 \cdot 18}{18M} \right)} = \frac{2M}{2M + 9} = 0,911$$

и

$$2M = 0,911 (2M + 9)$$

получаем $0,178 M = 8,199$, т. е. $M = 46$, что соответствует $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$(M_{\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}} = 12x + y + 17; x = 2, y = 5).$$

Мольная доля воды в 80%-ном растворе этанола

$$N_2 = \frac{80}{18} : \left(\frac{20}{18} + \frac{80}{46} \right) = \frac{46}{118} = 0,39,$$

а мольная доля этилового спирта в нем $1 - 0,39 = 0,61$.

Масса 1 моль 20%-ного раствора этанола

$$m_1 = 0,911 \cdot 18 + 0,089 \cdot 46 = 20,49 \text{ г/моль}$$

и его мольный объем

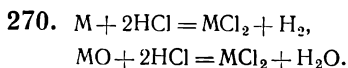
$$V_M^1 = \frac{m_1}{d_1} = \frac{20,49}{0,9708} = 21,12 \text{ мл/моль}.$$

Масса 1 моль 80%-ного раствора этанола

$$m_2 = 0,39 \cdot 18 + 0,61 \cdot 46 = 35,08 \text{ г/моль}$$

и его мольный объем

$$V_M^2 = \frac{m_2}{d_2} = \frac{35,08}{0,8478} = 41,37 \text{ мл/моль}.$$



При взаимодействии металла с кислотой было получено $36,4 : 11200 = 0,00325$ г-экв водорода, т. е. в смеси содержалось $0,00325$ г-экв металла.

Со смесью металла и его окисла прореагировало $0,008 \cdot 1 = 0,008$ г-экв HCl, т. е. $0,00325$ г-экв HCl прореагировало с металлом и $0,008 - 0,00325 = 0,00475$ г-экв HCl вступило в реакцию с $0,00475$ г-экв окисла этого металла.

Если обозначить эквивалент металла \mathfrak{E} , то эквивалент окисла равен $(\mathfrak{E} + 8)$ (степень окисления не меняется, поэтому эквивалент металла при реакции с кислотой тот же, что и в окисле). При этом масса смеси

$$m = 0,00325 \cdot \mathfrak{E} + 0,00475 (\mathfrak{E} + 8) = 0,3 \text{ г},$$

откуда $\mathfrak{E} = 32,7$, что близко к эквиваленту цинка ($A = 65,4$; $\mathfrak{E} = 32,7$).

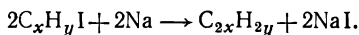
(Задача не может быть решена предложенным методом, если окисел металла восстанавливается водородом в момент выделения, а металл проявляет различные степени окисления, как, например, в случае смеси $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. — *Ред.*)

В смеси содержалось $0,00375 \cdot 32,7 = 0,1056$ г цинка, что составляет

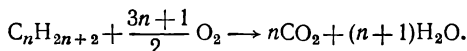
$$\frac{0,1056 \cdot 100}{0,3} = 35,2\% \text{ Zn}$$

и $100 - 35,2 = 64,8\%$ окиси цинка ZnO .

271. Реакцию алкилгалогенидов с металлическим натрием обычно используют для получения углеводов



Если в результате реакции образовался предельный углеводород, то его сгорание происходит по уравнению



При этом из 1 моля углеводорода и $\frac{1}{2}(3n+1)$ молей кислорода образуется n молей CO_2 и $(n+1)$ молей H_2O . Поскольку объемные отношения между реагирующими газами пропорциональны мольным, то

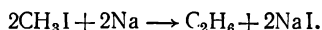
1 л $C_nH_{2n+2} + 1/2(3n+1)$ л O_2 дадут n л CO_2 и $(n+1)$ л H_2O (пар). Объем газов (до реакции $1+6=7$ л) после реакции станет равным

$$V_0 = n + (n+1) + 6 - \frac{3n+1}{2} = 0,5n + 6,5.$$

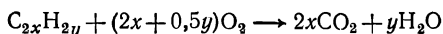
При $127^\circ C$ и давлении 1190 мм рт. ст. ($1190 : 760 \approx 1,6$ атм) все продукты сгорания находятся в сосуде объемом 7 л в парообразном состоянии, и газовая смесь в пересчете на нормальные условия занимает объем

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{1190 \cdot 7 \cdot 273}{760 \cdot 400} = 7,48 \text{ л,}$$

следовательно, $0,5n + 6,5 = 7,48$; $0,5n = 0,98$ и $n = 1,96 \approx 2$, т. е. предельный углеводород имел формулу C_2H_6 и был получен из иодистого метила



[Авторы исходят из предположения, что в результате реакции был обязательно получен предельный углеводород, хотя этот метод может быть использован и для получения других классов углеводородов. При решении задачи в общем виде



(аналогично предыдущему решению) для объема смеси после реакции получаем выражение

$$V_0 = 6 + 0,5y = 7,48, \text{ откуда } y \approx 3,$$

т. е. полученный углеводород имел формулу $C_{2x}H_6$ и был получен из галогенопроизводного C_xH_3I (уравнение при имеющихся данных неразрешимо математически относительно x). Однако химические данные [углеводород $C_{2x}H_6$ ($x = 1, 2, 3, \dots, n$) был при нормальных условиях газообразным] ограничивают набор x значениями $x=1$ или $x=2$, так как углеводороды с $2x \geq 5-6$ при $0^\circ C$ представляют собой жидкости. Из двух галогенопроизводных CH_3I и C_2H_3I ($CH_2=CHI$) реакция Вюрца реально осуществима однозначно только для иодистого метила, поскольку взаимодействие $CH_2=CHI$ с натрием будет осложнено малой подвижностью галогена при ненасыщенном атоме углерода и возможностью полимеризации как исходного винилиодида, так и теоретически («на бумаге») образующегося бутадиена в присутствии металлического натрия.— *Ред.*]

272. Алифатические углеводороды с одной кратной связью принадлежат к рядам этиленовых углеводородов C_nH_{2n} или ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} , и при гидрировании как те, так и другие превращаются в предельные углеводороды C_nH_{2n+2} . В случае этиленовых углеводородов C_xH_{2x} и C_yH_{2y} их молекулярные массы до гидрирования относятся как

$$\frac{12x+2x}{12y+2y} = \frac{14x}{14y} = \frac{x}{y} = \frac{1}{2} = 0,5, \quad (1)$$

а после гидрирования

$$\frac{12x+2x+2}{12y+2y+2} = \frac{14x+2}{14y+2} = 0,5116. \quad (2)$$

В случае ацетиленовых соединений справедливы соотношения

$$\frac{14x-2}{14y-2} = 0,5, \quad (3) \quad \frac{14x+2}{14y+2} = 0,5116. \quad (4)$$

Решаем систему уравнений (1) — (2):

$$\begin{cases} x = 0,5y, \\ 14x + 2 = 0,5116(14y + 2), \\ 7y + 2 = 0,5116(14y + 2), \\ 2 - 1,0232 = 7,1624y - 7y, & 0,1624y = 0,9768, \\ y = 6,015 \approx 6, & x = 3. \end{cases}$$

Следовательно, неизвестными углеводородами могли быть пропилен C_3H_6 и один из изомеров гексена C_6H_{12} .

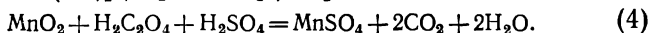
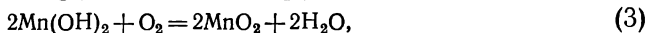
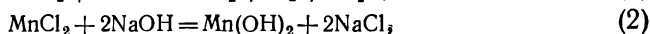
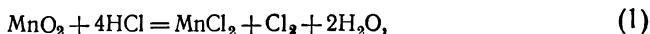
Далее решаем систему уравнений (3) — (4):

$$\begin{cases} 14x - 2 = 0,5(14y - 2), & \begin{cases} 14x - 2 = 7y - 1, \\ 14x + 2 = 7,1624y + 1,0232. \end{cases} \\ \begin{cases} 14x - 7y = 1, & (a) \\ 14x - 7,1624y = -0,9768. & (b) \end{cases} \\ a - b = 0,1624y = 1,9768. \\ y = 12,17 \approx 12, \quad x = 6,16 \approx 6 \end{cases}$$

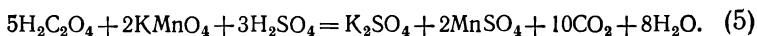
(значения x и y нецелочисленны).

Таким образом, значительно менее точное решение получается для углеводородов C_6H_{10} ($M=82$) и $C_{12}H_{22}$ ($M=166$), где $M_1 : M_2 = 0,494$, а не 0,5, и $M_3 : M_4 = 0,506$, а не 0,5116. (Очевидно, что вряд ли речь идет об углеводородах $C_{616}H_{1230}$ и $C_{1217}H_{2432}$. .)

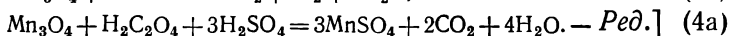
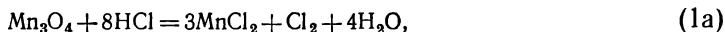
273. Выделение хлора при действии на оксид металла указывает, что оксид содержит металл в высокой степени окисления (Cr^{+6} , Mn^{+7} , Pb^{+4}). Образование белого осадка гидроксида, быстро окисляющегося (буреющего) на воздухе, указывает, что низшая степень окисления легко переходит в более высокую (Fe^{2+} , Mn^{2+}). Из названных четырех элементов наиболее близко подходит марганец Mn , образующий оксиды в различных степенях окисления: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , Mn_2O_7 , причем можно предположить, что в состав этого оксида входил Mn в степени окисления $+4$, т.е. это был диоксид марганца MnO_2



Избыток щавелевой кислоты был оттитрован перманганатом калия



В реакцию (5) вступило $0,02293 \cdot 0,1025 = 0,00235$ г-экв KMnO_4 и, следовательно, $0,00235$ г-экв щавелевой кислоты. Было взято $0,4$ г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=126$, $\Xi=63$), или $0,4 : 63 = 0,00635$ г-экв $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, из них $0,00635 - 0,00235 = 0,004$ г-экв прореагировало с $0,458$ г неизвестного оксида. Эквивалент оксида $\Xi = 0,458 : 0,004 = 114,5$ не соответствует эквиваленту MnO_2 ($\Xi=0,5$ $M=0,5 \cdot 87=43,5$). Если предположить, что оксид был переменного состава и содержал MnO_2 , то в $0,458$ г оксида входило $43,5 \cdot 0,004 = 0,174$ г MnO_2 и $0,458 - 0,174 = 0,284$ г оксида MnO ($M=71$), не обладающего окислительными свойствами и образующего соли Mn (II). Тогда в состав неизвестного оксида входят $0,284 : 71 = 0,004$ моля MnO и $0,174 : 87 = 0,002$ моля MnO_2 , т. е. $\text{MnO} : \text{MnO}_2 = 2 : 1$, и формула оксида $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ или Mn_3O_4 . [В этом случае уравнения реакций (1) и (4) приобретают следующий вид:



274. Спирты реагируют с натрием, выделяя водород

$$\text{ROH} + \text{Na} \rightarrow \text{RONa} + \frac{1}{2}\text{H}_2.$$

По объему выделившегося водорода и навескам взятых спиртов можно определить молекулярные массы спиртов

$$V'_0 = \frac{pV'T_0}{p_0T} = \frac{722 \cdot 2,816 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 2,434 \text{ л } \text{H}_2,$$

$$V''_0 = \frac{pV''T_0}{p_0T} = \frac{722 \cdot 1,75 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 1,512 \text{ л } \text{H}_2.$$

1 моль спирта выделяет 11,2 л H_2 (условия нормальные).

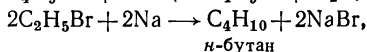
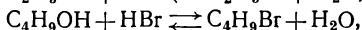
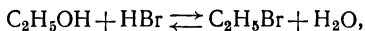
$$M' = \frac{10 \cdot 11,2}{2,434} = 46, \quad M'' = \frac{10 \cdot 11,2}{1,512} = 74.$$

Общая формула насыщенных одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($M = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 14n + 18$).

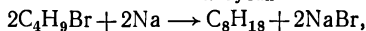
Если $14n + 18 = 46$, то $14n = 28$ и $n = 2$, т. е. первый из спиртов — этиловый $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Если $14n + 18 = 74$, то $14n = 56$ и $n = 4$, следовательно, второй из спиртов имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и может быть любым из четырех изомерных бутиловых спиртов.

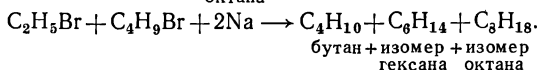
Реакции, описанные в задаче, происходили по следующим уравнениям:



н-бутан



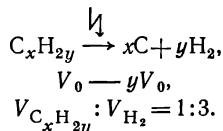
один из
изомеров
октана



бутан + изомер + изомер
гексана октана

275. Молекулярные массы всех трех углеводородов $M \leq 2 \cdot 29 \leq 58$. Их общая формула C_xH_{2y} .

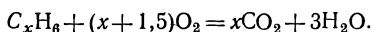
Разложение углеводородов под действием искрового электрического разряда происходит по схеме



В состав молекулы каждого из трех углеводородов входит 6 атомов водорода C_xH_6 .

Поскольку $M=12x+6\leq 58$, то $12x\leq 52$, и x может принимать целочисленные значения $x\leq 52/12$, т. е. $x=2, 3$ и 4 (при $x=1$ формула C_nH_{2n+6} противоречит теории строения).

Сгорание углеводородов C_xH_6 происходит по схеме

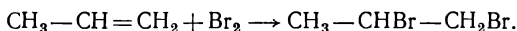


Объемы продуктов сгорания (при $100^\circ C$ вода находится в парообразном состоянии) по условиям задачи относятся как

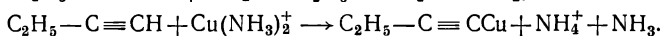
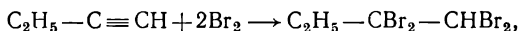
$$V_1:V_2:V_3=(x_1+3):(x_2+3):(x_3+3)=5:6:7.$$

Поскольку $2\leq x\leq 4$, то $x_1<x_2<x_3$, т. е. $x_1=2$, $x_2=3$, $x_3=4$, следовательно, формулы углеводородов C_2H_6 , C_3H_6 и C_4H_6 .

Углеводород A — этан C_2H_6 — не обесцвечивает бромную воду. Углеводород B — пропилен C_3H_6 — обесцвечивает бромную воду



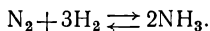
Углеводород C — этилацетилен, так как из всех непредельных углеводородов C_4H_6 , обесцвечивающих бромную воду, только он дает медную соль по $\equiv C-N$ -связи



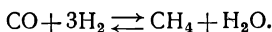
276. Из данных по атомным массам (x, y, z) элементов следует

$$\begin{cases} 2x+y+3z=88, & \frac{7}{3}y+y+4y=88, \\ x:y=7:6; & 6x=7y, \\ y:z=3:4; & 4y=3z. \end{cases} \quad 22y=264.$$

Отсюда $x=14$ (азот), $y=12$ (углерод) и $z=16$ (кислород). Одинаковые значения молекулярных масс имеют N_2O и CO_2 ($M=44$). Водородные соединения этих элементов — NH_3 и CH_4 . Промышленный синтез аммиака разработан Габером:



Метан встречается в природе и может быть получен из водяного газа



277. Молекулярные массы соединений, входящих в смесь, образуют арифметическую прогрессию $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ со

знаменателем $q=14$ (гомологическая разность CH_2 ; $M=14$). Сумма этой прогрессии

$$S_n = a_1 + a_2 + \dots + a_n = 252,$$

причем по условию $a_n = 2a_1$.

Из формул суммы и n -го члена арифметической прогрессии находим

$$S_n = \frac{(a_1 + a_n)n}{2} = 252, \quad a_n = a_1 + q(n-1),$$

$$2a_1 = a_1 + (n-1) \cdot 14, \quad a_1 = \frac{504}{3n}, \quad a_1 = 14 \cdot (n-1),$$

отсюда

$$14 \cdot (n-1) = \frac{504}{3n},$$

$$n^2 - n - 12 = 0, \quad n = \frac{1 \pm \sqrt{1+48}}{2} = \frac{1 \pm 7}{2}.$$

$n_1 = -3$ (не имеет смысла), поэтому $n_2 = 4$ и $a_1 = 14(4-1) = 42$. Молекулярная масса углеводорода C_xH_y , $M = 12x + y = 42$.

Неопределенное уравнение имеет химически осмысленное решение только при $x=3$, $y=6$, т. е. первый из гомологов имеет формулу C_3H_6 , и в состав смеси входят 4 углеводорода C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} и C_6H_{12} , которые могут принадлежать либо к ряду этиленовых углеводородов, либо к ряду циклопарафиновых углеводородов.

При охлаждении смеси до комнатной температуры сконденсируются углеводороды с 5—6 атомами углерода (C_5H_{10} и C_6H_{12}). В смеси в парообразном состоянии (на 1 моль) первоначально было x молей C_3H_6 ($M=42$), y молей C_4H_8 ($M=56$), z молей C_5H_{10} ($M=70$) и t молей C_6H_{12} ($M=84$), т. е.

$$\bar{M} = 42x + 56y + 70z + 84t = 64(x + y + z + t). \quad (1)$$

После конденсации средняя молекулярная масса газовой смеси

$$\bar{M}_1 = 42x + 56y = 54(x + y), \quad (2)$$

а средняя молекулярная масса паров жидких углеводородов

$$\bar{M}_2 = 70z + 84t = 74(z + t). \quad (3)$$

Из уравнения (2) имеем

$$56y - 54x = 54x - 42x \quad \text{или} \quad 2y = 12x, \quad \text{т. е.} \quad y = 6x.$$

Из уравнения (3) получаем

$$84t - 74t = 74z - 70z \text{ или } 10t = 4z, \text{ т. е. } t = 0,4z.$$

Представляем полученные величины в уравнение (1):

$$\begin{aligned} 54(x+y) + 74(z+t) &= 64(x+y+z+t), \\ 10(z+t) &= 10(x+y), \quad z+t = x+y, \\ z + 0,4z &= x + 6x, \quad 1,4z = 7x, \quad z = 5x, \\ t = 0,4z &= 0,4 \cdot 5x = 2x. \end{aligned}$$

Отсюда

$$x:y:z:t = 1:6:5:2 = V_{C_3H_4}:V_{C_4H_6}:V_{C_5H_{10}}:V_{C_6H_{12}}.$$

278. По уравнению газового состояния находим среднее число частиц в газовой фазе

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} [R = 0,082 \text{ л/атм} \cdot \text{К}; p \text{ (атм)}, V \text{ (л)}, T \text{ (К)}], \\ n &= \frac{641,4 \cdot 0,2498}{760 \cdot 0,082 \cdot 1173} = 0,002179 \text{ моля} = 2,179 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

Средняя молекулярная масса паров иода

0,002179 моля имеют массу 0,4948 г,

1 моль — \bar{M} г,

$$\bar{M} = 227.$$

Если бы иод не был диссоциирован, то 0,4948 г I_2 ($M = 253,2$) составляли бы $0,4948 : 253 = 0,001949$ моля, и при указанной температуре его давление было бы равно

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,001949 \cdot 0,0082 \cdot 1173}{0,2498} = 0,7511 \text{ атм},$$

или $p = 0,7511 \cdot 760 = 570,9$ мм рт. ст.

В результате частичной диссоциации молекул иода на атомы общее число частиц

$$n_{I_2} + n_I = 0,002179.$$

Если продиссоциировало x молей I_2 , то осталось $(0,001949 - x)$ молей I_2 и образовалось $2x$ молей атомов I

$$0,001949 - x + 2x = 0,002179,$$

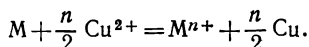
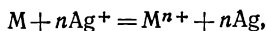
$$x = 0,000230.$$

Осталось непродиссоциированным $0,001949 - 0,000230 = 0,001719$ моля $I_2 = 1,719$ ммоль.

Процентное содержание паров молекулярного иода в равновесной смеси ($\bar{M} = 227$) равно

$$\frac{1,719 \cdot 253,82 \cdot 100}{2,179 \cdot 227} = 88,2\%.$$

279. Исследуемый металл более активен, чем медь и серебро, и вытеснил их из раствора в эквивалентном количестве



При этом в обоих случаях прореагировало одинаковое количество металла и выделились эквивалентные количества серебра ($\Theta_1=107,9$) и меди ($\Theta_2=31,77$).

При реакции m г металла ($m=n \cdot \Theta_x$) из раствора удалится $n \cdot \Theta_1=107,9$ г ионов серебра и в раствор перейдет $n \cdot \Theta_x$ г металла М

$$\Delta m_1 = 107,9n - n \cdot \Theta_x = 1,915. \quad (1)$$

Аналогично при реакции m г металла ($m=n \cdot \Theta_x$) из раствора удалится $n \cdot \Theta_2=31,77$ г ионов меди и в раствор перейдет $n \cdot \Theta_x$ г металла М

$$\Delta m_2 = 31,77n - n \cdot \Theta_x = 0,392. \quad (2)$$

Из соотношений (1) и (2) получаем

$$\begin{cases} (107,9 - \Theta_x) n = 1,915, \\ (31,77 - \Theta_x) n = 0,392, \end{cases} \quad n = \frac{1,915}{107,9 - \Theta_x} = \frac{0,392}{31,77 - \Theta_x},$$

откуда $\Theta_x=12,15$.

Атомная масса неизвестного металла $A = \Theta \cdot B$, где B — степень окисления (валентность) металла.

$A=12,15$ (металл одновалентен) — не существует,

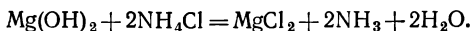
$A=24,30$ (металл двухвалентен) — магний,

$A=36,45$ (металл трехвалентен) — не существует,

$A=48,60$ (металл четырехвалентен) — близко к титану.

В реакциях с растворами солей металлы не проявляют степени окисления больше +4, поэтому $A \geq 60,75$ (при $B \geq 5$) рассматривать не имеет смысла.

Химические реакции, описывающие поведение соединений металла, однозначно подтверждают, что неизвестным металлом был магний, а не титан (титан не реагирует с растворами солей, его гидроксид растворяется в растворах щелочей). Гидроксид магния растворим в растворах солей аммония



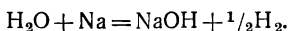
280. Неизвестное соединение сгорает с образованием CO_2 , H_2O и нелетучего остатка; следовательно, в состав исход-

ного вещества входят углерод, водород и какой-то элемент, образующий нелетучий оксид или соль, разлагающуюся при действии серной кислоты с выделением газа. Такое поведение, так же как разложение с образованием горючих веществ, характерно для органических соединений, содержащих металлы, — солей, алкоголятов и т. д.

При действии избытка натрия на водный раствор вещества выделился водород, который при нормальных условиях занимает объем

$$V_0 = \frac{VpT_0}{p_0T} = \frac{1235 \cdot 740 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 1120 \text{ мл } H_2 \text{ (0,05 моля)}.$$

Вода, использованная как растворитель, реагирует с натрием, при этом выделяется водород



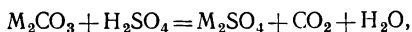
Из 1,8 г, т. е. из 0,1 моля, H_2O ($M=18$) выделится 0,05 моля, или 1120 мл, H_2 . Следовательно, весь водород выделился за счет воды, имевшейся в растворе, а не в результате реакции исходного вещества с натрием.

Нелетучий остаток, образовавшийся при сжигании, мог быть карбонатом или оксидом. Однако выделение газа возможно только из карбоната, причем это должен быть карбонат щелочного металла (остальные карбонаты в условиях сжигания разлагаются с образованием оксидов). Объем выделившегося углекислого газа в пересчете на нормальные условия

$$V'_0 = \frac{p'V'T_0}{p_0T'} = \frac{247 \cdot 740 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 224 \text{ мл, т. е. 0,01 моль, } CO_2.$$

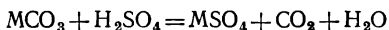
При сжигании 1,64 г вещества получено $1,32 : 44 = 0,03$ моля CO_2 , $0,54 : 18 = 0,03$ моля H_2O и 1,06 г карбоната, выделившего 0,01 моля CO_2 . Отсюда следует, что в 1,64 г вещества входило 0,04 моля углерода ($12 \cdot 0,04 = 0,48$ г) и 0,06 моля атомов водорода ($1 \cdot 0,06 = 0,06$), а на долю неизвестного металла и кислорода приходилось $1,64 - 0,48 - 0,06 = 1,10$ г.

При реакции карбоната M_2CO_3 был получен 0,01 моль CO_2



следовательно, 1,06 г карбоната также представляют собой 0,01 моля, и $M_{M_2CO_3} = 1,06 : 0,01 = 106$, откуда $M_{M_2CO_3} = 2A + 12 + 48 = 106$ и $A = 46 : 2 = 23$, что совпадает с атом-

ной массой натрия. (Если бы при сжигании неожиданно получился бы карбонат двухвалентного металла, то аналогичный расчет по уравнению



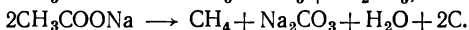
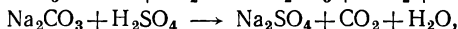
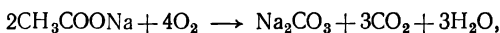
не привел бы к какому-либо правдоподобному выводу). В 1,06 г (0,01 моля) Na_2CO_3 содержится $2 \cdot 23 \cdot 0,01 = 0,46$ г (0,02 моля) натрия.

Таким образом, исследуемое вещество содержит 0,04 моля углерода, 0,06 моля водорода, 0,02 моля натрия и $1,64 - 0,48 - 0,06 - 0,46 = 0,64$ г, или $0,64 : 16 = 0,04$ моля атомов, кислорода

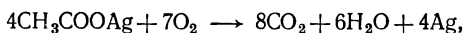
$$\text{C:H:O:Na} = 0,04:0,06:0,04:0,02 = 2:3:2:1.$$

Простейшая формула вещества $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ отвечает молекулярной формуле ацетата натрия CH_3COONa .

При исследовании вещества были проведены следующие реакции:



(В решении не рассматривается случай, когда при сжигании соли малоактивного металла, например серебра, негоряемый остаток представляет свободный металл—серебро,

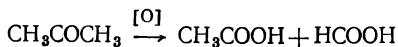


При действии концентрированной серной кислоты на серебро будет выделяться SO_2 , однако такой случай в данном примере не подтверждается расчетными данными.— *Ред.*)

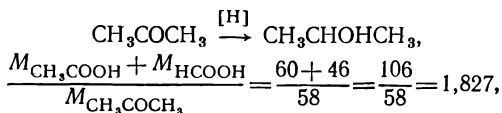
281. а—в. На основании процентного состава установим простейшую формулу вещества

$$\text{C:H:O} = \frac{62,06}{12} : \frac{10,34}{1} : \frac{27,6}{16} = 3:6:1.$$

Вещество имеет простейшую формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и принадлежит к ряду $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_x$, при $x=1$ оно может относиться к классу кетонов, которые деструктивно окисляются с образованием смеси кислот

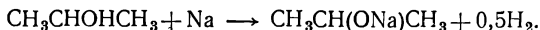


и восстанавливаются с образованием вторичных спиртов



что на 82,7% больше молекулярной массы ацетона.

Спирт, образующийся при восстановлении ацетона, реагирует с натрием



При $x > 1$ не существует соединений, формулы которых согласуются с расчетными данными. Изомерный ацетону альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ при окислении даст только одну кислоту.

г. Ближайшим гомологом ацетона является бутанон-2 (метилэтилкетон) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

(Предложенное решение не является достаточно корректным, так как образующаяся при окислении ацетона муравьиная кислота окисляется гораздо легче, чем исходный ацетон, поэтому при его деструктивном окислении выделяется двуокись углерода и в растворе содержится только одна кислота — уксусная. Следует заметить, что подобная ошибка при рассмотрении окисления метилкетонов часто встречается во многих учебных руководствах.— *Ред.*)

282. Пары вещества при нормальных условиях должны занимать объем

$$V_0 = \frac{747 \cdot 840 \cdot 273}{760 \cdot 493} = 457,2 \text{ мл.}$$

22 400 мл вещества соответствуют 1 молю (M),

457,2 мл — 2,7764 г,

$M = 136$.

Общая формула вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

$$x:y:z = \frac{70,60}{12} : \frac{5,88}{1} : \frac{23,52}{16} = 4:4:1.$$

Простейшая формула $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ($M_0 = 68$) и, поскольку $M = 2 M_0$, истинная молекулярная формула исследуемого вещества $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Возможная структурная формула (ряд $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ при $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ для ароматических углеводо-

родов)



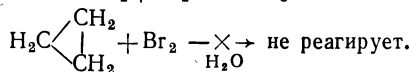
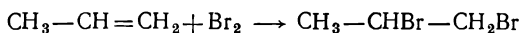
283. Общая формула углеводов C_xH_y ,

$$x:y = \frac{85,73}{12} : \frac{(100-85,73)}{1} = 1:2.$$

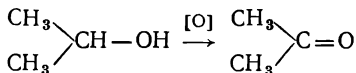
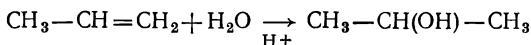
Простейшая формула углеводорода CH_2 ($M_0=14$).

Молекулярная масса $M=29$ $D=29 \cdot 1,449=42=3M_0$. Молекулярная формула углеводорода C_3H_6 , а реакция с бромной водой указывает на его принадлежность к непредельным (этиленовым) углеводородам, т. е. исследуемый углеводород представляет собой пропилен (пропен) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Его изомером является циклопропан, не реагирующий с бромной водой



(Строго говоря, циклопропан, в отличие от других циклопарафинов, как и пропилен, реагирует с бромом. При этом происходит разрыв напряженного трехчленного цикла с сильно искаженными валентными углами связей С—С (формально, 60° вместо $109,5^\circ$), и образуются 1,3-продукты присоединения. Однако при таком разрыве цикла в результате описанных превращений нельзя получить кетон. — Ред.) Пропилен превращается в ацетон



100 м³ пропилена составляют $100 : 22,4 = 5,465$ кмоль. Из 4,465 кмоль C_3H_6 можно получить 4,465 кмоль изопропилового спирта ($M=60$), а при выходе 80% соответственно $4,465 \cdot 0,8 = 3,57$ кмоль, или $3,57 \cdot 60 = 214,3$ кг, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

284. Состав смеси $K_2CO_3 \cdot nH_2O$ ($M=138+18n$), и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ($M=342$) может быть установлен на основании следующих расчетов:

1 моль Na_2CO_3 соответствует 1 молю CO_2 ,

106 г Na_2CO_3 —22,4 л CO_2 ,

x г Na_2CO_3 — a л CO_2 ,

$$a = \frac{22,4x}{106}.$$

1 моль K_2CO_3 соответствует 1 молю CO_2 ,

138 г K_2CO_3 —22,4 л CO_2 ,

y г K_2CO_3 — b л CO_2 ,

$$b = \frac{22,4y}{138}.$$

По условию задачи

$$\begin{cases} x+y=7,648, \\ a+b=\frac{22,4x}{106}+\frac{22,4y}{138}=1,344, \end{cases}$$

откуда $x=2,093$ г Na_2CO_3 и $y=5,555$ г K_2CO_3 .

В состав смеси входит 7,648 г безводных солей и 12,33—7,648=4,682 г воды.

106 г Na_2CO_3 связывают 180 г H_2O ,

2,093 г Na_2CO_3 — m_1 г H_2O ,

$m_1=3,554$ г H_2O .

Тогда

на 5,555 г K_2CO_3 приходится 4,682—3,554=1,128 г H_2O ,

на 138 г K_2CO_3 — m_2 г H_2O ,

$m_2=28$ г, или $28:18 \approx 1,5$ моля, H_2O .

Таким образом, на 1 моль K_2CO_3 приходится 1,5 моля H_2O , т. е. формула кристаллогидрата $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ или $2K_2CO_3 \cdot 3 H_2O$.

[Задачу можно решить с помощью системы из трех алгебраических уравнений, используя молярные величины: в смеси содержится x молей $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ ($M=286$) и y молей $K_2CO_3 \cdot n H_2O$ ($M=138+18n$). Тогда масса смеси кристаллогидратов $286x+(138+18n)y=12,33$ (1); масса безводных солей $106x+138y=7,648$ (2); масса связанной воды $10x+18ny=4,682$ (3); количество молей карбонатов $x+y=0,06$ (4) (так как получено $1,344:22,4=0,06$ моля CO_2). Из уравнений (2) и (4) легко вычисляется количество молей каждого карбоната, а по уравнению (1) или (3) находится число молей кристаллизационной воды в $K_2CO_3 \cdot nH_2O$ — $n=1,55$ (5).—*Ред.*]

285. При прокаливании (обезвоживании) $20,720 - 17,300 = 3,420$ г $\text{MgSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ получено $19,050 - 17,300 = 1,750$ г безводной соли и $3,420 - 1,750 = 1,670$ г воды.

На $1,75$ г MgSO_4 приходится $1,67$ г H_2O ,

на 1 моль MgSO_4 ($M=120$) — x г H_2O ,

$x=114,5$ г, или $114,5 : 18 \approx 6,36$ моля H_2O ,

т. е. формула кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 6,36 \text{H}_2\text{O}$ (частично выветрившийся кристаллогидрат $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Формула кристаллогидрата может быть вычислена и по процентному содержанию воды (51,2%):

$$\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = \frac{48,9}{120} : \frac{51,2}{18} \approx 1 : 7.$$

286. Молекулярная формула кислоты $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

$$x : y : z = \frac{26,1}{12} : \frac{4,35}{1} : \frac{69,55}{16} = 1 : 2 : 2,$$

т. е. $(\text{CH}_2\text{O}_2)_n$.

Формула серебряной соли $\text{C}_x\text{H}_{y-k}\text{O}_z\text{Ag}_k$,

$$x : (y - k) : z : k = \frac{7,84}{12} : \frac{0,65}{1} : \frac{20,92}{16} : \frac{70,59}{108} = 1 : 1 : 2 : 1,$$

т. е. CNO_2Ag . Замене подвергся 1 атом водорода, и, следовательно, кислота одноосновная, что соответствует муравьиной кислоте HCOOH (кратные формулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6$ не соответствуют ни одной из реально существующих кислот).

287. 18 г H_2O содержат 2 г H , $22,4$ л CO_2 содержат 12 г C ,
 $2,009$ г $\text{H}_2\text{O} - x$ г H , 2 л $\text{CO}_2 - y$ г C ,
 $x = 0,223$ г H , $y = 1,071$ г C ,

$$\text{C} : \text{H} = \frac{1,071}{12} : \frac{0,223}{1} = 2 : 5.$$

Простейшая формула C_2H_5 ($M_0=29$) противоречит валентности углерода, поэтому неизвестный углеводород должен иметь формулу $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$.

$0,5$ л углеводорода весят $1,071 + 0,223 = 1,294$ г,

$22,4$ л (1 моль) углеводорода — M г,

$M = 58 = 2 M_0$.

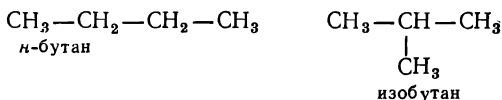
Формула углеводорода C_4H_{10} . Он содержит

$$\frac{48 \cdot 100}{58} = 82,76\% \text{ углерода}$$

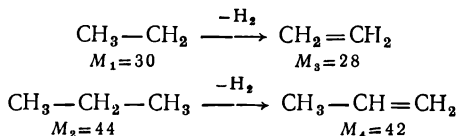
и

$$\frac{10 \cdot 100}{58} = 17,24\% \text{ водорода.}$$

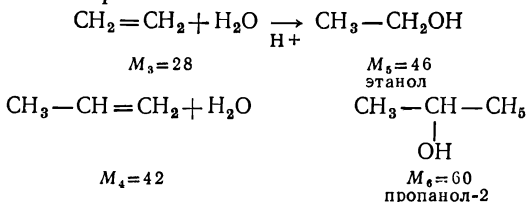
Существует 2 изомера углеводородов C_4H_{10} :



288. При дегидрировании этана и пропана происходят реакции



При гидратации образовавшихся этиленовых углеводородов получаются спирты



Из 1 моля каждого предельного углеводорода получается по 1 молю непредельного углеводорода, а затем по 1 молю соответствующего спирта. Средняя молекулярная масса исходной газовой смеси до дегидрирования $\bar{M}_7 = M_1x + M_2(1-x)$.

Средняя молекулярная масса продуктов дегидрирования (при 100%-ном выходе и отсутствии в смеси водорода или паров воды) равна

$$\bar{M}_8 = M_3 \cdot x + M_4(1-x).$$

По условиям $\bar{M}_8/\bar{M}_7 = 1 - 0,0655 = 0,9345$, т. е.

$$\frac{M_3x + M_4(1-x)}{M_1x + M_2(1-x)} = \frac{28x + 42(1-x)}{30x + 44(1-x)} = 0,9345,$$

или $28x + 42(1-x) = 0,9345 \cdot [30x + 44(1-x)]$, $0,917x = 0,882$
 $x = 0,9618$ или 96,2% этана (по объему),
 $y = 0,0382$ или 3,8% пропана.

В смеси спиртов при 100 %-ном выходе будет содержаться

$$c'_\% = \frac{46 \cdot 0,9678 \cdot 100}{46 \cdot 0,9618 + 60 \cdot 0,0382} = 95,08\% \text{ этанола (по массе),}$$

$$c''_\% = 100 - 95,08 = 4,92\% \text{ пропанола-2.}$$

$$289. \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}, \quad \frac{740 \cdot V_0}{273} = \frac{728 \cdot 40}{373},$$

$$V_0 = 28,04 \text{ см}^3.$$

0,0981 г занимает объем 28,04 см³,

M г (1 моль) — 22 400 см³,

$$M = 78.$$

$$C:H = \frac{0,0906}{12} : \frac{0,0075}{1} = 1:1.$$

Простейшая формула CH ($M_0 = 13$), а молекулярная — $C_n H_n$.

$$n = 78:13 = 6.$$

Истинная молекулярная формула вещества $C_6 H_6$.

290. Исследуемое вещество содержит углерод, водород и хлор.

$$M_{CO_2} : A_C = m_{CO_2} : x; \quad x = \frac{3,52 \cdot 12}{44} = 0,9604 \text{ г C.}$$

$$M_{H_2O} : 2A_H = m_{H_2O} : y; \quad y = \frac{1,008 \cdot 2,016}{18,01} = 0,1209 \text{ г H.}$$

Для определения содержания хлора была взята другая навеска.

Если привести массу AgCl, полученную во втором опыте из 1,389 г вещества, к массе 6,62 г, то получим соотношение 1,389 г вещества дает 3,612 г AgCl,

6,62 г вещества — m г AgCl,

$$m = 17,25 \text{ г,}$$

$$M_{AgCl} : A_{Cl} = m_{AgCl} : z; \quad z = \frac{17,25 \cdot 35,5}{143,3} = 4,258 \text{ г Cl.}$$

Помимо этих трех элементов вещество содержит также кислород

$$m_0 = 6,62 - (x + y + z) = 1,281 \text{ г O.}$$

$$C:H:O:Cl = \frac{0,904}{12,01} : \frac{0,1209}{1,008} : \frac{1,281}{16} : \frac{4,258}{35,45} = 2:3:2:3.$$

Простейшая формула соединения $C_2 H_3 O_2 Cl_3$ ($M_0 = 165,41$) совпадает с молекулярной.

Реакция с реагентом Фелинга (щелочной раствор соединения меди в присутствии виннокислого калия-натрия) указывает на наличие альдегидной группы CHO . По условию вещество является гидратом $\text{C}_2\text{HOC}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и имеет формулу $\text{CCl}_3\text{—CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — это хлоральгидрат (гидрат трихлорацетальдегида).

291. Вещество имеет формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{I}_z$,

$$x:y:z = \frac{15,4}{12,01} : \frac{3,2}{1,008} : \frac{80,4}{126,9} = 2:4,95:1 \approx 2:5:1.$$

Простейшая формула вещества $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ($M_0=157$).

Молекулярная масса вещества определяется из соотношения

$$\begin{aligned} \frac{M}{22\,412} &= \frac{0,135}{V_0}, \\ V_0 &= \frac{pV}{p_0(1+0,00367t\text{ }^\circ\text{C})} = \frac{752 \cdot 20,9}{760(1+0,00367 \cdot 20)} = 19,26 \text{ см}^3, \\ M &= \frac{22\,412 \cdot 0,135}{19,26} = 157; \end{aligned}$$

$M=M_0$, т. е. молекулярная формула совпадает с простейшей $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ — иодистый этил (иодэтан, этилиодид).

(Доказательство совпадения простейшей и истинной молекулярных формул путем определения молекулярной массы в данной задаче, как впрочем и в некоторых других, необязательно, так как простейшая формула $\text{C}_2\text{H}_{6-1}\text{I}_1$ соответствует ряду насыщенных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, и при замене I на H мы приходим к формуле C_2H_6 , которая кратна $(\text{CH}_3)_x$ при $x=2$, но x не может быть больше 2. В приведенном решении используется довольно редкий прием пересчета величины

$$\frac{T_0}{T} = \frac{273}{273+t\text{ }^\circ\text{C}} = \frac{1}{(1+0,00367t\text{ }^\circ\text{C})} \cdot - \text{Ред.})$$

292. В 44 г CO_2 содержится 12 г С,

в 1,717 г CO_2 — x г С,

$x=0,4688$ г С.

В 18 г H_2O содержится 2 г Н,

в 0,281 г H_2O — y г Н,

$y=0,0312$ г Н.

M_{C} — число атомов углерода в молекуле,

M_H — число атомов водорода в молекуле,

$$M_C : M_H = \frac{x}{12} : \frac{y}{1} = \frac{0,4688}{12} : \frac{0,0312}{1} = 5:4.$$

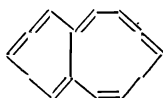
Простейшая формула углеводорода C_5H_4 ($M_0=64$).

Пары некоторого количества, например 1 моля вещества, занимают в четыре раза меньший объем, чем равное количество (1 моль) кислорода. Следовательно, молекулярная масса вещества в 4 раза больше молекулярной массы кислорода ($M=32$), т. е. $M=32 \cdot 4=128$. Молекулярная формула исследуемого углеводорода $C_{10}H_8$, так как $M=2M_0$.

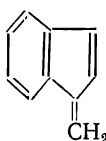
Можно предложить большое число структурных формул веществ состава $C_{10}H_8$. Важнейшим из них является нафталин(I), его изомерами служат, например, азулен(II), бензофульвен(III) или *м*-винилфенилацетилен



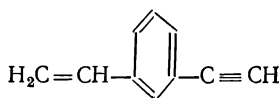
нафталин



азулен



бензофульвен



м-винилфенилацетилен

293. Собственное давление паров (парциальное давление воздуха в эвдиометре за вычетом давления водяных паров и давления столба воды высотой 46,2 см)

$$p_1 = p - \left(\frac{h}{13,6} + p_{H_2O} \right) = 780,4 - \left(\frac{462}{13,6} + 17 \right) = 729,5 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_1 = 729,5 : 760 = 0,96 \text{ атм,}$$

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

откуда

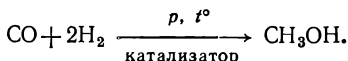
$$M_1 = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,072 \cdot 0,082 \cdot 293}{0,96 \cdot 0,055} = 32,$$

$$M_2 = 28,76 \cdot D_B = 28,76 \cdot 1,11 = 32,$$

$$M_1 = M_2, \text{ т. е. } M = 32 \text{ (по двум измерениям).}$$

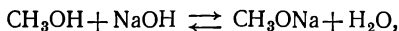
Единственное органическое вещество с такой молекулярной массой имеет состав CH_4O , т. е. неизвестное веществ — метанол CH_3OH , который реагирует с щелочными металлами, но не реагирует с растворами щелочей.

Метанол можно получить синтетически

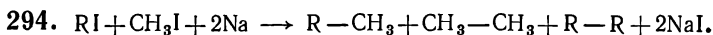


Для получения 5 молей CH_3OH требуется 5 молей CO и 10 молей H_2 , т. е. 15 молей газовой смеси (при 100%-ном выходе), которая займет при нормальных условиях объем $15 \cdot 22,4 = 336$ л.

(В условии задачи утверждается, что метанол не реагирует со щелочами. Это утверждение ошибочно — при растворении щелочей в метаноле и других спиртах устанавливается равновесие



которое в водных растворах смещено почти полностью влево, но если удалять воду [например, отгонкой тройной азеотропной (нераздельно кипящей) смеси бензол + метанол + вода], то можно сместить равновесие вправо и получить сухой метилат натрия, который при растворении в воде (избыток воды) почти нацело прогидролизуется. — *Ред.*)



При нагревании смеси алкилгалогенидов образуется смесь углеводородов, среди которых имеется и продукт «перекрестной» реакции Вюрца, т. е. соединение, образовавшееся при сдвигании различных радикалов. В результате «перекрестной» реакции с участием иодистого метила получается углеводород, содержащий на 1 атом углерода больше, чем исходный алкилиодид.

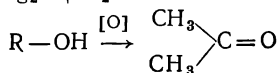
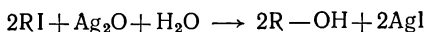
Формула образовавшегося углеводорода C_xH_y ; поскольку

$$12x:y = 82,8:17,2; \quad x:y = \frac{82,8}{12} : \frac{17,2}{1} = 2:5,$$

то она имеет вид $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$, а точнее C_4H_{10} , так как в C_2H_5 использовано нечетное число валентностей четырехвалентного углерода, и, кроме того, n не может быть больше 2, иначе число атомов водорода в молекуле превысит максимально возможное для предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

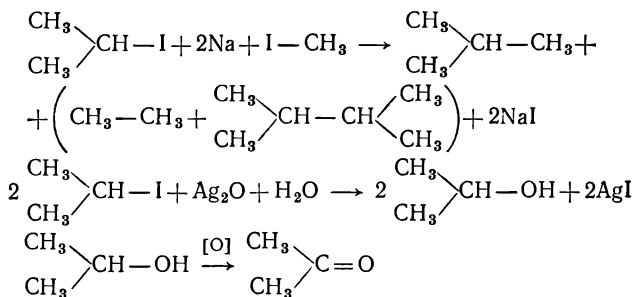
Молекулярная масса $M = n \cdot M_0 = n \cdot 29$ (по экспериментальным данным $M = 2,589 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л} = 57,9936 \approx 58$) совпадает с вычисленной для C_4H_{10} ($M = 58 = 2M_0$). Полученный углеводород представляет собой один из изомеров бутана.

Исходный алкилиодид подвергается превращениям

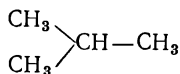


Поскольку кетоны образуются при окислении вторичных спиртов, то промежуточно полученный спирт, как и исходный алкилиодид $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$, был вторичным $\text{CH}_3\text{CHONHCH}_3$.

Описанные превращения следует представить следующими уравнениями:



В результате синтеза наряду с этаном и диизопропилом (2,3-диметилбутаном — изомером гексана C_6H_{14}) был получен изобутан (2-метилпропан, триметилметан)



295. При температуре 18°C давление насыщенного водяного пара равно 15,5 мм рт. ст., над 20%-ным раствором КОН оно меньше и равно только 13 мм рт. ст. Для вычисления давления воздуха при разных уровнях жидкости в измерительной бюретке и уравнительной склянке необходимо знать разницу уровней жидкости (высоту столба жидкости) и плотности воды и ртути. Введем обозначения: p — атмосферное давление; p_2 — давление паров воды при 18°C ; h_1 — высота ртутного столба, вычисленная из высоты водяного столба (разности уровней); d_1 — плотность ртути ($13,5 \text{ г/см}^3$); d_2 — плотность воды (1 г/см^3).

$$p_1 = p - p_2 - h_1, \quad h_1 = \frac{75}{13,5} = 5,5 \text{ мм рт. ст.},$$

$$p_1 = 753 - 15,5 - 5,5 = 732 \text{ мм рт. ст.}$$

Объем газа при нормальных условиях

$$V_0 = \frac{732 \cdot 49,6 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 44,82 \text{ мл.}$$

Плотность паров взятого вещества

$$d_x = \frac{0,182}{44,82} \text{ г/мл} = \frac{182}{44,82} \text{ г/л.}$$

При этом измеренная молекулярная масса

$$M_x = \frac{182 \cdot 22,4}{44,82} = 91.$$

По результатам сжигания вещество содержит

$$\frac{12 \cdot 0,314 \cdot 100}{44 \cdot 0,325} = 26,37\% \text{ C,}$$

$$\frac{2 \cdot 0,16 \cdot 100}{18 \cdot 0,325} = 5,54\% \text{ H.}$$

Собранный при 18°C и давлении 753—13=740 мм рт. ст. азот в пересчете на нормальные условия занимает объем

$$V'_0 = \frac{43,8 \cdot 740 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 40,01 \text{ мл.}$$

Содержание азота в исследуемом веществе

$$\frac{40,01 \cdot 28 \cdot 100}{22 \cdot 400 \cdot 0,325} = 15,39\% \text{ N.}$$

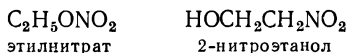
Общее содержание C, H и N: $26,37 + 5,54 + 15,39 = 47,3\%$, и на долю кислорода приходится $100 - 47,3 = 52,7\%$.

Общая формула исследуемого вещества $C_xH_yO_zN_k$,

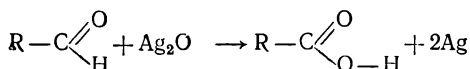
$$x:y:z:k = \frac{26,37}{12} : \frac{5,54}{1} : \frac{52,7}{16} : \frac{15,39}{14} = 1:2,52:1,50:0,55 \simeq 2:5:3:1.$$

Следовательно, простейшая формула вещества $C_2H_5O_3N$ ($M_0=91$), и, поскольку $M_0=M_{\text{изм}}$, истинная молекулярная формула совпадает с простейшей.

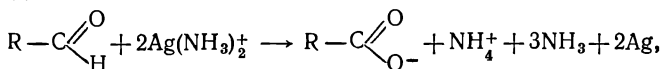
Можно предложить ряд структурных формул для вещества состава $C_2H_5O_3N$, например



296. Альдегиды окисляются аммиачным раствором окиси серебра по схеме



(Поскольку реакция проводится в присутствии аммиака, более строго уравнение реакции следует записать в виде



т. е. с образованием не свободной кислоты, а ее аммонийной соли; однако при расчетах это оказывается несущественным, и из соли можно получить эквивалентное количество кислоты. — *Ред.*)

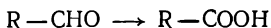
Из приведенных уравнений следует, что 1 моль альдегида образует 2 моля серебра.

$$M_1 = 2 \cdot 108 \text{ Ag},$$

$$2,4 \text{ г} = 7,2 \text{ г Ag},$$

$$M_1 = 72.$$

1 моль альдегида соответствует 1 молю кислоты

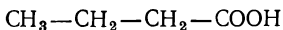


$$M_1 \quad \quad \quad - \quad M_1 + 16$$

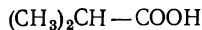
$$M_1 = 72 \quad \quad \quad M_2 = 88$$

Молекулярная масса полученной кислоты C_xH_yCOOH равна $M = 12x + y + 45 = 88$; $12x + y = 43$.

Неопределенное уравнение имеет химически осмысленное решение только при $x=3$, $y=7$, т. е. кислота имеет формулу C_3H_7COOH ; существует 2 изомера кислот такого состава:

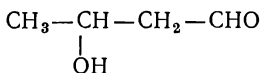


n-масляная кислота

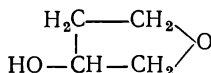


изомасляная кислота

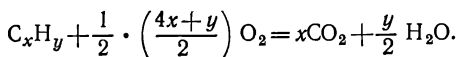
Масляным кислотам C_3H_7COOH или $C_4H_8O_2$ изомерны сложные эфиры, например $HCOOC_3H_7$ или $C_2H_5COOCH_3$, оксикарбонильные и циклические соединения, например



или



297. Сгорание углеводов происходит по общей схеме



Зная количества сгоревшего углеводорода (1 моль при нормальных условиях занимает объем 22,4 л), углекислого газа и полученной воды ($M=18$), можно вычислить количество

молей прореагировавших веществ и установить его формулу.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{40}{22,4} = 1,784 \text{ моля } \text{CO}_2, \text{ в которых содержится } 21,42 \text{ г С,}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{24,11}{18} = 1,340 \text{ моля } \text{H}_2\text{O}, \text{ в которых содержится } 2,68 \text{ г Н,}$$

$$n_{\text{C}_x\text{H}_y} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ моля, или } 21,42 + 2,68 = 24,0 \text{ г, } \text{C}_x\text{H}_y,$$

$$\text{С:Н} = 1,785 : 2 \cdot 1,340 = 1,785 : 2,680 = 1 : 1,5 = 2 : 3.$$

Простейшая формула углеводорода (C_2H_3) ($M_0=27$), $M=24 : 0,446=53,8 \approx 54$; $n=54 : 27=2$.

Истинная молекулярная формула вещества C_4H_6 .

Углеродод содержит

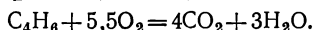
$$\frac{21,42 \cdot 100}{24} \text{ или } \frac{48 \cdot 100}{54} = 88,88\% \text{ С,}$$

$$\frac{2,68 \cdot 100}{24} \text{ или } \frac{6 \cdot 100}{54} = 11,12\% \text{ Н.}$$

(Простейшая формула вещества может быть установлена и на основе процентного содержания С и Н, а не из числа молей, как сделано в приведенном решении.)

По указанному выше общему уравнению сгорания на 1 моль углеводорода требуется $\frac{1}{2} \cdot \frac{(4x+y)}{2}$ молей кислорода, при $x=4$, $y=6$ это равно

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{(4 \cdot 4 + 6)}{2} = \frac{22}{4} = 5,5 \text{ моля } \text{O}_2,$$



При нормальных условиях объем кислорода составит

$$V_0 = 22,4 \cdot 5,5 = 123,2 \text{ л } \text{O}_2 \text{ на 1 моль } \text{C}_4\text{H}_6,$$

а для сжигания 0,446 моля потребуется

$$V'_0 = 0,446 \cdot 5,5 = 2,454 \text{ моля } \text{O}_2 = 2,454 \cdot 22,4 = 55 \text{ л } \text{O}_2.$$

298. На реакцию оксида металла с кислотой было израсходовано

$$n = \frac{20 \cdot 2,1}{1000} - \frac{8,4 \cdot 0,5}{1000} = \frac{42 - 4,2}{1000} = 0,0378 \text{ г-экв кислоты.}$$

Вещества реагируют в эквивалентных количествах, поэтому в реакцию вступило 0,0378 г-экв оксида. В 0,7620 г оксида содержится $8n = 8 \cdot 0,0378 = 0,3024$ г кислорода и $0,7620 - 0,3024 = 0,4596$ г металла.

Процентное содержание металла в оксиде

$$\frac{0,4596 \cdot 100}{0,7620} = 60,32\%,$$

а процентное содержание кислорода

$$\frac{0,3024 \cdot 100}{0,7620} = 39,68\%.$$

Эквивалент металла

$$\mathcal{E} = 0,4596 : 0,0378 = 12,16.$$

Атомная масса металла равна произведению эквивалента на степень окисления (валентность). Если рассмотреть возможные атомные массы при эквиваленте $\mathcal{E} = 12,16$, то из них можно выбрать атомную массу, отвечающую положению элемента в периодической системе.

Валентность	1	2	3	4	5	6	7	8
A Элемент	12,16 (C)	24,32 Mg	36,48 —	48,64 Ti	60,8 —	72,96 (Ge)	85,12 (Rb)	97,28 —

Наиболее близко полученным значениям соответствуют атомные массы магния и титана, которые действительно проявляют соответствующие степени окисления в оксидах. Однако оксид TiO_2 не растворяется в соляной кислоте (TiCl_4 полностью гидролизован), поэтому неизвестный оксид представлял собой оксид магния MgO .

299. 100 г сульфида содержат 28,84 г серы и 71,16 г элемента X.

Эквивалент серы в сульфидах (S^{2-}) равен $A/2 = 16$, при этом эквивалент неизвестного элемента \mathcal{E} можно найти из соотношения

$$71,16 : 28,84 = \mathcal{E} : 16, \quad \mathcal{E} = 39,47.$$

Молекулярная масса водородного соединения элемента X

$$M = 3,614 \cdot 22,4 = 80,95.$$

В водородном соединении на 1 г-экв элемента приходится 1 г-экв водорода, т. е. 1 г-экв водородного соединения

$$\mathcal{E}_{\text{Hn}} = 39,47 + 1 = 40,47.$$

Поскольку $M_{\text{хнн}}=80,95$, то $\mathcal{E}_{\text{хнн}}=M/2$, т. е. в состав водородного соединения входят два атома водорода АН_2 — элемент двухвалентен, и его атомная масса

$$A=2 \cdot 39,47=78,94.$$

Такую атомную массу имеет аналог серы — селен Se.

300. Моль трехокиси металла M_2O_3 можно получить из двух молей $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}$. Молекулярная масса трех групп C_6H_5 равна $3 \cdot 77,1=231,3$.

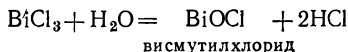
Из 5,3416 г $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}$ получается 2,8276 г M_2O_3 ,

из $2(A+231,3)$ г $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}$ — $(2A+48)$ г M_2O_3 ,

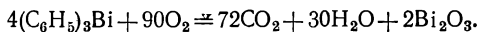
$(2A+48) \cdot 5,3416=2(A+231,3) \cdot 2,8276$, откуда $A=209,1$.

Атомную массу, равную 209,1, имеет висмут Bi, который расположен в V группе периодической системы элементов и по строению атома является аналогом азота и фосфора. Из всех элементов этой группы висмут обладает наиболее ярко выраженными металлическими свойствами, но одновременно проявляет в соединениях и свойства неметалла.

Его оксиды Bi_2O_3 и Bi_2O_5 относятся к кислотным оксидам (ангидридам кислот), причем гидроксид висмута(III) обладает основными свойствами в более заметной степени, чем кислотными, и его формулу обычно записывают в виде $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Кроме указанных оксидов висмут, как и азот, образует оксид Bi_2O_4 . Известно водородное соединение висмута BiH_3 . Соли висмута(III) в водных растворах сильнее всего гидролизуются с образованием солей висмута



Сгорание трифенилвисмута $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ происходило по уравнению

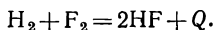


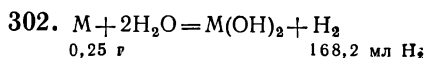
301. Полученное соединение содержит 28,5 г элемента X и 30,012—28,5=1,512 г кислорода. Эквивалент неизвестного элемента \mathcal{E} определяется из соотношения

$$29,5:1,512=\mathcal{E}:1,008$$

$$\mathcal{E}=19$$

Такой эквивалент имеет фтор, который реагирует с водородом со взрывом



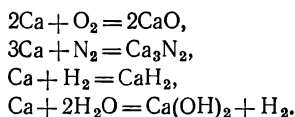


Количество молей полученного водорода можно вычислить по уравнению Менделеева — Клапейрона

$$pV = nRT, \\ n = \frac{pV}{RT} = \frac{713,2 \cdot 0,1682}{760 \cdot 0,082 \cdot 297} = 0,00625 \text{ моля H}_2.$$

По приведенному уравнению число молей водорода равно числу молей прореагировавшего металла, следовательно, в реакцию вступило 0,25 г, или 0,00625 моля, металла, откуда $A = 0,25 : 0,00625 = 40$.

Неизвестным металлом является кальций Ca, имеющий атомную массу $A = 40,08$ и эквивалент $\text{Э} = A/2 = 20,04$.



303. Сера образует с металлами сульфиды, в которых она проявляет степень окисления —2. Атомная масса кислорода равна 16, а серы — 32. В результате превращения оксида в сульфид каждый атом кислорода заменяется на вдвое более тяжелые атомы серы. [При нагревании в закрытом тигле газообразные и летучие вещества (оксид серы SO_2 и пары серы) удаляются, но окисление сульфида или серы кислородом не происходит — *Ред.*]

Обозначим: x — масса металла в оксиде и сульфиде, y — масса кислорода в оксиде, $2y$ — масса серы в сульфиде. Тогда:

$$\begin{cases} x + y = 4,07, & x = 3,27, \\ x + 2y = 4,87, & y = 4,87 - 4,07 = 0,80. \end{cases}$$

Вещества реагируют в эквивалентных количествах, и эквивалент неизвестного металла определяется из соотношения $0,80 : 8 = 3,27 : \text{Э}$, $\text{Э} = 32,7$.

Поскольку атомная масса кратна химическому эквиваленту, а валентность неизвестна, для примерной оценки величины атомной массы можно воспользоваться правилом

Дюлонга — Пти. Согласно этому правилу,

$$\text{Примерное значение атомной массы} = \frac{\text{средняя атомная теплоемкость}}{\text{удельная теплоемкость}} = \\ = \frac{6,3}{0,096} = 65,6.$$

$$\text{Степень окисления (валентность) металла} = \frac{65,6}{32,7} = 2.$$

Следовательно, металл двухвалентен и в соответствии с экспериментально определенным значением эквивалента его атомная масса

$$A = 32,7 \cdot 2 = 65,4.$$

Такую атомную массу имеет цинк Zn, расположенный в побочной подгруппе II группы элементов 4-го периода периодической системы.

304. Обозначим мольные доли отдельных компонентов через x , y и z , причем $x > y > z$, а $q < 1$. По формуле суммы геометрической прогрессии

$$S_n = \frac{x(1-q^n)}{1-q} = x \frac{1-(1/4)^3}{1-1/4} = x \cdot \frac{63}{64} \cdot \frac{4}{3} = \frac{21}{16} x,$$

откуда

$$x = \frac{16}{21} S_n,$$

$$y = q \cdot x = \frac{1}{4} \cdot \frac{16}{21} S_n = \frac{4}{21} S_n,$$

$$z = q^2 \cdot x = \frac{1}{16} \cdot \frac{16}{21} S_n = \frac{1}{21} S_n,$$

а поскольку

$$S_n = x + y + z = 1,$$

то процентное содержание отдельных компонентов в смеси равно

$$\frac{x}{S_n} = 16:21 = 0,762 = 76,2\%,$$

$$\frac{y}{S_n} = 4:21 = 0,190 = 19\%,$$

$$\frac{z}{S_n} = 1:21 = 0,048 = 4,8\%.$$

Средняя молекулярная масса смеси определяется как сумма произведений молекулярных масс компонентов на их мольные доли:

$$\bar{M} = M_x \cdot x + M_y \cdot y + M_z \cdot z,$$

причем для соседних членов гомологического ряда

$$M_y = M_x + 14 \text{ и } M_z = M_x + 2 \cdot 14 = M_x + 28.$$

Отсюда

$$M_x \cdot x + (M_x + 14) \cdot y + (M_x + 28) \cdot z = \overline{M},$$

$$M_x (x + y + z) + 14y + 28z = \overline{M},$$

$$M_x \cdot 1 + 14 \cdot \frac{4}{21} + 28 \cdot \frac{1}{21} = 32,$$

$$M_x = 32 - 4 = 28, \quad M_y = 42, \quad \overline{M}_z = 56.$$

Молекулярную массу $M_x = 28$ имеет этилен C_2H_4 . Другими компонентами смеси являются пропилен C_3H_6 и какой-то из бутиленов C_4H_8 .

Из указанных гомологов наибольшей температурой кипения обладает бутилен, который первым удаляется при вымораживании смеси.

После удаления бутилена в газовой смеси остаются этилен и пропилен, смешанные в объемном (мольном) соотношении

$$x:y = \frac{16}{21} : \frac{4}{21} = 16:4 = 4:1.$$

Следовательно, после вымораживания в газовой смеси будет содержаться $4/5$ (80%) этилена и $1/5$ (или 20%) пропилена.

305. Обозначим мольные доли отдельных компонентов смеси через x, y, z . Исходя из формулы n -ого члена арифметической прогрессии $a_n = a_1 + (n-1)r$, получаем

$$y = x + r,$$

$$z = x + 2r.$$

По формуле суммы арифметической прогрессии

$$S_n = \frac{(a_n + a_1) \cdot n}{2},$$

$$S_n = \frac{(x + 2r + x) \cdot 3}{2} = 3x + 3r.$$

Поскольку $S_n = x + y + z = 1$,

$$3r = 1 - 3x, \quad r = \frac{1 - 3x}{3} = \frac{1}{3} - x.$$

Мольные доли отдельных компонентов при этом можно выразить следующим образом:

$$x, \quad y = x + \frac{1}{3} - x = \frac{1}{3}, \quad z = x + 2 \left(\frac{1}{3} - x \right) = \frac{2}{3} - x.$$

Обозначим молекулярные массы отдельных компонентов через M_x , M_y и M_z , причем для соседних членов гомологического ряда

$$M_y = M_x + 14, \quad M_z = M_x + 2 \cdot 14 = M_x + 28.$$

Среднюю молекулярную массу смеси \bar{M} можно записать так:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= M_x \cdot x + M_y \cdot y + M_z \cdot z = M_x \cdot x + (M_x + 14) \cdot y + \\ &+ (M_x + 28) \cdot z = M_x \cdot (x + y + z) + 14(y + 2z), \end{aligned}$$

но $x + y + z = 1$, поэтому

$$y + 2z = \frac{\bar{M} - M_x}{14}.$$

Подставляя полученные ранее значения y и z , выраженные через x , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} + 2 \left(\frac{2}{3} - x \right) &= \frac{\bar{M} - M_x}{14}, \quad 2x = \frac{5}{3} - \frac{\bar{M} - M_x}{14}, \\ x &= \frac{5}{6} - \frac{\bar{M} - M_x}{28}. \end{aligned}$$

Процентное содержание отдельных компонентов указано в условиях задачи:

$$\begin{aligned} M_y \cdot y &= 0,3097 \bar{M}, \quad (M_x + 14) \frac{1}{3} = 0,3097 \cdot 99, \\ M_x &= 3 \cdot 30,66 - 14 = 78. \end{aligned}$$

Отсюда

$$x = \frac{5}{6} - \frac{99 - 78}{28} = \frac{5}{6} - \frac{21}{28} = \frac{1}{12}.$$

Мольные доли отдельных компонентов:

$$x = \frac{1}{12}, \quad y = \frac{1}{3}, \quad z = \frac{7}{12}.$$

Углеводороды, принадлежащие к одному гомологическому ряду, имеют общую формулу $C_n H_{2n-2k}$. Содержание углерода в смеси как элемента можно найти следующим образом:

$$12nx + 12(n+1) \cdot y + 12(n+2) \cdot z = 0,9091 \bar{M},$$

$$n(x+y+z) + y + 2z = \frac{0,9091 \cdot 99}{12}.$$

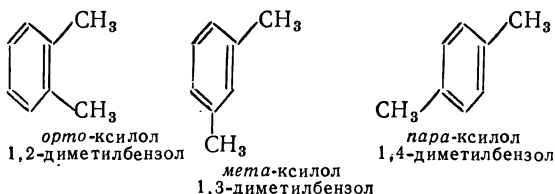
$$n \cdot 1 = \frac{90}{12} - y - 2 = \frac{90}{12} - \frac{1}{3} - 2 = \frac{7}{12},$$

$$n = \frac{90 - 4 - 14}{12} = \frac{72}{12} = 6,$$

$$2n - 2k = (M_x - 12n) : 1 = 78 - 72 = 6.$$

Молекулярная формула простейшего из взятых гомологов C_8H_8 .

Наиболее вероятно, что в смеси находятся бензол C_6H_6 , толуол C_7H_8 или $C_6H_5CH_3$ и один из изомеров C_8H_{10} — этилбензол $C_6H_5CH_2CH_3$ — или какой-то из ксилолов $C_6H_4(CH_3)_2$



306.

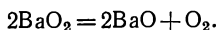
Элемент	Атомный номер	Число валент. электронов	Число электронных слоев
A	Z_1	q_1	n_1
B	Z_2	q_2	n_2

Исходя из того что известно 104—106 элементов, и зная, что $Z_2 = 7Z_1$, можно считать, что атомный номер элемента А $Z_1 \leq 15$, т. е. элемент А принадлежит к одному из первых трех периодов периодической системы элементов. Номер периода соответствует числу электронных слоев (оболочек). Следовательно, $n_1 \leq 3$ и $q_2 \leq 3$.

По условиям задачи $q_1 = n_2$ и $n_2 > n_1$, а $q_1 < q_2$. Поэтому $q_1 > n_1$. Число валентных электронов во внешнем слое не превышает 8, а для обычных элементов, образующих химические соединения при обычных условиях, не превышает 7, поэтому $q_1 \leq 7$. Известные химические элементы принадлежат к одному из семи периодов таблицы Менделеева, поэтому $n_2 \leq 7$. Поскольку $q_1 \neq n_1$, из рассмотрения можно исключить водород, бериллий и алюминий, а также благородные газы — гелий и неон, химические соединения которых пока не удастся получить. Кроме того, из рассмотрения можно исключить литий и натрий, для которых $q < n$. После этого мы можем составить таблицу, включающую остальные элементы первых трех периодов, указав для них значения n и q , а затем, вычислив $Z_2 = 7Z_1$, заполнить вторую половину таблицы данными, соответствующими положению элемента, номер которого вычислен.

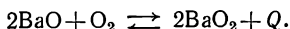
Элемент А	Z_1	n_1	q_1	Элемент В	Вычисл. Z_2	n_2	q_2
бор	5	2	3	(бром)	35	4	7
углерод	6	2	4	(молибден)	42	5	1
азот	7	2	5	(индий)	49	5	3
кислород	8	2	6	барий	56	6	2
фтор	9	2	7	(европий)	63	6	2
кремний	14	3	4	(калифорний)	98	7	2

Условию задачи ($Z_2=7Z_1$ и $n_2=q_1$) удовлетворяет только пара кислород — барий. Барий образует с кислородом оксид BaO , не разлагающийся при нагревании до $800^\circ C$, и пероксид (перекись) BaO_2 — легко отщепляющее кислород (простое вещество) при высоких температурах:



Таким образом, неизвестное соединение X , представляет собой пероксид бария BaO_2 .

(Реакция разложения пероксида бария принадлежит к числу обратимых и при температурах порядка $300\text{—}400^\circ C$ оксид бария поглощает кислород с образованием пероксида:



Вследствие обратимости этого процесса было предложено использовать его для выделения кислорода из воздуха. Метод потерял свое значение, когда были созданы промышленные установки для сжижения воздуха и разделения его путем перегонки при низких температурах.— *Ред.*)

307. Из процентного состава кислот $C_xH_yO_z$

$$C:H:O = \frac{40}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 1:2:1$$

следует, что их простейшая формула $(CH_2O)_n$.

[Поскольку кислоты содержат карбоксильную группу $COOH$, включающую 2 атома кислорода, $n \geq 2$. При $n_1 = 2$ формула $C_2H_4O_2$ соответствует единственной кислоте — уксусной, поэтому $n_2 > n_1$. Число атомов кислорода при наличии только одной карбоксильной группы оказывается больше 2, и дополнительные атомы кислорода входят в состав радикала; монокарбоновые кислоты принадлежат к ряду $C_nH_{2n}O_n$, т. е. к ряду предельных соединений $(C_{n-1}H_{2n-1}O_{n-2})-COOH$.— *Ред.*]

Серебряные соли этих кислот имеют формулу $C_nH_{2n-1}O_nAg$

$$M = 12n + (2n - 1) + 16n + 108 = 30n - 1 + 108.$$

Из процентного содержания серебра в солях следует, что на $(30n - 1)$ г соли приходится 108 г серебра.

Для первой из кислот

$$(30n - 1) : 108 = (100 - 64,7) : 108, \quad 1941n - 64,7 = 3812,4, \\ n = 2.$$

Она имеет формулу $C_2H_4O_2$, т. е. представляет собой уксусную кислоту CH_3COOH .

Для второй кислоты

$$(30n - 1) : 108 = (100 - 54,8) : 54,8, \quad 1644n - 54,8 = 4881,6, \\ n = 3,$$

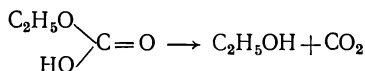
поэтому ее молекулярная формула $C_3H_6O_3$ или $(C_2H_5O) - COOH$. Существует три кислоты такого состава:

$CH_3CH(OH)COOH$
молочная кислота

$HOCH_2CH_2COOH$
гидракриловая кислота

CH_3OCH_2COOH
метоксиуксусная кислота

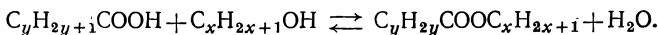
(Кислота с формулой $C_2H_5O - COOH$ неустойчива, так как является моноэфиром угольной кислоты



и разлагается с образованием этилового спирта и выделением CO_2 . — *Ред.*)

308. Химические формулы взятых спирта и кислоты можно записать следующим образом: $C_xH_{2x+1}OH (M_1)$ и $C_yH_{2y+1}COOH (M_2)$. Тогда $M_1 = 12x + (2x + 1) + 17 = 14x + 18$, $M_2 = 12y + (2y + 1) + 45 = 14y + 46$. По условию задачи $M_1 = M_2$, т. е. $14x + 18 = 14y + 46$, откуда $14x - 14y = 46 - 18$, $14x - 14y = 28$, $x - y = 2$.

Реакция этерификации протекает по уравнению



Масса углерода в полученном сложном эфире $m_c = 12x + 12 + 12y$, а так как $x = y + 2$, $12(y + 2) + 12 + 12y = 24y + 36$.

По условию задачи масса взятых реагентов (в расчете на 1 моль при выходе 100%) в два раза больше (численно)

содержания углерода, т. е. $14x+18+14y+46=2 \cdot (24y+36)$, $14(y+2)+18+14y+46=48y+72$ ($x=y+2$), $48y-14y-14y=$
 $=28+18+46-72$, $20y=20$, т. е. $y=1$, $x=3$.

Для проведения реакции были взяты уксусная кислота CH_3COOH ($y=1$, $M=60$) и *n*-пропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=3$, $M=60$), в результате был получен *n*-пропилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Изомерами *n*-пропилацетата $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ являются

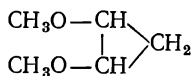
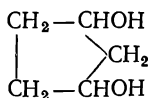
а) карбоновые кислоты $\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ с четырьмя различными радикалами C_4H_9 , например $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ или $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{COOH}$;

б) 8 сложных эфиров: 4 изомера HCOOC_4H_9 , $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ и 2 изомера $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$ (с различными радикалами C_3H_7 и C_4H_9);

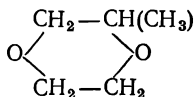
в) оксиальдегиды и оксикетоны с различным строением углеродной цепи и положением окси- и кетогрупп, например $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ или $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{OH}$;

г) простые эфиры оксиальдегидов и оксикетонов, например $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$;

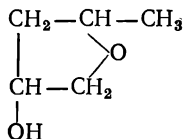
д) диоксипроизводные (гликоли) циклопропанового, циклобутанового и циклопентанового рядов и их простые эфиры, например



е) гетероциклические соединения, включающие в цикл 1 или 2 атома кислорода, например



или



309. Мольное понижение температуры замерзания (криоскопическая константа) соответствует понижению температуры раствора, содержащего 1 моль частиц растворенного вещества в 1000 г растворителя, по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

По условиям задачи 0,0850 г вещества растворено в 10 г воды, т. е. в 1000 г воды растворено 85 г неизвестного вещества,

8,5 г вещества понижает температуру замерзания на 0,465°C,

x г (1 моль) вещества — на 1,86°C,

$$M : 8,5 = 1,86 : 0,465, \quad M = 34.$$

Соотношение между числом атомов водорода и кислорода в веществе H_xO_y

$$x:y = \frac{5,94}{1,008} : \frac{94,06}{16} = 1:1$$

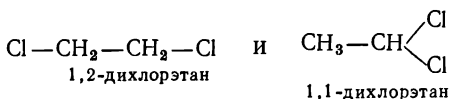
Простейшая формула вещества HO ($M_0=17$), а поскольку $n = \frac{M}{M_0} = 2$, вещество имеет формулу H_2O_2 , т. е. представляет собой перекись водорода.

Отсутствие электропроводности раствора указывает на то, что в растворе практически нет заряженных частиц (ионов), т. е. H_2O_2 почти не диссоциирована. Если бы вещество диссоциировало на ионы, то число частиц в растворе было бы больше числа молей взятого вещества. При этом наблюдалось бы более сильное понижение температуры замерзания, что позволило бы оценить степень диссоциации вещества. Таким образом, криоскопия может быть использована для изучения процессов диссоциации веществ.

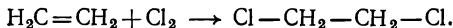
310. В состав молекулы хлорпроизводного входят

$$n = \frac{M \cdot c\%}{A \cdot 100} : \begin{cases} \frac{99 \cdot 0,2424}{12} = 2 \text{ атома углерода,} \\ \frac{99 \cdot 0,0404}{1} = 4 \text{ атома водорода,} \\ \frac{99 \cdot 0,7171}{35,5} = 2 \text{ атома хлора.} \end{cases}$$

Молекулярная формула вещества $C_2H_4Cl_2$. Существуют два изомера



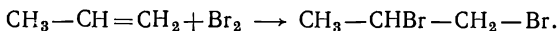
Поскольку хлорпроизводное получено в результате присоединения хлора к ненасыщенному углеводороду, оно было получено из этилена и имеет структуру 1,2-дихлорэтана:



вод, что в состав молекулы C_xH_{2y} входит $3 \cdot 2 = 6$ атомов водорода, т. е. его возможная формула C_xH_6 . Поскольку

$$M = 12x + y = 42, \quad x = \frac{42 - y}{12} = \frac{42 - 6}{12} = 3,$$

неизвестное вещество могло быть пропиленом C_3H_6 , что подтверждается реакцией с бромной водой на ненасыщенные углеводороды



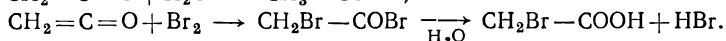
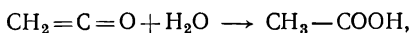
Если предположить, что неизвестное вещество содержало кислород и имело формулу $C_xH_yO_z$, то его молекулярная масса $M = 12x + y + 16z$, и полученное неопределенное уравнение имеет решения, соответствующие валентностям элементов:

а) $x=3, y=6, z=0$ (рассмотрено выше),

б) $x=2, y=2, z=1$.

Во втором случае формула вещества C_2H_2O . Такому составу отвечает формула внутримолекулярного ангидрида уксусной кислоты — кетена $H_2C=C=O$, однако при его распаде образуется по молю CO и H_2 на моль кетена, т. е. объем возрастает вдвое, а не втрое.

(Кроме того, при реакции с бромной водой преимущественно будет образовываться уксусная, а не бромуксусная кислота

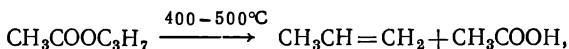


При значительном избытке воды (бромная вода содержит около 3% Br_2 и мольное отношение $Br_2 : H_2O \approx 1 : 300$) преимущественно будет идти нуклеофильная атака по связи $C=O$, а не электрофильная по связи $C=C$, и бромная вода обесцвечиваться практически не будет.— *Ред.*)

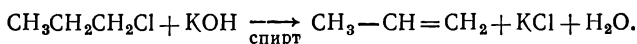
Если предположить, что степень точности определения молекулярной массы порядка 10%, то молекулярная масса M может быть в интервале 40—46. В этом случае по величине молекулярной массы подходят также: 1) C_3H_8 ($M=44$ пропан), 2) C_3H_4 ($M=40$, метилацетилен и аллен), 3) C_2H_6O ($M=46$, диметиловый эфир), 4) C_2H_4O ($M=44$, уксусный альдегид и окись этилена) и 5) CH_2O_2 ($M=46$, муравьиная кислота), но ни одно из этих веществ не соответствует описанным выше реакциям неизвестного газа.

Изомером C_3H_6 является циклопропан, но он не обесцвечивает раствор перманганата калия.

Пропилен мог быть получен при пропускании паров *n*-пропилового или изопропилового спирта над окисью алюминия при $280-400^\circ C$ или при нагревании тех же спиртов с концентрированной серной кислотой $C_3H_7OH \rightarrow CH_3CH=CH_2 + H_2O$, при пиролизе пропи- или изопропилацетата



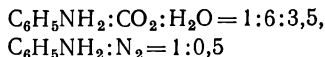
при реакции изопропилгалогенида или пропилгалогенида со спиртовым раствором щелочи



312. Исходным веществом был бензол, который пронитровали с образованием нитробензола $C_6H_5NO_2$, восстановленного затем до анилина $C_6H_5NH_2$. Решение можно представить в общем виде, обозначив общую формулу углеводорода C_xH_y и общую формулу амина $C_xH_{y-z}(NH_2)_z$. Уже расчет формулы C_xH_y , где

$$x:y = \frac{92,3}{12} : \frac{7,7}{1} = 1:1,$$

практически однозначно говорит о строении неизвестного углеводорода. Результаты анализа амина подтверждают этот вывод: из 0,1862 г, или $0,1862 : 93,1 = 0,002$ моля, анилина действительно образуется 0,012 моля CO_2 и 0,007 моля H_2O , а из 0,001664 моля анилина получается 0,00835 моля азота. Найденные соотношения



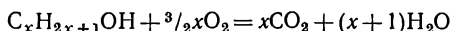
хорошо согласуются с рассчитанными теоретически.

313. Общая формула алифатических спиртов $C_xH_{2x+1}OH$, а молекулярная масса $M = 12x + 2x + 1 + 17 = 14x + 18$. Образец содержал *n* молей спирта, т. е.

$$n \cdot (14x + 18) = 1,200. \quad (1)$$

Изменение объема продуктов реакции по сравнению с объемом взятых веществ не зависит от величины избытка кислоты.

Из общего уравнения сгорания алифатических спиртов



(поскольку все вещества до и после реакции находились в парообразном состоянии) следует, что из $(1+1,5x)$ молей исходной газовой смеси получается $(2x+1)$ молей продуктов реакции, т. е. $\Delta n = 0,5x/\text{моль}$, и для n молей спирта $\Delta n = 0,5n \cdot x$.

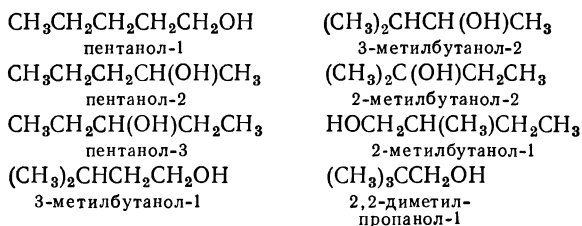
На основании данных об объемах газов и условиях измерения этих объемов, используя формулу $n = pV/RT$, находим Δn :

$$n_1 = 0,1491 \quad \text{и} \quad n_2 = 0,1832, \quad \text{откуда} \quad \Delta n = 0,0341, \\ \text{т. е.} \quad 0,5n \cdot x = 0,0341. \quad (2)$$

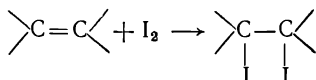
Решая систему уравнений (1) и (2), получаем

$$n = 0,0136, \quad x = 5.$$

Следовательно, сожжению был подвергнут один из 8 изомеров спиртов $C_5H_{11}OH$:



314. Исходная кислота является непредельной

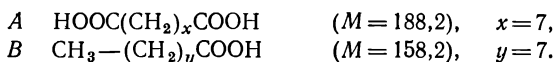


Из состава иодопроизводного и приведенного уравнения можно установить молекулярную массу кислоты

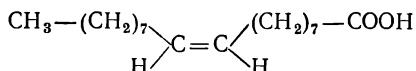
$$M = \frac{52,69 \cdot 253,8}{47,31} = 282,4.$$

При окислении исходной непредельной кислоты были получены дикарбоновая (двухосновная) кислота *A* и монокарбоновая (одноосновная) кислота *B*. По результатам титрования эквиваленты этих кислот равны 94,1 и 158,2, из чего можно сделать вывод, что двухосновная кислота *A* имеет

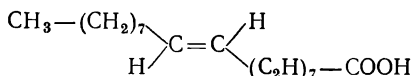
эквивалент 94,1 и молекулярную массу 188,2. Таким образом, в результате окисления были получены алифатические карбоновые кислоты с неразветвленным скелетом:



Исходное вещество представляло собой либо *цис*-гептадецен-8-карбоновую кислоту — олеиновую



либо *транс*-гептадецен-8-карбоновую кислоту — элаидиновую



При окислении были получены азелаиновая (гептандикарбоновая-1,7) кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (A) и пеларгоновая (октанкарбоновая, нонановая) кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (B).

Титрование этих кислот следует вести в присутствии индикатора, меняющего окраску при $\text{pH} > 7$, например в присутствии фенолфталеина.

315. При сожжении 0,500 г соединения B получено 0,2387 г CO_2 , содержащего 0,065 г углерода, и 0,0815 г H_2O , содержащей 0,009 г водорода. На долю брома приходится 0,426 г.

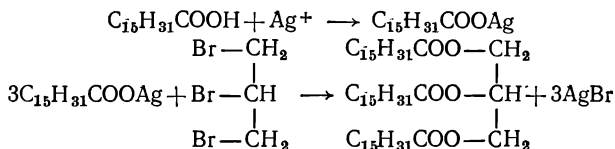
Формула вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z$,

$$x:y:z = \frac{0,065}{12} : \frac{0,009}{1} : \frac{0,426}{79,9} = 3:5:3.$$

Вещество B представляет собой 1,2,3-трибромпропан ($M=280,3$), что согласуется с измеренной молекулярной массой $M=2 \cdot 140,3=280,6$.

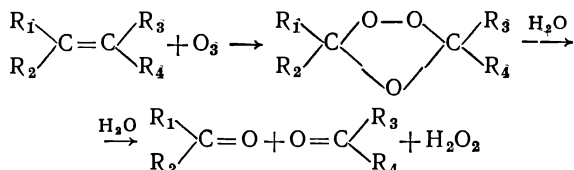
Общая формула вещества D $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, причем $x:y:z=8:16:1$ (вычисляется аналогично предыдущему), т. е. простейшая его формула $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Из описания химического поведения соединения D следует, что оно представляет собой одноосновную (монокрбоновую) кислоту и поэтому должно иметь формулу $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ или $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, т. е. D — пальмитиновая кислота.

В ходе синтеза вещества проведены реакции



Соединение А представляет собой жир — трипальмитат глицерина или глицерид пальмитиновой кислоты. Жиры используются как пищевые продукты и в мыловарении. Бромид серебра, образующийся побочно в процессе синтеза жира, применяется для изготовления фотографической эмульсии для фотопленок, фотопластинок и фотобумаг.

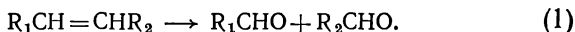
316. Деструктивное окисление с помощью озонлиза проводят по схеме



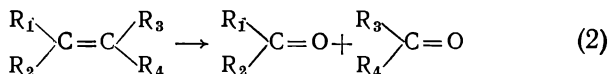
Образующаяся перекись водорода может распадаться на кислород и воду.

(Гидролиз обычно проводят либо в восстановительной среде в присутствии цинковой пыли или сульфита натрия, чтобы исключить окисление альдегидов до кислот, либо в окислительной среде, чтобы, напротив, окислить альдегиды до кислот и далее делить смесь кетонов и органических кислот. — *Ред.*)

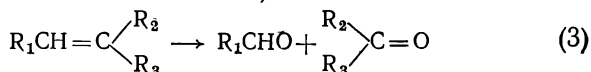
При озонлизе алкенов типа (1) образуются два альдегида (или две кислоты)



При озонлизе алкенов типа (2) образуются два кетона



При озонлизе алкенов типа (3) получается смесь альдегида и кетона (или кислоты и кетона)

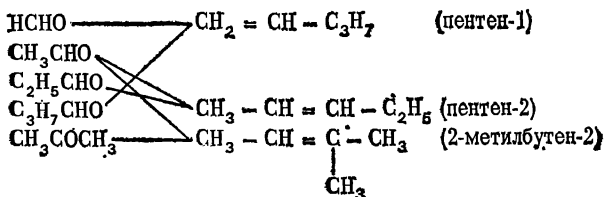


Общая формула алкенов C_nH_{2n} подтверждается результатами анализа смеси C_xH_y

$$\frac{x}{y} = \frac{\frac{9,167}{44}}{2 \cdot \frac{3,750}{18}} = \frac{1}{2}$$

При $M=2D_{H_2}=2 \cdot 35=70$ $n=5$, т. е. смесь содержит изомеры состава C_5H_{10} .

По результатам озонлиза в смеси могли содержаться



317. По данным сжигания простейшая формула исследуемого углеводорода C_5H_8 ($M_0=68$), а поскольку измеренная $M=2D_{H_2}=2 \cdot 34=68$ совпадает с M_0 , молекулярная формула вещества также C_5H_8 .

Образец вещества до реакции с НВг содержал

$$n_1 = \frac{pV}{RT} = 0,010 \text{ моля } C_5H_8.$$

Если принять выход реакций, равным 100%, то из этого числа молей исходного вещества после ряда превращений было получено

$$n_2 = \frac{pV}{RT} = 0,0050 \text{ моля водорода.}$$

Из этих данных следует, что в соединении имеется одна двойная связь >C=C< .

Условиям задачи удовлетворяет циклопентен, который последовательно был превращен в бромциклопентан, циклопентанол и алкоголят циклопентанола. (Изомерные циклопентену непредельные производные замещенных циклобутана или циклопропана содержат третичный атом углерода.)

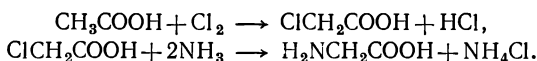
Ациклическими изомерами циклопентена C_5H_{10} могут быть

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ — пентин-1,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ — пентин-2,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ — пентадиен-1,2,
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — пентадиен-1,3,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ — пентадиен-1,4,
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ — пентадиен-2,3,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ — 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен),
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ — 3-метилбутадиен-1,2,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ — 3-метилбутин-1.

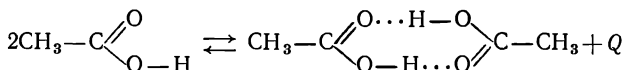
318. Расчет молекулярной массы вещества по формуле $n=m/M=pV/RT$ приводит к величине $M_{150^\circ\text{C}}=120$, а $M_{260^\circ\text{C}}=60$.

Молекулярная формула вещества B , установленная по данным процентного содержания элементов, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$.

Эквивалентная масса вещества B по данным титрования равна 75,07. Кислотные свойства соединения B и метод его синтеза позволяют приписать веществу B структуру аминокислоты $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, гликокол, глицин)



Исходным соединением A была уксусная кислота. Различие в определенных для нее (при разных температурах) молекулярных массах связано с димеризацией уксусной кислоты, обусловленной образованием достаточно прочных межмолекулярных водородных связей

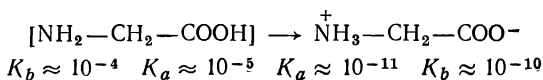


При повышенных температурах равновесие экзотермического обратимого процесса смещено влево.

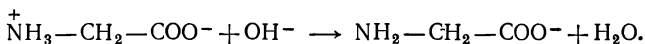
Глицин как аминокислота обладает амфотерными свойствами, проявляя слабые кислые свойства благодаря наличию группы COOH и свойства слабого основания, обусловленные группой NH_2 (поэтому при его титровании как кислоты необходимо использовать индикатор, меняющий окраску при pH , равном 8—9, т. е. фенолфталеин).

Приведенное уравнение нейтрализации, строго говоря, не совсем верно, хотя и используется часто для описания

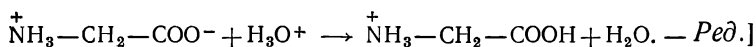
свойств аминокислот. При относительно близких значениях констант кислотности K_a групп COOH и констант основности K_b групп NH_2 аминокислоты существуют в виде собственных внутренних солей — бетаинов



Слабые кислотные свойства аминокислот определяются кислотностью замещенного иона аммония NH_3^+ , а не группы COOH ($K_{a\text{NH}_3^+} \ll K_{a\text{COOH}}$)



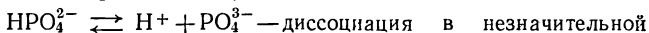
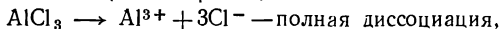
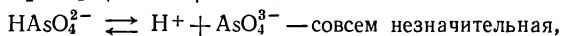
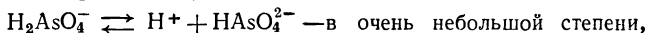
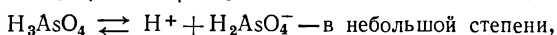
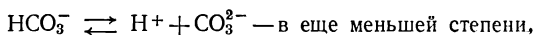
Аналогично слабые основные свойства аминокислот обусловлены основностью карбоксилат-аниона COO^- , а не наличием свободной аминогруппы NH_2 ($K_{b\text{COO}^-} \ll K_{b\text{NH}_2}$)



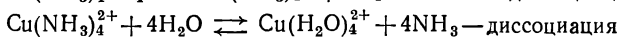
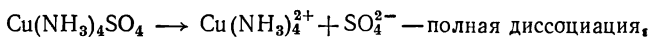
319. Если общая формула исследуемого вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, то при $x:y:z=1:3:1$ его простейшая формула CH_3O ($M_0=31$). По результатам определения молекулярной массы $M=62,9 \approx 2M_0$, следовательно, истинная молекулярная формула вещества $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

Количество водорода, выделяющегося при действии избытка натрия, позволяет установить, что в молекуле вещества имеются два «активных атома водорода», т. е. две гидроксильных группы OH , и предположить, что единственно возможная структурная формула его $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Следовательно, исследуемое вещество — этиленгликоль (этандиол-1,2).

320. $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ — диссоциация в небольшой степени,



степени,

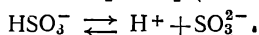
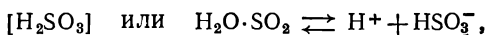


в очень незначительной степени.

(В указанных примерах, кроме уравнения диссоциации аммиачного комплекса меди, не указана вода, гидратирующая ионы с образованием, например, H_3O^+ или $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. — *Ред.*)

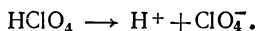


322. Сернистая кислота принадлежит к кислотам средней силы и диссоциирует ступенчато



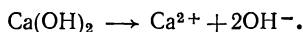
Степень диссоциации по второй ступени примерно в 3000 раз меньше, чем по первой.

Хлорная кислота является одной из самых сильных кислот и в растворах диссоциирует практически полностью

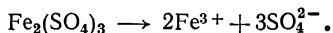


(Рентгеноструктурным методом доказано, что гидрат хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом состоянии имеет структуру $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$. — *Ред.*)

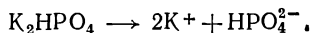
Гидроксид кальция мало растворим в воде, но будучи ионным соединением, диссоциирует практически полностью



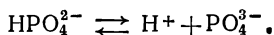
Сульфат железа (III) как ионное соединение диссоциирован практически полностью (ионы гидратированы)



Гидрофосфат калия как соль диссоциирует полностью



Диссоциация гидрофосфат-аниона происходит в очень небольшой степени

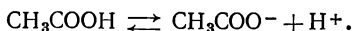


Бромид алюминия в растворе диссоциирован практически полностью



(ион алюминия существует в гидратированной форме, и из раствора выделяется кристаллогидрат $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — *Ред.*)

323. Уксусная кислота относится к слабым кислотам и в водном растворе диссоциирует по схеме

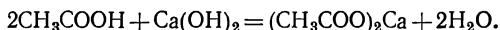


Константа равновесия (константа диссоциации)

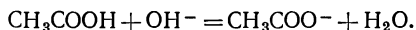
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ при } 25^\circ \text{C } K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

При дальнейшем разбавлении (уменьшении концентрации) степень диссоциации увеличивается — равновесие смещается вправо. Константа диссоциации не зависит от концентрации.

При добавлении более сильной кислоты возрастает концентрация ионов водорода и равновесие смещается влево — в сторону образования недиссоциированных молекул уксусной кислоты. Реакция нейтрализации в молекулярном виде может быть записана следующим образом:



При записи уравнения этой реакции в ионном виде следует учесть, что уксусная кислота — слабый электролит и плохо диссоциирована, поэтому ее правильнее записать в недиссоциированном виде



324. Как луженое железное изделие, так и корпус корабля подвергаются электрохимической коррозии. Объяснить протекающие процессы можно, зная нормальные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы металлов

$$\begin{array}{ll} \text{Zn/Zn}^{2+} = -763 \text{ В}, & \text{Fe/Fe}^{2+} = -0,44 \text{ В}, \\ \text{Sn/Sn}^{2+} = -0,14 \text{ В}, & \text{Mg/Mg}^{2+} = -2,34 \text{ В}. \end{array}$$

Оловянное покрытие образует с железным изделием в растворе электролита гальванический элемент, в котором олово выполняет роль отрицательного, а железо — положительного полюсов. При этом ионы железа переходят в раствор, а процессы восстановления (например, ионов водорода в воде, содержащей углекислый газ) происходят на олове. В оцинкованном ведре железо выполняет функцию отри-

цательного полюса гальванического элемента, так как заметно больший электродный потенциал имеет цинк, при контакте с железом «нагнетающий» электроны в менее активный металл (железо). Процесс коррозии замедляется также в связи с тем, что на поверхности цинка возникает защитная пленка основных солей, например $[\text{Zn}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$, которая затрудняет проникновение электролита к поверхности металлов.

Электрохимическую коррозию корпусов кораблей или трубопроводов, находящихся в земле, можно ослабить, если соединить их с более активным металлом, имеющим более высокий электродный потенциал, чем железо (например, с магнием). В возникающем гальваническом элементе (электролитом служит морская вода или почвенные воды) магний играет роль положительного полюса, ионы магния переходят в раствор. Для продления защитного действия магний по мере растворения необходимо заменять.

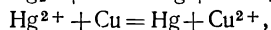
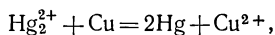
Некоторые способы защиты от коррозии:

а) производство коррозионно-устойчивых (нержавеющих) сталей,

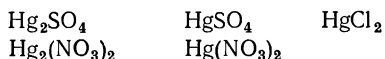
б) создание на поверхности металла защитных [цинкование (Zn), лужение (Sn), кадмирование (Cd), никелирование (Ni), хромирование (Cr)], лакокрасочных или полимерных покрытий, а также оксидирование (при котором на поверхности металла химическими методами или анодным окислением создается защитный плотный оксидный слой).

325. Неизвестный металл менее активен, чем медь, и расположен вправо от нее в ряду напряжений металлов. Поскольку металл — летучий и испаряется при нагревании, им может быть только ртуть.

В растворе находилась соль ртути (I) или (II)



причем выбор солей ртути ограничен их растворимостью в воде. К числу растворимых солей принадлежат:



326. В 1200 мл раствора содержалось 85,675 г KCl ($M = 74,5$), т. е. $85,675 : 74,5 = 1,15$ моля, KCl. В 1000 мл

будет содержаться x молей KCl

$$x = \frac{1000 \cdot 1,15}{1200} = 0,96 \text{ моль/л.}$$

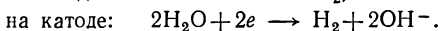
Через раствор пропущено

$$q = I \cdot t = 1 \text{ A} (4 \cdot 60 \cdot 60 + 75) \text{ C} = 14\,475 \text{ Кл (кулонов).}$$

По закону Фарадея 96 500 Кл вызывают электролиз 1 г-экв вещества, 14 475 Кл вызовет разложение n г-экв:

$$n = 14\,475 : 96\,500 = 0,15 \text{ г-экв.}$$

При электролизе происходят процессы



На катоде выделяется 0,15 г-экв водорода, т. е. $11,2 \times 0,15 = 1,68$ л, или $1,008 \cdot 0,15 = 0,1512$ г, H_2 .

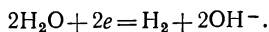
На аноде выделяется 0,15 г-экв хлора, т. е. $11,2 \cdot 0,15 = 1,68$ л, или $35,46 \cdot 0,15 = 5,325$ г, Cl_2 .

Концентрация ионов калия в растворе, если пренебречь изменением объема раствора за счет разложения 0,15 г-экв ≈ 3 г воды, не изменилась, количество ионов хлора уменьшилось по сравнению с исходным на 0,15 г-экв и стало $1,15 - 0,15 = 1$ моль ионов. Таким образом, концентрация KCl оказалась равной $1/1,2 = 0,833$ н. При этом в растворе образовалось 0,15 г-экв ионов OH^- , следовательно, в растворе содержится 0,15 г-экв, или 0,15 моля, KOH ($M = 56$).

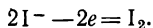
После выпаривания раствора получается смесь, содержащая $1 \cdot 74,5 = 74,5$ г KCl и $56 \cdot 0,15 = 8,4$ г KOH .

327. Образование иодоформа в процессе электролиза водно-спиртового раствора иодида калия можно объяснить как результат многостадийного процесса.

При электролизе на катоде разряжаются молекулы воды, выделяется водород и в растворе накапливаются ионы OH^-



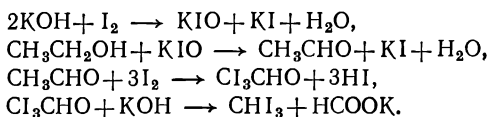
На аноде происходит разрядка иодид-ионов и выделяется свободный иод



На каждый моль водорода (на катоде) выделяется моль иода I_2 (на аноде). Если на катоде выделилось 201,6 мл H_2 ,

т. е. $201,6 : 22\,400 = 0,009$ моля H_2 , то на аноде получено эквивалентное количество, а именно 0,009 моля I_2 , а в растворе образовалось 0,018 моля KOH .

Образование иодоформа происходит по следующей схеме:



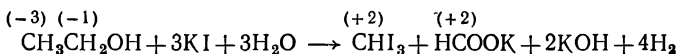
На образование иодоформа по этой схеме расходуется $\frac{3}{8}$ иода, выделившегося на аноде, так как только 3 из 8 атомов иода входят в состав иодоформа ($M=394$).

Из 4 молей I_2 ($4 \cdot 254 = 1016$ г) образуется 394 г (1 моль) CHI_3 ,

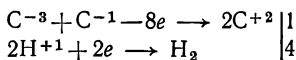
из 0,009 молей I_2 — x г CHI_3 ,

$x = 0,89$ г иодоформа.

[На первый взгляд предложенное решение по расчету количества полученного иодоформа недостаточно корректно, так как образующиеся в ходе реакции иода со спиртом неорганические соединения иода вновь будут окисляться на аноде, т. е. процесс будет происходить по суммарному уравнению, и при этом не $\frac{3}{8}$ количества иода, содержащегося в растворе, а весь иод может войти в состав иодоформа



(над символами атомов углерода указаны формальные степени окисления). В окислительно-восстановительном процессе при этом участвуют формально углерод ($\text{C}^{-3} - 5e \rightarrow \text{C}^{+2}$ и $\text{C}^{-1} - 3e \rightarrow \text{C}^{+2}$) и водород



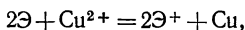
При этом весь иод входит в состав иодоформа, и выход иодоформа — 1 моль на те же 4 моля водорода, выделившегося на катоде, — составит для 0,009 моля H_2 $0,009 : 4 = 0,00225$ моля, или те же самые $0,00225 \cdot 394 = 0,89$ г, CHI_3 . Следовательно, данный процесс определяется не количеством выделенного иода, а окислительным превращением органического соединения в присутствии иодид-ионов. — *Ред.*]

328. На выделение 1 г-экв вещества в процессах электролиза затрачивается ток 96 500 Кл.

Через электролизер было пропущено $q = I \cdot t = 0,5 \cdot 2 \cdot 3600 = 3600$ Кл, которые выделили 3,865 г металла.

$$\mathfrak{A} = \frac{3,865 \cdot 96\,500}{3600} = 103,6.$$

Атомная масса элемента равна произведению эквивалента на валентность (степень окисления), $A = \mathfrak{A} \cdot B$. Такое же значение эквивалента получается из данных по вытеснению металлом меди из раствора ее соли. Эквивалент меди $\mathfrak{A}_1 = A/2 = 63,6 : 2 = 31,8$, для реакции

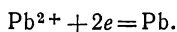


где \mathfrak{A} — эквивалент неизвестного металла,

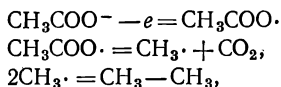
$$\begin{aligned}\mathfrak{A} : 31,8 &= 5,18 : 1,59, \\ \mathfrak{A} &= 103,6.\end{aligned}$$

Металлы при реакциях замещения проявляют степени окисления от 1 до 3, поэтому выбор атомной массы из трех возможных значений ($A_1 = 103,6 \cdot 1$; $A_2 = 103,6 \cdot 2 = 207,2$ и $A_3 = 103,6 \cdot 3 = 310,8$) оказывается однозначным, так как не существует элемента с $A > 240$ и нет элемента с атомной массой около 104, обладающего свойствами металла и проявляющего при этом степень окисления +1. Атомную массу 207,6 имеет свинец; следовательно, электролизу была подвергнута свинцовая соль некоторой кислоты.

На аноде при электролизе водного раствора выделились этан и двуокись углерода, образовавшиеся при анодном окислении аниона органической кислоты; соль имела формулу $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$. Образование этана ($\text{CH}_3\text{—CH}_3 = \text{R—R}$) и CO_2 (из COO- групп аниона) свидетельствует о том, что была взята соль $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, т. е. ацетат свинца. На катоде происходила реакция



На аноде реакция носила более сложный характер:



или суммарно $2\text{CH}_3\text{COO}^- - 2e = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2$.

329. По закону Фарадея на выделение 1 г-экв вещества в процессе электролиза расходуется 96 500 Кл.

За 2 ч при силе тока 2 А через электролизер прошло $q = J \cdot t = 7200 \cdot 2 = 14\,400$ Кл, которые выделили 0,15 г-экв металла. Если по массе 0,15 г-экв составляют 1,034 г, то \mathcal{E}_1 металла

$$\mathcal{E}_1 = 1,034 : 0,15 = 6,93.$$

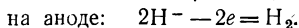
Этот эквивалент равен эквиваленту и атомной массе лития.

(Практически такой же эквивалент имеет кремний $\mathcal{E} = 28 : 4 = 7$, но кремний не дает солеобразных соединений, в которых он образовывал бы в расплаве катионы, разряжающиеся на катоде, SiCl_4 и аналогичные соединения — жидкости, не проводящие электрического тока.— *Ред.*) Следовательно, в состав неизвестного вещества входил литий.

По известному из условий соотношению между массами элементов, входящих в состав соединения, вычислим массу второго компонента, приходящегося на 1,034 г лития; $1 : 0,145 = 1,034 : m_1$, $m_1 = 0,15$ г. Если 0,15 г составляют 0,15 г-экв, то $\mathcal{E}_2 = 1$, т. е. вторым компонентом соединения является водород. Этот вывод можно подтвердить и другим путем: объем газа, выделившегося на аноде, в пересчете на нормальные условия

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{1800 \cdot 273}{298} = 1671 \text{ мл } (p = p_0);$$

моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, т. е. было получено $1,671 : 22,4 = 0,0746$ моля газа, а масса газа 0,15 г, отсюда $M = 0,15 : 0,0746 = 2,011$. Итак, действительно на аноде выделился водород, а, следовательно, электролизу подвергался расплав гидрида лития:



[В условиях задачи не оговорено, масса какого из элементов в 1,034 больше, поэтому $1 : 0,145 = m_2 : 1,034$ (второй вариант решения), $m_2 = 7,13$ г. Если 7,13 г элемента составляют 0,15 г-экв, то $\mathcal{E}_3 = 47,54$. Однако, не существует элементов с атомными массами, равными или кратными 47,54, которые были бы газами. Вычисленная по второму способу молекулярная масса газа $M = 7,13 : 0,0746 = 95,6$ также не отвечает молекулярной массе ни одного из газообразных простых веществ. Таким образом, единственное решение задачи получено в основном варианте решения, т. е. неизвестным веществом является гидрид лития LiH . К сожалению

нию, гидрид лития разлагается до плавления, его электролиз можно осуществить в смесях расплавов фторидов или гидроксидов щелочных металлов и гидрида лития.— *Ред.*]

330. Через электролизер пропущено $q = I \cdot t = 15 \cdot 6060 = 90900$ Кл, что соответствует выделению в результате электролиза $90900 : 96500 = 0,942$ г-экв веществ.

На выделение никеля пошло $0,942$ г-экв, т. е. должно получиться $0,942 \cdot 0,6 = 0,565$ г-экв, или $29,4 \cdot 0,942 = 27,7$ г, Ni ($\mathcal{E} = A/2 = 58,71 : 2 \approx 29,4$). Поверхность пластины при двустороннем покрытии $2 \cdot 4 \cdot 4 = 32$ см². При плотности $8,9$ г/см³ полученный никель займет объем $27,7 : 8,9 = 3,11$ см³ и пластина будет покрыта слоем $3,11$ см³ : 32 см² = $0,097$ см = $0,97$ мм.

В ходе электролиза выделится $0,942 \cdot 0,4 = 0,377$ г-экв водорода или $0,377 \cdot 11,2 = 4,22$ л H₂ (условия нормальные).

331. При электролизе раствора уксусной кислоты происходят следующие электродные процессы:

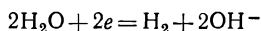
на катоде: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$,

на аноде: $2\text{CH}_3\text{COO}^- - 2e = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2$.

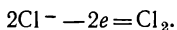
В промывной склянке поглотилось $69,486 - 65,274 = 4,212$ г CO₂ ($M = 44$), или $4,212 : 44 = 0,0957$ моля. Газ занимает объем (при нормальных условиях) $22,4 \cdot 0,0957 = 2,14$ л.

Этан занимает вдвое меньший объем, т. е. $1,07$ л.

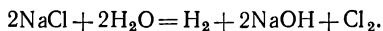
332. При электролизе водного раствора хлорида натрия на катоде происходит выделение водорода



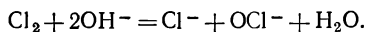
на аноде выделяется свободный хлор



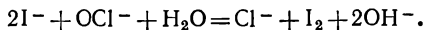
Поскольку водород выделяется за счет разрушения молекул воды, в растворе накапливаются ионы OH⁻



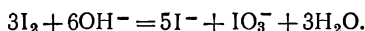
При перемешивании раствора хлор будет взаимодействовать с раствором щелочи



Образовавшийся раствор гипохлорита окисляет раствор подида калия

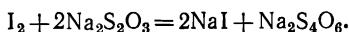


(Раствор иодида подкислен серной кислотой, поскольку окисление иодида гипохлоритом происходит как в щелочной, так и в кислой среде, но в щелочной или нейтральной среде, когда в ходе реакции, как показывает уравнение, образуется щелочь, раствор иодида неустойчив и быстро обесцвечивается



Подкисление предотвращает этот процесс, который может помешать количественному определению выделившегося иода. — *Ред.*)

Образовавшийся при реакции иод оттитрован раствором тиосульфата натрия



По затраченному на титрование объему раствора тиосульфата известной нормальной концентрации можно установить концентрацию раствора гипохлорита:

1 моль NaOCl соответствует 1 молю I_2 и 2 молям $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В 40 мл 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\Theta=M$) содержится $0,04 \times \times 0,5 = 0,02$ г-экв, или 0,02 моля, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что соответствует содержанию в отобранной для анализа пробе 0,01 моля NaOCl. Если в 50 мл пробы содержится 0,01 моля, то в 2,5 м³ раствора содержалось

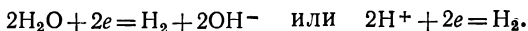
$$n = \frac{2,5 \cdot 10^6 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моля}}{50 \text{ мл}} = 500 \text{ молей},$$

или

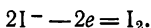
$$74 \cdot 500 = 3700 \text{ г} = 3,7 \text{ кг, NaOCl} \quad (M=74).$$

Для получения 1 моля NaOCl необходимо $2 \cdot 96\,500 = 193\,000 \text{ Кл} = 2 F$ [1 F (фарадей) — количество электричества, необходимое для выделения 1 г-экв вещества, равное 96 500 Кл]. Для образования 500 молей потребуется 1000 F, или $9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл}$. По формуле $q = I \cdot t$ при силе тока 1000 А продолжительность электролиза составит $9,65 \cdot 10^7 : 1000 = 9,65 \cdot 10^4 \text{ с} = 26,8 \text{ ч}$.

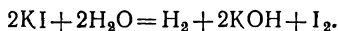
333. Реакция, происходящая на катоде



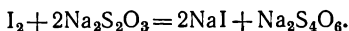
На аноде происходит реакция



Суммарное молекулярное уравнение



Образующийся иод оттитрован раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



По уравнению реакции 1 г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует $1/2$ моля I_2 , т. е. $E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

В 20 мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержится $0,02 \cdot 0,05 = 0,01$ г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, следовательно, в полученном растворе содержалось 0,01 г-экв, или 0,005 моля, I_2 , т. е. $0,005 \cdot 254 = 0,127$ г иода. Сила тока, пропущенного через раствор

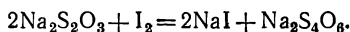
$$I = \frac{0,127 \cdot 96\,500}{127 \cdot 3600} = 0,0268 \text{ А.}$$

На катоде выделилось 0,01 г-экв водорода, который при условиях опыта займет объем

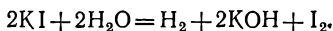
$$V_{\text{H}_2} = \frac{11\,200 \cdot 0,01 \cdot 760 \cdot 293}{273 \cdot 750} = 12,8 \text{ мл.}$$

В растворе образовалось 0,01 г-экв ионов OH^- .

334. В 11,2 мл 0,5 н. раствора тиосульфата натрия содержится $0,0112 \cdot 0,5 = 0,00560$ г-экв, или 0,00560 моля, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,



Следовательно, по уравнению реакции в 30 мл полученного раствора содержится 0,0028 моля I_2 , которые образовались из 0,0056 KI при электролизе водного раствора



Во всем объеме раствора (750 мл) содержится в $750 : 30 = 25$ раз большее количество веществ.

Таким образом, разложению подвергалось $0,0056 \cdot 166 \times 25 = 23,24$ г иодистого калия, при этом было получено $0,0028 \cdot 254 \cdot 25 = 17,78$ г иода.

Исходный раствор содержал $0,75 \cdot 0,5 = 0,375$ г-экв соли, из которых $0,0056 \cdot 25 = 0,14$ г-экв подверглось электролизу, а осталось непрореагировавшими $0,375 - 0,14 = 0,235$ г-экв в том же объеме 750 мл. Концентрация раствора иодида калия после электролиза стала $0,235 : 0,75 = 0,313$ н.

Через раствор было пропущено $96\,500 \cdot 0,0056 = 5404$ Кл.

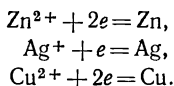
335. Через растворы в последовательно соединенных электролизерах прошло $q = J \cdot t = 1,93 \cdot 60 \cdot 6,67 = 772,4$ Кл, что составляет $772,4 : 96\,500 = 0,008 F$. При этом на каждом из катодов выделилось $0,008$ г-эquiv металла.

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= 2,615 : 0,008 = 32,69, & \Theta_2 &= 8,6296 : 0,088 = 107,87, \\ \Theta_3 &= 2,5424 : 0,008 = 31,78.\end{aligned}$$

При сравнении полученных эквивалентов с величинами эквивалентов элементов, вычисленными как отношение атомной массы к степени окисления, можно сделать вывод, что в электролизерах находились растворы солей:

$$\begin{array}{lll}\text{в } 1\text{-ом} & \text{— цинка } \text{Zn}^{2+}, & A = 65,38, \quad \Theta_1 = 32,69; \\ \text{во } 2\text{-ом} & \text{— серебра } \text{Ag}^+, & A = 107,88, \quad \Theta_2 = 107,88; \\ \text{в } 3\text{-ем} & \text{— меди } \text{Cu}^{2+}, & A = 63,56, \quad \Theta_3 = 31,78.\end{array}$$

На катодах происходило восстановление ионов



(Выделения водорода в процессе электролиза не происходило.)

336. Соль содержит металл, стоящий в ряду напряжений после железа и кадмия.

Введем следующие обозначения:

a — масса железа, перешедшего в раствор ($\Theta_{\text{Fe}} = A/2 = 27,92$),

b — масса выделившегося металла (Θ_x),

c — масса кадмия, перешедшего в раствор ($\Theta_{\text{Cd}} = A/2 = 56,2$),

x — количество г-эquiv реагировавших веществ.

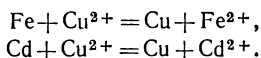
Тогда

$$\begin{cases} 10 - a + b = 10,1, \\ 10 - c + b = 9,4. \end{cases} \quad \begin{cases} 10 - 27,92x + \Theta_x \cdot x = 10,1, \\ 10 - 56,2x + \Theta_x \cdot x = 9,4. \end{cases} \quad \begin{cases} \Theta_x \cdot x - 27,92x = 0,1, \\ \Theta_x \cdot x - 56,2x = -0,6, \end{cases}$$

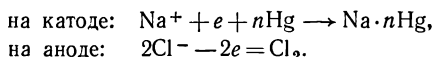
отсюда $28,28x = 0,7$, $x = 0,0247$. Следовательно, $\Theta \cdot 0,0247 = 27,92 \cdot 0,0247 = 0,1$, $0,0247 \Theta = 0,79$, $\Theta = 31,94$. Эта величина близка значению эквивалента меди $\Theta = 63,8 : 2 = 31,9$.

В 100 мл взятых растворов содержалось по $0,0247$ г-эquiv соли меди, т. е. в 1 л содержалось $0,0247 \cdot 10 = 0,247$ г-эquiv, или $0,1235$ моля, меди, и концентрация раствора соли меди равна $0,247$ н. или $0,1235$ М.

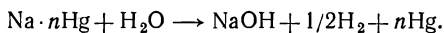
Окислительно-восстановительные реакции между металлами (восстановители) и ионами меди (окислитель) происходили по уравнениям



337. Электролиз раствора хлорида натрия ртутным методом происходит с образованием амальгамы натрия (раствора натрия в ртути) и выделением хлора



Полученную амальгаму натрия разлагают водой



В 500 кг 98%-ной каменной соли содержится $500 \cdot 0,98 = 490$ кг NaCl.

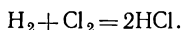
Из 58,4 кг NaCl получается 40 кг NaOH,
из 490 кг NaCl — x кг NaOH,
 $x = 335,6$ кг NaOH.

Если выход щелочи составляет 90%, то будет получено $335,6 \cdot 0,9 = 302$ кг NaOH, которые при концентрации раствора 50% будут содержаться в $302 : 0,5 = 604$ кг раствора.

Из 58,4 кг NaCl получается 35,5 кг Cl₂,
из 490 кг NaCl — y кг Cl₂,
 $y = 297,8$ кг Cl₂.

При выходе 90% будет получено $297,8 \cdot 0,9 = 268$ кг Cl₂.

Из водорода, выделившегося в эквивалентном количестве, и хлора получен хлористый водород



Из 35,5 кг Cl₂ получается 36,5 кг HCl,
из 268 кг Cl₂ — z кг HCl,
 $z = 275,5$ кг HCl.

Растворением этого количества хлористого водорода в воде можно получить $275,5 : 0,38 = 725$ кг 38%-ной соляной кислоты, а при выходе 85% с учетом потерь при растворении образуется $725 \cdot 0,85 = 616,25$ кг 38%-ной соляной кислоты.

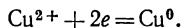
338. На титрование 10 мл раствора щелочи пошло $0,00373 \cdot 0,5 = 0,00185$ г-экв H₂SO₄, в растворе щелочи содержится эквивалентное количество основания, т. е.

0,00185 г-экв. Количество образовавшейся щелочи эквивалентно количеству металла, содержащегося в амальгаме, и количеству соли, разложившейся в процессе электролиза. Следовательно, в течение 0,5 ч = 1800 с разложилось 0,00185 г-экв соли. По закону Фарадея

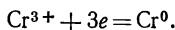
1 г-экв вещества требует для разложения 96 500 Кл,
0,00185 г-экв вещества — x Кл,
 $x = 180$ Кл.

Поскольку $q = I \cdot t = I \cdot 30 \cdot 60 = 180$, сила тока $I = 0,1$ А.

339. Через последовательно соединенные электролизеры прошло одинаковое количество электричества



Для выделения 63,6 г меди необходимо 2F или $2 \cdot 96\,500$ Кл, на выделение 1,1858 г меди потребовалось x Кл, отсюда $x = 3600$ Кл. На выделение хрома из 4,12 г кристаллогидрата сульфата хрома также было израсходовано 3600 Кл, или 3600 А·с, т. е. через электролит в течение 1 ч (3600 с) проходил ток силой 1 А



Для выделения хрома из 1 моля $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ необходимо $6F = 6 \cdot 96\,500$ Кл,

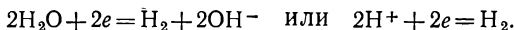
для выделения хрома из y г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — 3600 Кл,
 $y = 2,44$ г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Следовательно, в 4,12 г кристаллогидрата $m\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержится 2,44 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($M = 392$) и $4,12 - 2,44 = 1,68$ г H_2O ($M = 18$),

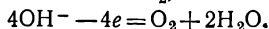
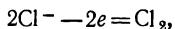
$$m:n = \frac{2,44}{392} : \frac{1,68}{18} = 1:15;$$

формула кристаллогидрата $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.

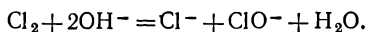
340. В катодное пространство перемещаются гидратированные ионы натрия ($\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или формально ионы H^+ из H_2O). На катоде происходит реакция



В анодное пространство перемещаются ионы Cl^- (гидратированные) и OH^- . На аноде происходят реакции



В результате вторичной реакции происходит образование гипохлорита



Из приведенных уравнений следует, что количество тока, прошедшего через раствор, эквивалентно количеству выделившегося водорода. На выделение 97,3 мл водорода потребовалось

$$q_1 = \frac{97,3 \cdot 2 \cdot 96\,500}{22\,412} = 837,9 \text{ Кл.}$$

Если в газах, получившихся на аноде, содержится 2,7 мл кислорода, то на его выделение должно быть затрачено

$$q_2 = \frac{2,7 \cdot 4 \cdot 96\,500}{22\,400} = 46,5 \text{ Кл.}$$

На выделение хлора было затрачено

$$q_1 - q_2 = 837,9 - 46,5 = 791,4 \text{ Кл,}$$

что составляет $791,4 : 837,9 = 0,945$, или 94,5 %.

На выделение 100 мг-экв (1 г-экв) требуется 96 500 Кл, на выделение n мг-экв — 791,4 Кл,

$$n = 8,2 \text{ мг-экв} = 4,1 \text{ моля хлора.}$$

При образовании гипохлорита 1 моль хлора реагирует с 2 молями OH^- -ионов, образуя 1 моль ClO^- -ионов. Поэтому при взаимодействии с $4,1 \cdot 2 = 8,2$ мг-экв, или $0,0082 \cdot 17 = 0,1394$ г ионов, OH^- из 4,1 ммоль Cl_2 будет получено 4,1 ммоль, или $0,0041 \cdot 51,5 = 0,21$ г ионов, ClO^- .

Сила тока I , прошедшего через раствор,

$$I = \frac{q_1}{t} = \frac{837,9}{279,3} = 3 \text{ А.}$$

341. Если обозначить x_1, x_2, x_3 и x_4 — количество грамм-эквивалентов каждого из хлоридов в смеси, а $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{A}_3$ и \mathfrak{A}_4 — эквиваленты входящих в их состав металлов, то массу хлоридов и оксидов можно выразить следующими уравнениями:

$$x_1 (\mathfrak{A}_1 + 35,46) + x_2 (\mathfrak{A}_2 + 35,46) + x_3 (\mathfrak{A}_3 + 35,46) + \\ + x_4 (\mathfrak{A}_4 + 35,46) = 0,7054,$$

$$x_1 (\mathfrak{A}_1 + 8) + x_2 (\mathfrak{A}_2 + 8) + x_3 (\mathfrak{A}_3 + 8) + x_4 (\mathfrak{A}_4 + 8) = 0,4308.$$

(35,46 и 8 — эквиваленты хлора и кислорода соответственно.) После преобразования этих уравнений получаем

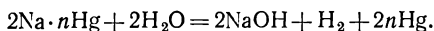
$$27,46 (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) = 0,2746, \quad x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0,01.$$

Если в 0,7054 г смеси хлоридов содержится 0,01 г-экв металлов (в сумме), то в 35,27 г той же смеси будет n г-экв металлов. Отсюда $n=0,5$ г-экв, причем (за вычетом 0,5 г-экв содержащегося в хлоридах хлора) на долю металлов будет приходиться $35,27-0,5 \cdot 35,46=17,54$ г смеси металлов.

Для выделения 0,5 г-экв веществ при электролизе необходимо $0,5 \cdot 96500 \text{ Кл} = 48\,250 \text{ Кл}$. Поэтому ток силой 0,965 А придется пропускать через раствор (если пренебречь выделением водорода) в течение

$$t = q : I = 48\,250 : 0,965 = 50\,000 \text{ с} = 13 \text{ ч } 53 \text{ мин } 20 \text{ с.}$$

342. Разложение амальгамы натрия водой протекает по уравнению



Согласно условию задачи, в результате этого процесса было получено

$$n = \frac{V}{22,4} = \frac{31 \cdot 5 \cdot 2 \text{ м}^3}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} = 14,071 \text{ кмоль } \text{H}_2$$

и, следовательно, $28,142$ кмоль, или $28,142 \cdot 40 = 1125,7 \text{ кг}$, NaOH ($M=40$), процентное содержание которого в щелоче составило

$$c\% = \frac{1125,7 \cdot 100}{2250} \approx 50\%.$$

Заряд, прошедший через электролизер,

$$q_1 = \frac{3855 \cdot 1000 \cdot 3600 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{с}}{4,95 \text{ В}} = 2,804 \cdot 10^9 \text{ Кл.}$$

Заряд, израсходованный на образование амальгамы натрия,

$$q_2 = 2 \cdot F \cdot n = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 315 \cdot 1000}{22,4} = 2,719 \cdot 10^9 \text{ Кл.}$$

Выход щелочи по току равен

$$\mathcal{W} = \frac{q_2 \cdot 100}{q_1} = \frac{2,719 \cdot 10^9 \cdot 100}{2,804 \cdot 10^9} = 96,85\%.$$

На катоде в процессе электролиза выделилось

$$n_1 = \frac{q_1 - q_2}{2F} = \frac{(2,804 - 2,719) \cdot 10^9}{2 \cdot 96\,500} = 440,4 \text{ моля } \text{H}_2.$$

На аноде выделилось

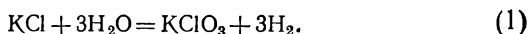
$$n_2 = 440,4 \cdot \frac{96}{3} = 14\,100 \text{ молей} = 14,1 \text{ кмоль,}$$

или

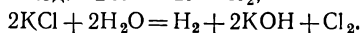
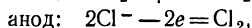
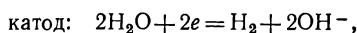
$$14,1 \cdot 71 = 1001 \text{ кг, Cl}_2$$

(на 3% H_2 в смеси приходится 97% Cl_2).

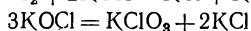
343. Процесс образования хлората калия можно выразить уравнением



Это суммарное уравнение объединяет ряд отдельных реакций, протекающих на электродах и в растворе. В ходе электролиза на катоде происходит разрядка молекул воды, а на аноде — ионов хлора, в растворе же остаются ионы K^+ и образуются ионы OH^-



Образующийся хлор реагирует с раствором щелочи

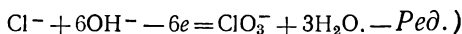


или



Появляющиеся в ходе этих реакций ионы Cl^- вновь окисляются на аноде, и в итоге процесс протекает по уравнению (1).

(Можно представить себе, что при достаточно высокой концентрации ионов Cl^- и большой плотности тока сразу происходит окисление ионов Cl^- на аноде:



Из уравнения (1) следует, что на каждый моль KClO_3 в процессе электролиза выделяется 6 г-экв водорода. Если образовалось x молей KClO_3 , то выделится $6x$ г-экв водорода, а на электролиз затрачивается $6F \cdot x$ Кл электричества. Через электролизер прошло 714,8 А·ч, или $714,8 \cdot 3600 = 2,573 \cdot 10^6$ Кл, электричества, из которых на образование KClO_3 затрачено $2,573 \cdot 10^6 \cdot 0,9 = 2,316 \cdot 10^6$ Кл. При этом должно получиться

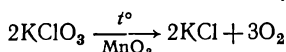
$$n = \frac{2,316 \cdot 10^6}{6 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 4 \text{ моля,}$$

или

$$4 \cdot 122,5 = 490 \text{ г} = 0,49 \text{ кг } \text{KClO}_3 \quad (M = 122,5).$$

При электролизе в результате реакции (1) было также получено $3 \cdot 4 = 12$ молей, или $12 \cdot 22,4 = 268,8$ л, H_2 .

При разложении образовавшейся бертолетовой соли



из 4 молей $KClO_3$ выделяется $4 \cdot 1,5 = 6$ молей, или $6 \cdot 22,4 = 134,4$ л, O_2 . Это количество кислорода соответствует количеству полученного водорода



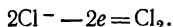
Электролизу подверглось 4 моля KCl .

Затраченная электроэнергия определяется уравнением

$$U = V \cdot q = 3 \cdot 714,8 = 2144,4 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 2,144 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

344. $Ag^+ + e = Ag$.

В результате электролиза было получено 0,3264 г, или $0,3264 : 108 = 0,003$ г-эquiv, серебра. По закону Фарадея через электролизер при этом за 40 мин (т. е. за 2400 с) прошло $0,003 \cdot 96\,500 = 289,5$ Кл, и сила тока $I = 289,5 : 2400 = 0,121$ А.

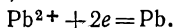


Ток такой силы в течение 90 мин = 5400 с выделит на аноде при электролизе раствора $NaCl$

$$n = \frac{0,121 \cdot 5400}{96\,500} = 0,00677 \text{ г-эquiv, или } 0,003385 \text{ моля, } Cl_2.$$

Полученный хлор будет иметь массу $71 \cdot 0,003385 = 0,24$ г и занимать при $20^\circ C$ и 750 мм рт. ст. (т. е. $750 : 760 = 0,987$ атм) объем

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,003385 \cdot 0,082 \cdot 293}{0,987} = 0,0824 \text{ л} = 82,4 \text{ мл } Cl_2.$$



0,7392 г свинца соответствуют $0,7392 : 103,6 = 0,007135$ г-эquiv свинца ($207,2 : 2 = 103,6$), на их электрохимическое осаждение потребуются $0,007135 \cdot 96\,500 = 688,5$ Кл, которые при силе тока 0,121 А пройдут через раствор за

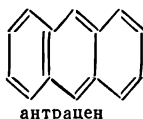
$$t = \frac{q}{I} = \frac{688,5}{0,121} = 5690 \text{ с} = 1,58 \text{ ч} (1 \text{ ч } 34 \text{ мин } 50 \text{ с}).$$

(Задача может быть решена и с использованием электрохимических эквивалентов.)

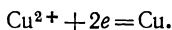
345. На окисление 1 моля антрацена по приведенному уравнению требуется 3 моля атомов, или 6 г-эquiv, кислорода, на выделение которого необходимо затратить $6F = 6 \cdot 96\,500$ Кл. Для получения 0,5 моля антрахинона необходимо $3 \cdot 96\,500 = 289\,500$ Кл. При силе тока 2 А это количество электричества пройдет через электролизер за

$$t = \frac{q}{I} = \frac{289\,500}{2} = 144\,750 \text{ с} = 40,2 \text{ ч (40 ч 12 мин)}.$$

Важнейшим изомером антрацена является фенантрен



346. Для выделения 1,5 г ($A = 63,6$, $\mathcal{E} = A/2 = 31,8$), т. е. $1,5 : 31,8 = 0,04717$ г-эquiv меди необходимо $0,04717 \cdot 96\,500 = 4552$ Кл.



Сила тока, прошедшего через электролизер,

$$I = \frac{q}{t} = \frac{4552}{45 \cdot 60} = 1,685 \text{ А},$$

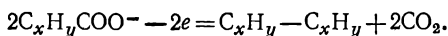
а расход энергии источника тока

$$U = q \cdot V = 4552 \cdot 6 = 27\,312 \text{ Дж}.$$

В ходе процесса выделилось 0,04717 г-эquiv меди, что составляет 25% от общего количества меди, содержащейся в растворе, следовательно, в 2 л раствора находилось $0,04717 : 0,25 = 0,18868 \approx 0,189$ г-эquiv меди; поэтому нормальная концентрация исходного раствора

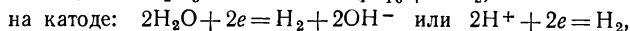
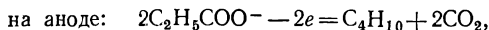
$$c_{\text{н}} = 0,189 : 2 = 0,0945 \text{ г-эquiv/л, т. е. } 0,0945 \text{ н}.$$

347. При электролизе солей органических карбоновых кислот (реакция Кольбе) на аноде происходит окисление карбоксилат-анионов

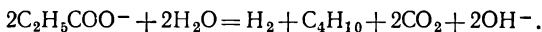


Если углеводород $\text{C}_x\text{H}_y - \text{C}_x\text{H}_y$ представляет собой бутан C_4H_{10} ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$), то $\text{C}_x\text{H}_y = \text{C}_2\text{H}_5$, и электролизу была подвергнута соль пропионовой кислоты и активного ме-

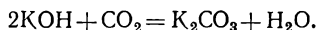
талла, ионы которого не разряжаются на катоде



или суммарное уравнение



Для очистки бутана от двуокиси углерода следует пропустить смесь газов, выделяющуюся на аноде, через раствор щелочи, которая поглощает CO_2 ,



Как следует из уравнения реакции, объемы водорода и бутана, полученные при реакции, одинаковы.

Время электролиза может быть рассчитано по закону Фарадея: на катоде выделилось $140 : 11200 = 0,0125$ г-экв водорода, т. е. через раствор прошло $0,0125 F = 0,0125 \cdot 96500 = 1206,25$ Кл. При силе тока 2 А это количество электричества пройдет через раствор за

$$t = \frac{I}{q} = \frac{1206,25}{2} = 603 \text{ с, т. е. примерно за 10 мин.}$$

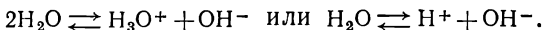
[Расчет времени можно выполнить и с указанным в задаче электрохимическим эквивалентом водорода (мг/мин); поскольку было получено $140 : 11200 = 0,0125$ г-экв, т. е. 0,0125 г, или 12,5 мг, водорода, то время электролиза

$$t = \frac{m}{\mathfrak{A} \cdot I} = \frac{12,5}{0,63 \cdot 2} = 10 \text{ мин.}]$$

348. Термическая диссоциация воды при высоких температурах (выше 1000°C) приводит к образованию смеси водорода и кислорода (простых веществ)



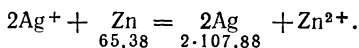
Электролитическая диссоциация воды приводит к появлению в растворе ионов



Этот процесс протекает в очень небольшой степени. В 1 л воды, имеющем массу 1 кг (1000 г), содержится $1000 : 18 = 55,56$ молей, или $55,56 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,34 \cdot 10^{25}$ молекул, H_2O ($M=18$). Из них будет диссоциировано 10^{-7} моля, т. е. $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6,02 \cdot 10^{16}$ молекул, которые дадут $6,02 \cdot 10^{16}$ ионов водорода (гидроксония) и $6,02 \cdot 10^{16}$ ионов гидроксила.

В 1 мл при этом будет содержаться $6,02 \cdot 10^{16} : 10^3 = 6,02 \cdot 10^{13}$ ионов водорода.

349. В 1 л 2 н. раствора AgNO_3 содержалось 2 г-экв соли. При внесении в раствор цинковой пластинки произошла реакция



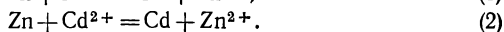
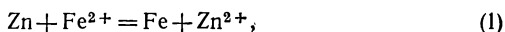
В результате реакции замещения $2 \cdot 107,88$ г серебра оседает на пластине, а 65,38 г цинка переходит в раствор при реакции 1 моля цинка, т. е.

$$\Delta m = 215,76 - 65,38 = 150,38 \text{ г/моль.}$$

Если изменение массы пластинки составило 75,192 г, то прореагировало $75,192 : 150,38 = 0,5$ моля цинка и 1 моль ионов, или 1 г-экв, серебра. После этого в 1 л раствора останется $2 - 1 = 1$ г-экв соли серебра. Если раствор разбавить до объема 15 л, то концентрация ионов серебра станет равной

$$c_n = \frac{1}{15} = 0,0667 \text{ г-экв/л, т. е. } 0,0667 \text{ н.}$$

350. При внесении цинковой пластинки в растворы солей железа (II) и кадмия произошли реакции



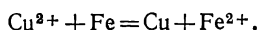
По реакции (1) 1 моль цинка (65,38 г) вытесняет из раствора 1 моль железа (55,84 г), т. е. изменение массы

$$\Delta m_1 \approx 55,84 - 65,38 = -9,54 \text{ г/моль.}$$

В первом растворе масса цинковой пластинки уменьшилась (Δm_1 — отрицательно) на $10 - 9,046 = 0,954$ г, т. е. в реакцию вступило $0,954 : 9,54 = 0,1$ моля цинка (6,538 г), которые вытеснили 5,584 г железа.

Во втором растворе по уравнению реакции (2) 1 моль цинка (65,38 г) переходит в раствор, вытесняя 1 моль (112,4 г) кадмия, т. е. $\Delta m_2 = 112,4 - 65,38 = 47,02$ г/моль, и масса пластины возрастает (Δm_2 — положительно). Так как изменение массы пластинки в этом случае составило $14,702 - 10 = 4,702$ г, следовательно, прореагировало $4,702 : 47,02 = 0,1$ моля цинка (6,538 г), которые вытеснили 0,1 моля кадмия (11,24 г).

351. При внесении железной пластинки в раствор соли меди происходит реакция



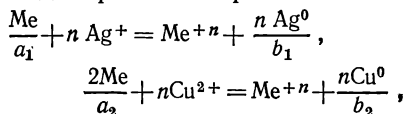
При реакции 1 моля железа (55,85 г) вытесняется 1 моль меди (63,54 г) и изменение массы пластинки равно

$$\Delta m = 63,54 - 55,85 = 7,69 \text{ г/моль}.$$

Поскольку масса пластинки изменилась на $62,8 - 61,262 = 1,538$ г, то это значит, что в реакцию вступило $1,538 : 7,69 = 0,2$ моля железа, и в результате было вытеснено $0,2$ моля, или $63,54 \cdot 0,2 = 12,708$ г, меди.

(Можно также составить и решить пропорциональное отношение $63,54 : 7,69 = x : 1,538$, откуда $x = 12,708$.)

352. При внесении неизвестного металла в раствор солей серебра и меди произошли реакции



$$m_1 = b_1 - a_1 \quad (1); \quad m_2 = b_2 - a_2 \quad (2); \quad a_2 = 2a_1 \cdot n \quad (3),$$

где

a_1 и a_2 — количество металла, перешедшее в раствор,
 b_1 — количество серебра, выделившееся на пластинке,

b_2 — количество меди, выделившееся на пластинке,
 $\text{Me}, \text{Ag}, \text{Cu}$ — атомные массы элементов.

На основании приведенных уравнений реакций

$$\frac{\text{Me}}{a_1} = \frac{n \text{Ag}}{b_1} \quad \text{и} \quad \frac{\text{Me}}{a_2} = \frac{n \text{Cu}}{b_2}. \quad (4)$$

Обозначим химический эквивалент металла через $\mathfrak{E} = \text{Me} : n$. (5) Если преобразовать уравнения (4) и (1—2) с учетом выражения (5), то

$$\frac{\mathfrak{E}}{a_1} = \frac{\text{Ag}}{a_1 + m_1}, \quad \frac{\mathfrak{E}}{a_2} = \frac{\frac{1}{2} \text{Cu}}{a_2 + m_2}, \quad a_2 = 2a_1.$$

При решении этой системы получаем

$$a_1 = \frac{\text{Cu} \cdot m_1 - \text{Ag} \cdot m_2}{2\text{Ag} - \text{Cu}}.$$

$$\mathfrak{E} = \text{Ag} \frac{a_1}{m_1 + a_1}.$$

После подстановки численных значений $m_1=2,501$ г, $m_2=0,243$ г, $\text{Cu}=63,54$ и $\text{Ag}=107,88$ получаем

$$a_1=0,872 \text{ г}, \quad \Theta=27,89.$$

[Вычисление эквивалента проще провести с использованием величин эквивалентных масс и закона эквивалентов ($\Theta_{\text{Cu}}=31,77$, $\Theta_{\text{Ag}}=107,88$, прореагировало n г-экв металла)

$$\begin{cases} m_1=n_1(31,77-\Theta)=0,243, & n_1=0,0626, & n_2=0,0313, \\ m_2=n_2(107,88-\Theta)=2,501, & \Theta=27,89. \end{cases} \text{— Ред.}]$$

Атомная масса неизвестного металла $A=\Theta \cdot B$, где B — валентность металла — неизвестна.

Для вычисления примерной атомной массы можно воспользоваться правилом Дюлонга — Пти

$$c_a \cdot A_x \approx 6,3 \approx c_x \cdot \Theta_x \cdot B,$$

где c_x — удельная теплоемкость металла; $m_3=57,30$ г металла; $m_4=60,0$ г воды; $t_1=25^\circ\text{C}$; $t_2=100^\circ\text{C}$; $t_3=31^\circ\text{C}$; $c_{\text{прибора}}=12,5$ кал/град.]

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2, & Q &= m_3 \cdot c_x (t_2 - t_3), \\ Q_1 &= m_4 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} (t_3 - t_1), & Q_2 &= a (t_3 - t_1), \\ m_3 \cdot c_x (t_2 - t_3) &= m_4 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} (t_3 - t_1) + a (t_3 - t_1), \\ c_x &= \frac{(m_4 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + a) (t_3 - t_1)}{m_3 (t_2 - t_3)} = 0,110 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}. \end{aligned}$$

По правилу Дюлонга — Пти

$$A_x \approx \frac{6,3}{c_x} \approx 57,$$

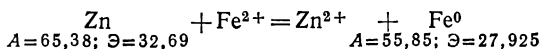
валентность элемента целочисленна, поэтому

$$B = \frac{57}{27,89} \approx 2 \text{ (металл двухвалентен)}$$

и точное значение $A=27,89 \cdot 2=55,78$ — это A_{Fe} .

Следовательно, пластинка была изготовлена из железа.

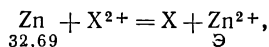
353. Между цинком и растворами солей прошли реакции



С раствором соли железа прореагировало x г-экв цинка

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= 10 - (32,69x - 27,925x) = 9,5235, \\ x &= 0,1 \text{ г-экв.} \end{aligned}$$

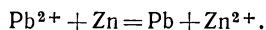
Вторая соль прореагировала с цинком в эквивалентном количестве



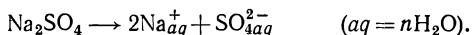
и изменение массы пластинки равно

$$\Delta m_2 = 10 - (32,69x - \Theta \cdot x) = 10 - 3,269 + 0,1\Theta = 17,091, \\ \Theta = 103,6.$$

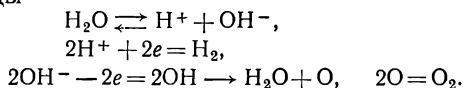
Поскольку ионы металла имеют степень окисления +2, то $A = 2\Theta = 2 \cdot 103,6 = 207,2$, что близко к атомной массе свинца, и в растворе, следовательно, находилась соль свинца



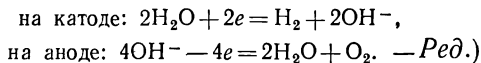
354. а. При растворении в воде сульфат натрия переходит в раствор в виде ионов, которые окружаются полярными молекулами воды



В электрическом поле, вызванном разностью потенциалов между электродами, гидратированные ионы движутся к электродам противоположного знака ($\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ к катоду, а $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ к аноду). На электродах происходит разрядка не ионов натрия и сульфат-ионов, а ионов водорода и гидроксид-ионов, в небольшой степени образующихся при диссоциации воды



(Точнее, на электродах принимают или отдают электроны полярные молекулы воды, превращаясь при этом в простые вещества и ионы



Возможность разрядки ионов на электродах определяется величиной нормального электродного потенциала. В указанных условиях потенциал разрядки ионов водорода (молекул воды) значительно ниже, чем соответствующий потенциал ионов натрия, и поэтому ионы водорода превращаются в незаряженные атомы намного легче, чем ионы натрия, иными словами можно сказать, что процесс выделения водорода требует меньшей затраты энергии, чем процесс выделения натрия, а реакция идет в первую очередь

по тому пути, где затраты энергии меньше, поэтому на катоде выделяется водород, а не натрий.

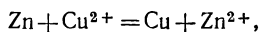
Аналогичное явление наблюдается и у анода — ионы OH^- , образованные водой, теряют электроны легче, чем SO_4^{2-} -ионы. Соль добавляют для обеспечения прохождения электрического тока, т. е. для появления в электролите (растворе) заряженных ионов, так как сама вода практически не проводит электрический ток, и провести ее электролиз не удастся. При растворении в 1 л воды 1 моля соли несколько меняется степень диссоциации воды, и количество ионов в растворе возрастает во много миллионов раз, соответственно облегчается процесс электролиза.

Таким образом, соль увеличивает электропроводность раствора, количество ионов в котором недостаточно для успешного течения процесса электролиза.

б. При электролизе растворов солей цинка не должно было бы происходить выделение металла, так как цинк имеет значительно более высокий электродный потенциал, чем водород. По теоретическим соображениям, однако, для выделения водорода на цинковом электроде необходим дополнительный потенциал, который называют *перенапряжением*. Перенапряжение водорода на цинковом электроде столь велико, что в первую очередь происходит выделение цинка, а не водорода. В реальных условиях эти процессы происходят параллельно, в результате чего водород нарушает кристаллическую структуру цинка вследствие проникновения внутрь кристаллов выделяющегося металла и внедрения как в массу кристаллов, так и между кристаллами цинка. В обоих случаях прочность металла падает и он приобретает хрупкость.

в. Чистый цинк с трудом взаимодействует с кислотами из-за перенапряжения водорода на поверхности цинка.

При добавлении к реакционной смеси соли меди происходит реакция

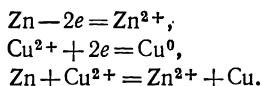


и выделяющийся металл оседает на поверхности цинка. После этого цинк свободно может отдавать ионы металла в раствор. Избыточный заряд, возникающий при этом, передается ионам водорода, которые разряжаются не на цинковой поверхности (эффект перенапряжения), а на выделившейся меди, где не наблюдается эффекта перенапряжения. Поэтому водород выделяется намного интенсивнее.

355. Количество кислорода, соединившееся с металлом, можно определить по разности $1,987 - 1,587 = 0,4$ г; отсюда, поскольку вещества реагируют в эквивалентных количествах, эквивалент первого металла равен

$$\mathfrak{E}_1 = \frac{0,6 \cdot 8}{0,4} = 12.$$

Вытеснение одних металлов из растворов и их солей другими металлами определяется рядом напряжений металлов. Например, гранула цинка, опущенная в раствор соли меди, вытесняет медь, причем цинк переходит в раствор



Примерная атомная масса металла равна $12 + 12 = 24$. Порядковый номер (атомный номер) определяется числом протонов и равен 12. Валентность металла (степень его окисления) равна 2, так как электроны распределены по электронным слоям следующим образом: $K^2L^8M^2$.

356. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. Эквивалент меди $\mathfrak{E} = A/2 = 63,54 : 2 = 31,77$, и из соотношения $\mathfrak{E}_x : \mathfrak{E}_{\text{Cu}} = m_1 : m_2$, т. е. $\mathfrak{E}_x : 31,77 = 0,5741 : 0,4766$; $\mathfrak{E}_x = 38,27$.

При сгорании металла в хлоре образуется хлорид MCl_n

$$M = 29D_B = 29 \cdot 7,63 = 221,27,$$

но, с другой стороны,

$$\begin{aligned} M &= A_M + nA_{\text{Cl}} = \mathfrak{E} \cdot n + n \cdot \mathfrak{E}_{\text{Cl}} = n(\mathfrak{E} + 35,5) = \\ &= n(38,27 + 35,5) = 73,77n = 221,7. \end{aligned}$$

Отсюда $n = 3$, $A = 38,27 \cdot 3 = 114,81$.

Полученная величина соответствует атомной массе индия In, а формула хлорида InCl_3 .

357. Через последовательно соединенные электролизеры прошло одинаковое количество тока и было получено одинаковое количество грамм-эквивалентов металлов. Эквивалентная масса меди $\mathfrak{E}_{\text{Cu}} = A_{\text{Cu}}/2 = 63,54 : 2 = 31,77$.

Из соотношения $\mathfrak{E}_x : \mathfrak{E}_{\text{Cu}} = \mathfrak{E}_x : 31,77 = 12,751 : 10,59$

$$\mathfrak{E}_x = 38,253.$$

Грамм-эквивалент хлора равен $A_{\text{Cl}}=35,46$, и на 1 г металла в первом хлориде приходится

$$\frac{35,46}{38,253}=0,927 \text{ г хлора.}$$

Во втором хлориде на 1 г металла приходится

$$\frac{38,19}{100-38,19}=\frac{38,19}{61,81}=0,618 \text{ г хлора.}$$

В третьем хлориде на 1 г того же металла приходится

$$\frac{0,8197}{1,0730-0,8197}=\frac{0,8197}{0,2533}=0,309 \text{ г хлора.}$$

Таким образом, в трех разных хлоридах на одно и то же количество металла приходится разное количество хлора

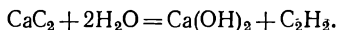
$$0,927:0,618:0,309=3:2:1.$$

Формулы соответствующих хлоридов: MCl_3 ; MCl_2 ; MCl . Максимальная валентность (степень окисления) металла в хлоридах равна 3, и атомная масса элемента.

$$A=38,253 \cdot 3=114,759$$

по величине соответствует индию, который расположен в III группе и имеет атомный номер 49.

358. Для определения кристаллизационной воды используется реакция с карбидом кальция



Содержание кристаллизационной воды в образце

$$\frac{0,378}{22,4} \cdot 2 \cdot 18 = 0,607 \text{ г или } \frac{0,607}{1,680} \cdot 100 = 36,13\%.$$

На долю кислорода, не входящего в состав кристаллизационной воды, приходится

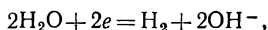
$$100 - (18,55 + 25,80 + 36,13) = 19,52\%.$$

Мольные соотношения $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z \cdot k\text{H}_2\text{O}$,

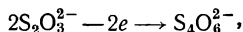
$$x:y:z:k = \frac{18,55}{23,0} : \frac{25,80}{32,1} : \frac{19,52}{16,0} : \frac{36,13}{18,0} = 2:2:3:5.$$

Формула соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($M=248$ совпадает с приведенной в условии задачи)— это пентагидрат тиосульфата натрия.

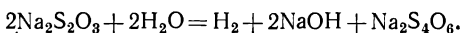
[Тиосульфат-анион, содержащий один из атомов серы в степени окисления —2, легко окисляется под действием такого окислителя, как иод. Можно предположить, что в водном растворе тиосульфата натрия на катоде при электролизе будет происходить восстановление ионов водорода



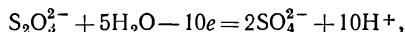
а на аноде будет идти окисление тиосульфат-анионов. При небольшой мощности тока они, вероятно, будут окисляться, как и в случае иода, до дитионат-анионов



и суммарно процесс будет идти по уравнению



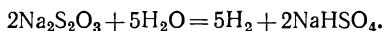
При большей мощности тока, как и в случае действия такого окислителя, как хлор, возможно окисление до сульфат-анионов



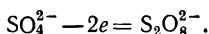
и суммарно процесс будет происходить по уравнению



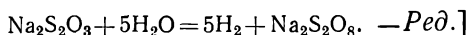
или, точнее,



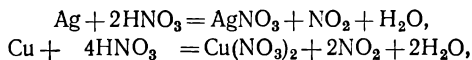
Кроме того, известно, что сульфат-анионы могут окисляться при большой плотности тока до персульфат-анионов



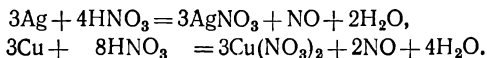
Поэтому не исключено протекание процесса по уравнению



359. Растворение сплава в азотной кислоте

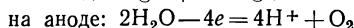
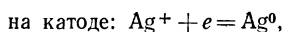


(кислота кон-
центрирован-
ная)

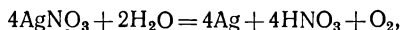


(кислота раз-
бавленная)

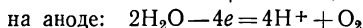
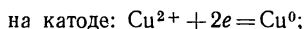
При электролизе в соответствии с положением металлов в ряду напряжений сначала будет выделяться серебро



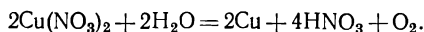
или в молекулярной форме



а затем из раствора будет осаждаться медь



или в молекулярной форме



Если в сплаве содержалось x г-экв меди ($\Theta = 31,77$) и y г-экв серебра ($\Theta = 107,87$), то масса сплава

$$31,77x + 107,87y = 0,3725. \quad (1)$$

В ходе электролиза в медном кулонометре подверглось разложению $(x+y)$ г-экв, убыль массы воды пропорциональна количеству выделившейся в кулонометре меди, отсюда

$$x + y = \frac{0,2313}{31,77} = 0,0072804. \quad (2)$$

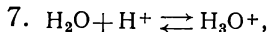
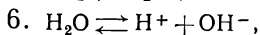
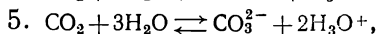
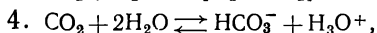
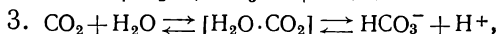
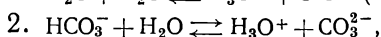
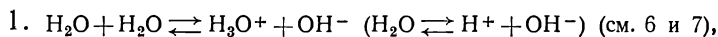
Решая систему алгебраических уравнений (1) и (2), получаем

$$x = 0,005425 \text{ г-экв, или } 5,425 \cdot 10^{-3} \cdot 31,77 = 0,1723 \text{ г, Cu,}$$

$$y = 0,001855 \text{ г-экв, или } 1,855 \cdot 10^{-3} \cdot 107,87 = 2,0009 \text{ г, Ag,}$$

что соответствует содержанию в сплаве 46,3% меди и серебра— 53,7%.

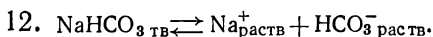
360. Кислотно-основные равновесия (по теории кислот и оснований по Бренстеду) в растворе гидрокарбоната натрия можно описать следующими уравнениями:



8. $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$,
 9. $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}^-$,
 10. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
 11. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$
- } гидролиз

Из 11 формально записанных уравнений только четыре можно рассматривать как независимые, характеризующиеся собственными константами равновесия. К ним относятся реакции (2) и (4) — кислотность растворов двуокиси углерода в воде, а также (1) и (7) — диссоциация воды и основность воды, причем реакция (7) протекает количественно и практически необратима (протон как отдельная частица может существовать сколь-нибудь длительное время только в газовой фазе. — *Ред.*).

В насыщенном растворе при наличии твердой фазы будет еще одно дополнительное равновесие



361. Исходя из несколько упрощенного выражения $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, можно вычислить концентрацию ионов водорода, соответствующую приведенным значениям pH :

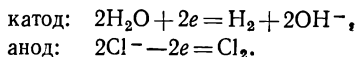
$$\begin{array}{ll} \text{при } \text{pH} = 2 & [\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/л.} \\ \text{при } \text{pH} = 4 & [\text{H}^+] = 0,0001 \text{ моль/л.} \end{array}$$

При таких величинах концентрации ионов водорода можно пренебречь концентрацией водородных ионов, образующихся при самодиссоциации воды ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л).

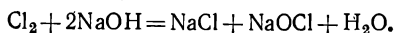
Если обозначить необходимый для изменения pH объем 0,01 н. раствора NaOH через V (дм³), то

$$\frac{0,01 \cdot 0,400 - 0,01 \cdot V}{0,400 + V} = 0,0001, \quad \text{откуда } V = 0,392 \text{ дм}^3.$$

362. Молекулярная масса газа, выделившегося на катоде, $M = \frac{0,0217 \cdot 22 \cdot 400}{240} = 2,02$, т. е. на катоде выделился водород;



Между щелочью, образующейся в растворе, и выделяющимся хлором происходит реакция



Из приведенных уравнений реакций следует, что из 1 моля воды и 1 моля NaCl образуется 1 моль H_2 и 1 моль NaOCl, поэтому количественные соотношения между веществами пропорциональны:

$$2,02 \text{ г } H_2 \text{—} 74,44 \text{ г NaOCl} \text{—} 58,44 \text{ г NaCl} \text{—} 18,0 \text{ г } H_2O,$$

$$0,0217 \text{ г } H_2 \text{—} x \text{ г NaOCl} \text{—} y \text{ г NaCl} \text{—} z \text{ г } H_2O,$$

$$x=0,7997 \text{ г NaOCl}; y=0,6278 \text{ г}; z=0,1936.$$

Масса веществ в растворе после окончания электролиза

$$m_{H_2O}=180,0000-0,1936=179,8064 \text{ г},$$

$$m_{NaCl}=20,0000-0,6278=19,3722 \text{ г},$$

$$m_{NaOCl}=0,7997 \text{ г}.$$

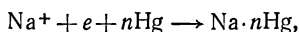
Общая масса раствора $179,8064+19,3722+0,7997=$
 $=199,9783 \text{ г}$, и процентное содержание

$$\text{NaCl: } \frac{19,3722 \cdot 100}{199,9783} = 9,69\%,$$

$$\text{NaOCl: } \frac{0,6997 \cdot 100}{199,9783} = 0,40\%,$$

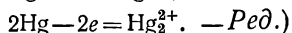
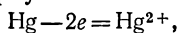
$$H_2O: \frac{179,8064 \cdot 100}{199,9783} = 89,91\%.$$

В ходе электролиза раствор благодаря присутствию в нем индикатора фенолфталеина сначала начал приобретать у катода розовую окраску вследствие увеличения около него концентрации ионов OH^- , у анода раствор оставался неокрашенным. При замене платинового катода на ртутный происходит восстановление ионов натрия и образование амальгамы натрия

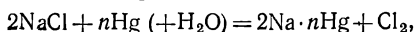


на аноде характер электродного процесса не изменится.

(Нельзя исключить, что ртутный анод в отличие от угольного или платинового будет принадлежать к электрохимически окисляющимся, т. е. растворимым анодам, так как даже платиновые аноды разрушаются при электролизе растворов хлоридов. Тогда на ртутном аноде возможны процессы окисления ртути



Если пренебречь возможным изменением характера процессов на аноде, то электролиз раствора хлорида натрия будет происходить по уравнению



и изменение состава раствора будет соответствовать просто удалению эквивалентного (по пропущенному току) количества NaCl из раствора, вода при этом в реакции окисления — восстановления участия не принимает. При тех же условиях из раствора удалится 2 г NaCl, т. е. 1,2556 г, и в растворе останется $20 - 1,2556 = 18,7444$ г NaCl и 180,0000 г H₂O. Следовательно, масса раствора станет $18,7444 + 180,0000 = 198,7444$ г, и процентное содержание в нем NaCl

$$\frac{18,7444 \cdot 100}{198,7444} = 9,43\%.$$

363. При смешении растворов происходит реакция

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}.$$

Если при расчете pH пренебречь концентрацией ионов H₃O⁺ и OH⁻, возникающих при автопротолизе (самодиссоциации) воды, и концентрацией ацетат-ионов, образовавшихся в результате диссоциации не полностью прореагировавшей уксусной кислоты, то после частичной нейтрализации концентрации реагентов равны:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,005}{0,100 + 0,050} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Известно, что

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

Если обозначить $pK = -\lg [K]$, то

$$pH = pK - \frac{\lg [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

Для исходного раствора кислоты, подставив в (1) значения

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ и } [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

получаем

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кислоты}} \quad (3)$$

При подстановке в выражения (2) и (3) численных значений, полученных ранее, и величины $pK = -1,78 \cdot 10^{-5} = 4,75$, находим

$$pH_{\text{раствора}} = 4,75, \quad pH_{\text{кислоты}} = 2,87.$$

Следовательно, ΔpH в процессе частичной нейтрализации равно разности pH растворов кислоты до и после частичной нейтрализации, т. е. $4,75 - 2,87 = 1,88$.

Если раствор кислоты предварительно разбавить в 10 раз, то $c_{\text{кислоты}} = 0,01$ моль/л, и по (3)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \lg \cdot (10^{-2}) = 3,37.$$

Изменение pH в этом случае будет $\Delta \text{pH} = 3,37 - 2,87 = 0,5$. Изменения pH после десятикратного разбавления, полученного при частичной нейтрализации раствора, не произойдет, так как pH полученного раствора зависит не от абсолютной величины концентраций, а от соотношения концентраций $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, которое при разбавлении не изменится.

364. Если пренебречь концентрацией ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$, возникающих за счет самодиссоциации воды, то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,84;$$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

365. Если пренебречь концентрацией ионов водорода, образующихся при автопротолизе (диссоциации) воды, и считать, что степень диссоциации кислоты значительно меньше 1, то

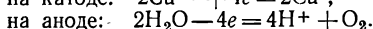
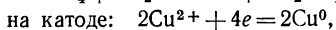
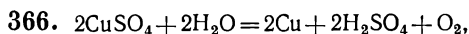
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{и} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 \text{ кислоты},$$

тогда

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK} + \lg [c_0 \text{ кислоты}]),$$

и при подстановке численных значений из условий задачи

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 + 1) = 2,88.$$



Масса выделившейся при электролизе меди может быть вычислена по закону Фарадея:

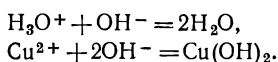
$$m = k \cdot I \cdot t = \frac{M}{zF} \cdot I \cdot t.$$

При $M = 63,54$, $z = 2$, $F = 96\,500$, $I = 0,100$ А и $t = 900$ с $m_{\text{Cu}} = 0,0296$ г. Масса катода после электролиза $2,000 +$

$+0,0296=2,0296$ г, масса анода в процессе электролиза не изменяется и равна 2,000 г.

По формуле $V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2$, где $V_1=10,0$ мл, $n_1=2$ г-экв/л (концентрация исходного раствора 1 М или 2 н.) и $n_2=0,1$ г-экв/л, следует, что для осаждения ионов меди из 10 мл исходного раствора требуется взять 200 мл 0,1 н. раствора NaOH.

В процессе электролиза ионы меди, разряжающиеся на катоде, заменяются эквивалентным им количеством ионов водорода, образующихся на аноде, поэтому щелочь будет расходоваться в том же количестве, но на две реакции



Учитывая, что после электролиза раствор разбавлен в 2 раза, следует, что на реакцию с 10 мл полученного после электролиза раствора потребуется 100 мл 0,1 н. раствора NaOH.

Количество образовавшегося кислорода в молях также можно вычислить по закону Фарадея:

$$n = \frac{I \cdot t}{2F} = \frac{0,1 \cdot 900}{4 \cdot 96500} = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ моля.}$$

Объем кислорода при указанных условиях можно вычислить по формуле ($p=800 : 760=1,053$ атм, $T=298$ К)

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2,33 \cdot 10^{-4} \cdot 0,82 \cdot 298}{1,053} = 5,407 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 5,41 \text{ мл},$$

или же, вычислив мольный объем при 800 мм рт. ст.

$$V_1 = \frac{V_0 p_0 T_1}{p_1 \cdot T_0} = \frac{22,4 \cdot 760 \cdot 298}{800 \cdot 273} = 23,2 \text{ л/моль},$$

найти объем полученного кислорода: $2,33 \cdot 10^{-4} \cdot 23,2 = 5,41 \times 10^{-3} \text{ л} = 5,41 \text{ мл}.$

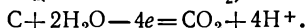
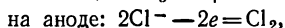
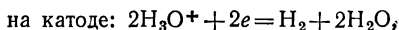
367. Сила тока, проходящего через электролизеры,

$$I = 650 \text{ А/м}^2 \cdot 1,54 \text{ м}^2 = 1000 \text{ А.}$$

За одни сутки ($8,64 \cdot 10^4$ с) через электролизеры проходит ток

$$q = 1000 \cdot 8,64 \cdot 10^4 = 8,64 \cdot 10^7 \text{ Кл.}$$

В процессе электролиза происходят реакции



Для выделения 1 моля CO_2 требуется вдвое больший заряд, чем для выделения Cl_2 .

100 молей газов, выделившихся на аноде (объемные соотношения между газами соответствуют мольным), содержат 99,6 моля Cl_2 и 0,4 моля CO_2 , для выделения которых необходимо

$$q_1 = (2 \cdot 99,6 + 4 \cdot 0,4) = 200,8 \text{ F} = 200,8 \cdot 96500 = 1,94 \cdot 10^7 \text{ Кл.}$$

Выход хлора по току при этом равен

$$\frac{2 \cdot 99,6 \text{ F}}{200,8 \text{ F}} = 0,992, \text{ или } 99,2\%.$$

В 36 электролитических ячейках будет получено

$$n = \frac{8,64 \cdot 10^7 \cdot 0,992 \cdot 36}{2 \cdot 96,5 \cdot 10^3} = 1,59 \cdot 10^4 \text{ моля } \text{Cl}_2,$$

т. е. $1,59 \cdot 10^4 \cdot 70,9 \text{ г/моль} = 113 \cdot 10^4 \text{ г} = 1,13 \text{ т}$ хлора.

Мощность постоянного тока, питающего электролизер,

$$P_1 = 1000 \text{ А} \cdot 83 \text{ В} = 83,0 \text{ кВт},$$

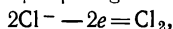
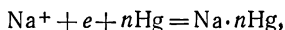
и мощность тока, питающего выпрямитель,

$$P_2 = 83:0,92 = 90 \text{ кВт.}$$

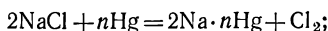
Для производства 1 т хлора в описанных условиях требуется

$$U = \frac{90 \text{ кВт} \cdot 24 \text{ ч}}{1,13 \text{ т}} = 1910 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \text{ электроэнергии.}$$

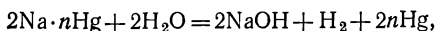
368. а. В электролизере R_1 происходят процессы



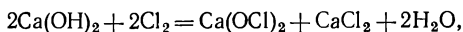
получается амальгама натрия и хлор



R_2 — гидrolитическая ванна, в которой происходит разложение амальгамы натрия водой



R_3 — упаривательные аппараты, в которых по возможности полностью удаляется вода и где получается расплавленная щелочь. В реакторе R_4 осуществляется реакция

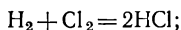


в результате которой в кристаллическом виде выделяется высокопроцентная хлорная известь, имеющая (по данным разных авторов) состав $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \times \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$.

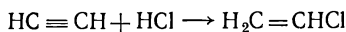
В фильтр-прессах R_5 производится отделение осадка хлорной извести от щелоков, содержащих главным образом CaCl_2 .

R_6 — сушильные камеры,

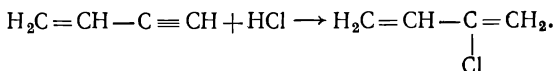
R_7 — горелки для синтеза хлористого водорода:



R_8 — поглотительные башни, где производят улавливание хлористого водорода и получают техническую соляную кислоту. R_9 — аппараты, в которых получают винилхлорид



или хлоропрен

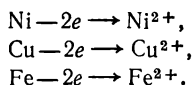


б. По трубопроводам 1—20 транспортируются следующие соединения: 1 — водный раствор хлорида натрия, 2 — вода, 3 — ртуть, 4 — амальгама натрия, 5 — водный раствор едкого натра, 6 — концентрированная щелочь или расплавленный едкий натр, 7 — водород, 8 — разбавленный раствор хлорида натрия для очистки от Cl_2 и HOCl и концентрирования, 9 — газообразный хлор, 10 — известковое молоко, 11 — осуществляется выброс газов в атмосферу, 12 — суспензия $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на фильтрацию, 13 — сырая хлорная известь $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$, 14 — щелоки-фильтраты, содержащие в основном CaCl_2 , 15 — газообразный хлористый водород, 16 — производится нейтрализация газов (H_2 , Cl_2 , CO_2 и др.), 17 — вода, 18 — техническая соляная кислота, 19 — ацетилен (или винилацетилен), 20 — винилхлорид (или хлоропрен).

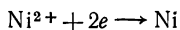
в. В резервуарах и контейнерах А—F находятся следующие виды готовой продукции: А — концентрированные растворы едкого натра или расплавленная щелочь, В —

газообразный хлор, *C* — высокопроцентная хлорная известь (около 70% активного хлора), *D* — электролитический водород, *E* — техническая соляная кислота, *F* — винилхлорид (или хлоропрен).

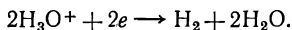
369. Процессы анодного растворения (окисления) сырого никеля:



На аноде в небольшой степени происходит выделение кислорода, на катоде происходит восстановление ионов никеля (II)

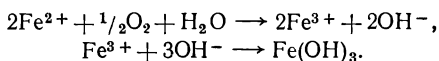


и побочно идет выделение водорода

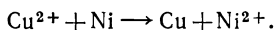


Анодный раствор содержит ионы Ni^{2+} , Fe^{2+} и Cu^{2+} . Медь расположена в ряду напряжений значительно левее, чем железо и никель, а никель и железо находятся рядом, поэтому в процессе электролиза все эти ионы разряжаются на катоде (медь практически количественно), загрязняя металлический никель.

Продувание воздуха через слабощелочной раствор вызывает окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} и осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$



После отделения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ путем фильтрования производят осаждение меди, добавляя с этой целью порошкообразный никель



1000 г сплава, из которого состоит анод, содержат 950 г, или $950 : 29,35 = 32,4$ г-экв, никеля ($A=58,7$, $\Delta=29,35$); 25 г, или 0,89 г-экв, железа ($A=55,8$, $\Delta=27,9$) и 25 г, или 0,78 г-экв, меди ($A=63,5$; $\Delta=31,75$). Всего в 1000 г сплава содержится 34,1 г-экв металлов.

За 1 мин (60 с) при силе тока 2 кА в раствор переходит

$$n = \frac{2500 \cdot 60}{96500} = 1,55 \text{ г-экв металлов,}$$

или 45,4 г материала анода, из них

$$m_1 = \frac{45,4 \cdot 25}{1000} = 1,13 \text{ г ионов } \text{Fe}^{2+}.$$

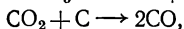
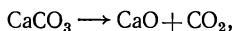
Чтобы концентрация железа не превышала 1 г/дм³, все вносимое в раствор за 1 мин железо должно выводиться из электролизера, т. е. скорость циркуляции раствора должна составлять 1,13 дм³/мин.

При 98%-катодном выходе суточное производство никеля в описанном электролизере равно

$$m_2 = 0,98 \cdot \frac{2500 \cdot 3600 \cdot 24}{96\,500} \cdot \frac{58,7}{2} \cdot 10^{-3} \simeq 64,4 \text{ кг Ni.}$$

370. А. При спекании происходит ряд химических реакций:

разложение известняка и образование окиси углерода

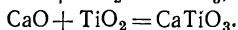
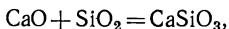


восстановление окиси железа окисью углерода

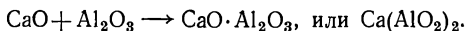


а также частичное восстановление SiO_2 и TiO_2 с образованием титана и кремния, которые растворяются в полученном сыром железе с образованием одного из побочных продуктов.

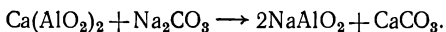
Помимо этого происходит взаимодействие окислов титана и кремния с образующейся негашеной известью



Основной реакцией является образование метаалюмината кальция

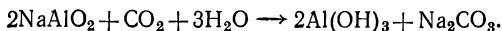


При выщелачивании шлака образуется алюминат натрия

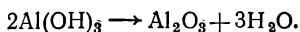


В шлаке содержится главным образом CaCO_3 , а также SiO_2 , TiO_2 , CaSiO_3 , CaTiO_3 .

При насыщении раствора двуокисью углерода образуется гидроксид алюминия

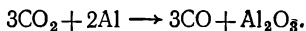


Переработка соединения X (гидроокиси алюминия) осуществляется путем обжига

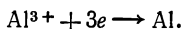


Для получения 1 т Al_2O_3 требуется $1 : (0,59 \cdot 0,85) = 1,99$ т боксита.

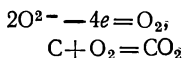
В. Окись углерода образуется в результате восстановления CO_2 металлическим алюминием, содержащимся в электролите,



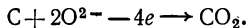
На катоде происходит восстановление алюминия



На аноде выделяется CO_2 , что можно рассматривать как результат двухстадийного процесса: окисление оксид-ионов с образованием кислорода и одновременное окисление углерода анода



или как результат непосредственного анодного окисления материала анода



Согласно условию задачи, никаких других процессов на электродах не происходит, и суммарное уравнение электрохимического процесса может быть записано следующим образом:



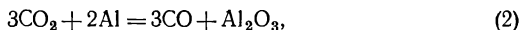
Формально при диссоциации 1 моль Al_2O_3 дает 2 моля ионов Al^{3+} и 3 моля ионов O^{2-} , поэтому для разрядки образующихся ионов требуется $12F$ ($12 \cdot 96\,500$) Кл.

Криолит образует с окисью алюминия эвтектическую смесь, имеющую более низкую температуру плавления, чем исходные вещества, и кроме того, увеличивает электропроводность расплава.

(В действительности роль криолита не сводится к физическому процессу растворения высокоплавкой окиси алюминия или, как часто ошибочно утверждается, «к понижению температуры плавления Al_2O_3 ». В расплаве образуются сложные анионы, содержащие одновременно кислород и фтор, например типа $\text{AlF}_4\text{O}^{3-}$, а не оксид-ионы. Из таких анионов кислород и переходит в состав образующейся

при окислении углерода двуокиси углерода, освобождая координационно менее насыщенные анионы AlF_4^- , которые вновь превращаются в более богатые кислородом анионы AlOF_4^{3-} , осуществляющие перенос зарядов и кислорода.—*Ред.*)

Как говорится в условии задачи, CO образуется в результате вторичного процесса. Если количество молей алюминия, которые участвуют во вторичной реакции



обозначить через x , то количество CO_2 , образующегося из 3 молей углерода [по уравнению (1)], сократится в результате реакции (2) на x г-экв. При этом из 3 молей C получится $(4-x)$ молей Al , а по условию задачи на производство 1 т алюминия расходуется 400 кг углерода. Отсюда

$$\frac{3 \cdot 12}{(4-x) \cdot 27} = \frac{400}{1000}, \quad x = 0,667 \text{ моля Al.}$$

Согласно уравнению реакции, в газовой смеси на $(3-1,5x)$ молей CO_2 приходится $1,5x$ молей CO . Тогда процентное содержание CO_2 по объему (мольные отношения для газов пропорциональны объемным) в образующихся газах

$$z = \frac{(3-1,5x) \cdot 100}{(3-1,5x) + 1,5x} = (1-0,5x) \cdot 100\% \text{ CO}_2, \quad (3)$$

при $x=0,667$ равно $(1-0,667 \cdot 0,5) 100 = 66,7\% \text{ CO}_2$.

Вторичная реакция CO_2 с алюминием снижает общий выход алюминия по току, вычисленный на основании закона Фарадея.

При затрате 12 F Кл электричества при 100%-выходе должно выделиться 12 г-экв, или 4 моля, Al . Реально получается $(4-x)$ молей Al , следовательно, выход по току составляет

$$W = \frac{4-x}{4} 100 = 1-25x. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) получаем

$$W = 50 + \frac{z}{2},$$

где z — процентное содержание CO_2 в газовой смеси, равное 66,7%. Следовательно,

$$W = 50 + \frac{66,7}{2} = 83,3\%.$$

Суточное производство алюминия вычисляем по закону Фарадея, учитывая выход по току

$$m_3 = \frac{27}{3 \cdot 96\,500} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 100 \cdot 10^3 \cdot 0,833 = 671 \cdot 10^3 \text{ г} = 671 \text{ кг Al}.$$

Правильность выведенной формулы $W=50+z/2$ мы можем проверить следующим образом. Согласно закону Фарадея, должно быть получено 805,8 кг Al, тогда выход составляет $(671 : 805,8) \cdot 100 = 83\%$, что хорошо согласуется с найденным выше значением 83,3%.

При содержании CO_2 в отходящих газах, равном 80%, выход по току $W=50+80 : 2=90\%$.

В первой части решения мы установили, что для получения 1 т Al_2O_3 требуется 1,99 т боксита. Теперь найдем, какое количество Al_2O_3 потребуется для получения 1 т Al:

$$k = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2A_{\text{Al}}} = \frac{102}{54} = 1,89 \text{ т Al}_2\text{O}_3.$$

Следовательно, для производства 1 т алюминия необходимо затратить

$$m_4 = 1,99 \cdot 1,88 = 3,76 \text{ т боксита}.$$

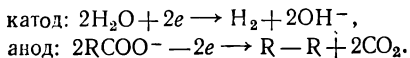
371. В газе, выделяющемся на аноде, содержится двуокись углерода, которая поглощается растворами $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и NaOH . Кроме этого в нем содержится углеводород, при сгорании которого образуются вода и двуокись углерода, они и вызывают помутнение баритовой воды. На катоде выделяется водород.

Молекулярная масса углеводорода, полученного при анодном окислении анионов соли карбоновой кислоты, равна

$$M = 29 \cdot 1,037 = 30,07 \approx 30.$$

Известно, что содержание углерода в моле углеводорода составляет 80%, т. е. $M_{\text{C}} = 30 \cdot 0,8 = 24$. Следовательно, в состав молекулы углеводорода входит 2 атома углерода и $30 - 24 = 6$ атомов водорода; его формула C_2H_6 — это этан.

Объемы газов, собранных после очистки на катоде и аноде, одинаковы; на каждый моль атомов водорода окисляется 1 моль анионов кислоты RCOO^- :



Анион кислоты содержит радикал CH_3 ; таким образом, для электролиза был взят ацетат натрия CH_3COONa , т. е. соль уксусной кислоты.

372. Рабочая поверхность катода

$$S = \frac{\pi \cdot d \cdot l \cdot 150}{360} = 1,96 \text{ м}^2 = 196 \text{ дм}^2.$$

Сила тока, проходящего через электролизер

$$I = 10 \text{ А/дм}^2 \cdot 196 \text{ дм}^2 = 1960 \text{ А}.$$

При таком токе на катоде за 1 ч выделяется

$$m_1 = \frac{63,54}{2 \cdot 96500} \cdot 1960 \cdot 3600 = 2323 \text{ г меди}.$$

Масса 1 м² листовой меди при толщине 0,1 мм = 10⁻² см равна

$$m_2 = 10^4 \cdot 10^{-2} \cdot 8,93 = 893 \text{ г}.$$

Производительность электролизера $2323 : 893 = 2,601 \text{ м}^2$ жести в час; за это время барабан сделает

$$v = \frac{2,601}{\pi \cdot d \cdot l} = 0,552 \text{ оборота},$$

т. е. 1 оборот барабан совершает за 1 ч 49 мин.

В 1 дм³ питающего раствора на входе в электролизер содержится

$$m_3 = \frac{230 \cdot 63,54}{249,5} = 58,57 \text{ г меди}.$$

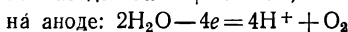
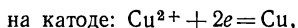
В 1 дм³ электролита на выходе из электролизера содержится

$$m_4 = \frac{230 \cdot 63,54}{249,5} = 53,48 \text{ г меди}.$$

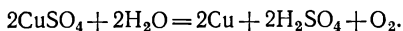
Минимальная подача питающего раствора в расчете на медь должна составлять

$$v = \frac{2323}{58,57 - 53,48} = 456,4 \text{ дм}^3/\text{ч}.$$

В соответствии с уравнениями электродных процессов



раствор обладает кислой реакцией, сульфат-анион не претерпевает никаких превращений, и суммарное уравнение процесса электролиза выглядит следующим образом:



Количеству меди, выделившемуся из 1 дм³ электролита (58,57—53,48=5,09 г), соответствует образование в растворе

$$m_5 = \frac{5,09 \cdot 98}{63,54} = 7,85 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, в 1 дм³ раствора на выходе из электролизера содержится 210 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и 7,92 г H_2SO_4 .

Для получения в электролизере 1000 м² медного листа потребуется

$$t = \frac{1000}{2,601} = 384,5 \text{ ч},$$

при этом расход электроэнергии составит

$$U = \frac{1960 \cdot 8,4}{1000} \cdot 384,5 = 6330 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

373. 120,38 г (1 моль) MgSO_4 содержат 24,32 г Mg, 82,06 г S и 64,0 O,

100 г MgSO_4 — x г Mg, y г S и z г O,

$$x = \frac{100 \cdot 24,32}{120,38} = 20,21\% \text{ Mg},$$

$$y = \frac{100 \cdot 32,06}{120,38} = 26,63\% \text{ S},$$

$$z = 100 - (20,21 + 26,63) = 53,16\% \text{ O}.$$

374. Куприт представляет собой закись меди, или оксид меди (I), Cu_2O .

143,8 г (1 моль) Cu_2O содержат 127,08 г Cu,

100 г Cu_2O — x , г Cu,

$$x = 89,44\% \text{ Cu}.$$

Халькозин — это сульфид меди (I) Cu_2S

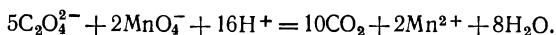
159,14 г (1 моль) Cu_2S содержат 127,08 г Cu,

100 г Cu_2S — y г Cu,

$$y = 79,85\% \text{ Cu}.$$

Куприт на 9,59% богаче медью, чем халькозин.

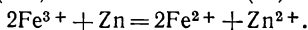
375. Для определения концентрации раствора перманганата калия использована реакция с оксалатом



В этом окислительно-восстановительном процессе эквивалент оксалата натрия $\mathcal{E}_1 = M_1/2$, а эквивалент перманганата $\mathcal{E}_2 = 1/5 M_2 = 158/5 = 31,6$. Было взято $n_1(m_1/\mathcal{E}_1)$ г-экв $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, которые прореагировали с равным количеством грамм-эквивалентов KMnO_4 , следовательно, концентрация раствора перманганата калия равна

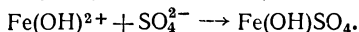
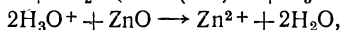
$$c_n = \frac{m_1}{\mathcal{E}_1 V_2} = \frac{246,6}{67 \cdot 9,2} = 0,4 \text{ мг-экв/мл, или } 0,4 \text{ н.}$$

При встряхивании смеси цинковой пыли и оксида цинка с раствором сульфата железа (III) происходит восстановление соли железа (III) в соль железа (II)

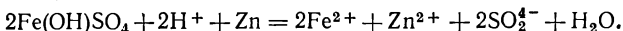
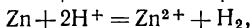
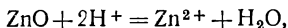


Поскольку раствор соли железа (III) был гидролизован и обладал кислой реакцией, в раствор перешла и часть оксида цинка, но этот переход не связан с окислительно-восстановительным процессом.

(При этом могут выпасть основные соли железа (III))

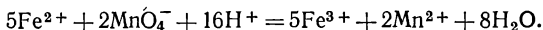


При подкислении суспензии $\text{Zn} + \text{ZnO} + \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ серной кислотой происходит дальнейшее восстановление солей железа (III) и растворение как ZnO , так и Zn



Кроме того, перманганатометрическое определение соли железа (II) ведут в кислой среде.— *Ред.*)

При титровании соли железа (II) происходит ее окисление перманганатом



Количество образовавшейся соли железа (II) эквивалентно количеству прореагировавшего цинка ($A=65$, $\mathcal{E}=32,5$)

$$V_1 \cdot c = 30,6 \cdot 0,4 = 12,24 \text{ мг-экв,}$$

а его масса

$$m_1 = 32,5 \cdot 12,24 = 397,8 \text{ мг} = 0,3978 \text{ г.}$$

Масса окиси цинка ($M=81$) $m_2=0,45-0,3978=0,0522$ г, и в ней содержится

$$m_3 = \frac{0,0522 \cdot 65}{81} = 0,0419 \text{ г Zn.}$$

Общее количество цинка (как элемента) в пробе равно

$$m_1 + m_3 = 0,3978 + 0,0419 = 0,4397 \text{ г,}$$

процентное содержание

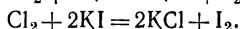
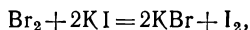
$$\text{цинка как элемента} - \frac{0,4397}{0,45} = 97,7\%,$$

$$\text{металлического цинка} - \frac{0,3978 \cdot 100}{0,45} = 88,4\%,$$

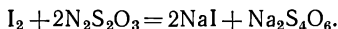
$$\text{окиси цинка} - \frac{0,0552 \cdot 100}{0,45} = 11,6\%.$$

(Задача не имеет решения, если соль железа взята в таком количестве, что не весь цинк окисляется ею и при обработке ее кислотой происходит выделение водорода. — *Ред.*)

376. При действии брома и хлора — более активных, чем иод, — происходит вытеснение иода из иодида калия:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия



В 1 г смеси содержится x г Cl_2 ($A=\mathfrak{A}=35,46$) и y г Br_2 ($A=\mathfrak{A}=79,92$), т. е.

$$x + y = 1 \text{ г.}$$

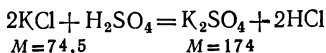
Поскольку 1 г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = M$, то 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ имеет концентрацию 0,1 н. и с ($x : 35,46$) г-экв иода, выделившегося при действии хлора, прореагирует ($x : 35,46 \times (1000 : 0,1) = 282,01$ x мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а с ($y : 79,92$) г-экв иода, выделившегося при действии брома, прореагирует ($y : 79,92 \cdot (1000 : 0,1) = 125,13$ y мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Составляем систему уравнений

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} 282,01x + 125,13y = 126,70 \\ x + y = 1 \end{array} \right. \cdot 125,13 \\ \begin{array}{r} 282,01x + 125,13y = 126,70 \\ - 125,13x + 125,13y = 125,13 \\ \hline 156,88x \qquad \qquad = 1,57 \end{array} \\ x \simeq 0,01 \text{ г } \text{Cl}_2, \quad y = 0,99 \text{ г } \text{Br}_2. \end{array}$$

Следовательно, смесь содержит 1% хлора и 99% брома. (Поскольку в 126,7 мл 0,1 н. раствора содержится $0,1267 \times 0,1 = 0,01267$ г-экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то система алгебраических уравнений может быть составлена и другим образом)

$$\begin{cases} 35,5x + 79,92y = 1, & x = 2,82 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв, или } 0,01 \text{ г, } \text{Cl}_2, \\ x + y = 0,01267, & y = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв, или } 0,99 \text{ г, } \text{Br}_2. \end{cases} \text{ — Ред.)}$$

377. Хлорид калия при нагревании с концентрированной серной кислотой превращается в сульфат калия



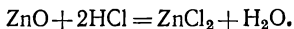
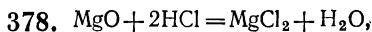
При превращении 2 молей KCl в 1 моль K_2SO_4 изменение массы образца $\Delta m_0 = 174 - 2 \cdot 74,5 = 174 - 149 = 25$ г. По условиям опыта $\Delta m_1 = 0,1623 - 0,1462 = 0,0161$ г

$$\frac{2M}{\Delta m_0} = \frac{m}{\Delta m_1}; \quad \frac{149}{25} = \frac{m}{0,0161},$$

$$m = \frac{149 \cdot 0,0161}{25} = 0,09596 \text{ г } \text{KCl},$$

т. е. в смеси содержалось

$$\frac{0,09596 \cdot 100}{0,1462} = 65,63\% \text{ KCl}.$$



В 8 мл 0,5 н. раствора NaOH содержится $0,008 \cdot 0,5 = 0,004$ г-экв NaOH . В 17 мл 1 н. соляной кислоты содержится $0,017 \cdot 1 = 0,017$ г-экв HCl , из них 0,004 г-экв HCl (избыток кислоты) нейтрализовано щелочью, а $0,017 - 0,004 = 0,013$ г-экв пошло на растворение смеси оксидов цинка и магния.

В 0,3 г смеси содержалось x г MgO и y г ZnO , т. е.

$$x + y = 0,3, \quad (1)$$

40 г MgO (1 моль) реагирует с 73 г HCl (2 моля, $M = 36,5$),
 x г MgO — a г HCl ,

$$a = \frac{73x}{40} \text{ г } \text{HCl}.$$

81 г ZnO (1 моль) реагирует с 73 г HCl (2 моля, $M = 36,5$),
 y г ZnO — b г HCl ,

$$b = \frac{73y}{81} \text{ г } \text{HCl}.$$

Следовательно, второе алгебраическое уравнение имеет вид

$$\frac{73x}{40} + \frac{73y}{81} = \frac{13 \cdot 36,5}{1000} = 0,4745. \quad (2)$$

Решаем систему уравнений (1) — (2). Из уравнения (1) $x = 0,3 - y$, тогда $(0,3 - y) \cdot 73 \cdot 81 = (0,3 - y) \cdot 73 \cdot 40$; $1773,9 - 5913 y + 2920 y = 1537,4$, $2993 y = 236,5$,

$$y = 0,078 \text{ г ZnO (26\%)},$$

$$x = 0,3 - 0,078 = 0,222 \text{ г MgO (74\%)}. \quad (2)$$

(Для решения удобнее воспользоваться системой уравнений, составленной в молях или грамм-эквивалентах.

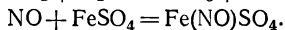
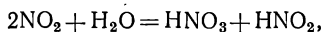
$$\text{В молях: } \begin{cases} 40x + 81y = 0,3 \\ 2x + 2y = 0,013 \end{cases} \cdot 20, \quad \begin{array}{r} -40x + 81y = 0,3 \\ -40x + 40y = 0,26 \\ \hline 41y = 0,04 \end{array}$$

$$y = 0,000976 \text{ моля, или } 0,000976 \cdot 81 = 0,079 \text{ г, ZnO.}$$

$$\text{В грамм-эквивалентах } \begin{cases} 20x + 40,5y = 0,3 \\ x + y = 0,013 \end{cases} \cdot 20, \quad \begin{array}{r} -20x + 40,5y = 0,3 \\ -20x + 20y = 0,26 \\ \hline 20,5y = 0,04 \end{array}$$

$$y = 0,0195 \text{ г-экв, или } 0,0195 \cdot 40,5 = 0,079 \text{ г, ZnO. — Ред.)}$$

379. Смесь содержит азот и оксиды азота, которые реагируют с водой и сульфатом железа (II). Такими окислами могут быть NO_2 (реагирует с водой) и NO (реагирует с солью железа (II) после удаления NO_2)



Объем газовой смеси (в пересчете на нормальные условия) составляет

$$V_0 = \frac{p_1 V_1 \cdot 273}{p_0 T} = \frac{2,99 \cdot 748 \cdot 273}{760 \cdot 294} = 2,74 \text{ см}^3.$$

В ней содержится $2,74 - 2,02 = 0,72 \text{ см}^3 \text{ NO}_2$; $2,02 - 0,25 = 1,77 \text{ см}^3 \text{ NO}$ и $0,25 \text{ см}^3 \text{ N}_2$.

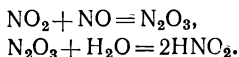
Тогда процентное (по объему) содержание газов составляет

$$\text{NO}_2: \frac{0,72 \cdot 100}{2,74} = 26,3\%,$$

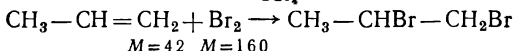
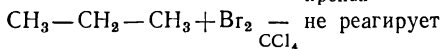
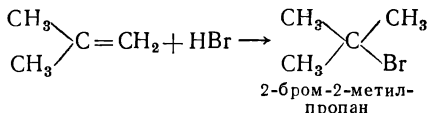
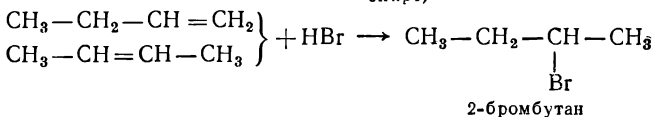
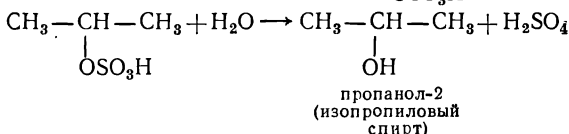
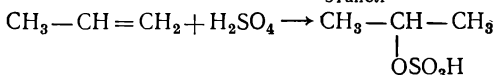
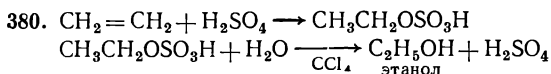
$$\text{NO: } \frac{1,77 \cdot 100}{2,74} = 64,6\%,$$

$$\text{N}_2: \frac{0,25 \cdot 100}{2,74} = 9,1\%.$$

(Если поглощение газов производится при охлаждении до температуры, близкой к 0°C, то справедливо и другое решение:



Тогда первичное изменение объема $2,74 - 2,02 = 0,72 \text{ см}^3$ соответствует содержанию в смеси $0,36 \text{ см}^3 \text{ NO}_2$ и $0,36 \text{ см}^3 \text{ NO}$, т. е. общее количество NO равно $0,36 + 1,77 = 2,13 \text{ см}^3 (77,7\%)$, а содержание NO_2 составляет $0,36 \text{ см}^3 (13,2\%)$.— *Ред.*)



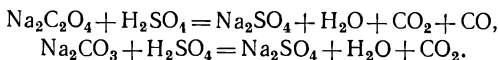
В 100 мл раствора брома содержится $160 \cdot 0,1 = 16 \text{ г Br}_2$.
42 г (1 моль) пропена реагирует с 160 г (1 моль) Br_2 ,
 $x \text{ г пропена} - 16 \text{ г Br}_2$,
 $x = 4,2 \text{ г}$.

Процентное (по массе) содержание пропена

$$\frac{4,2 \cdot 100}{20} = 21\%.$$

381. Оксалат натрия ($M=134$) при действии концентрированной серной кислоты выделяет смесь CO ($M=28$) и

CO_2 ($M=44$). Карбонат натрия ($M=106$) выделяет только CO_2



В смеси содержится x молей оксалата натрия и y молей карбоната натрия. При реакции с кислотой выделяется $x+y$ молей CO_2 и x молей CO .

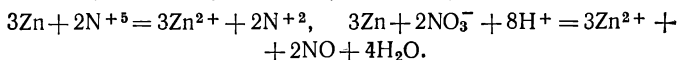
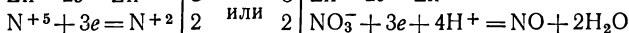
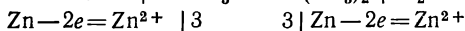
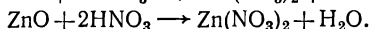
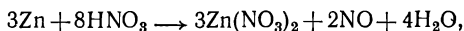
$$\begin{cases} (44+28)x + 44y = 3,32, \\ 134x + 106y = 6,42. \end{cases} \quad \begin{cases} 72x + 44y = 3,32, \\ 134x + 106y = 6,42. \end{cases}$$

Решаем эту систему уравнений: $44y = 3,32 - 72x$, $y = (0,83 - 18x) : 11$; $134x + 106(0,83 - 18x) : 11 = 6,42$, $434x = 17,36$,

$x = 0,04$ моля $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Процентное (по массе) содержание оксалата натрия в смеси составляет

$$\frac{134 \cdot 0,04 \cdot 100}{6,42} = 83,5\%.$$

382. При растворении смеси в азотной кислоте происходит реакция



130 г (2 моля) Zn ($A=65$) выделяют $3 \cdot 22400$ мл (3 моля) NO ,

x г Zn — 70 мл NO ,

$$x = \frac{70 \cdot 130}{3 \cdot 22400} = 0,305 \text{ г Zn}.$$

Процентное (по массе) содержание цинка:

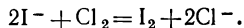
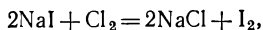
в 1,9 г смеси содержится 0,305 г Zn ,

в 1,9 г смеси — y г Zn ,

$$y = 16,05\% \text{ Zn}.$$

Итак, в смеси содержится 16,05% Zn и 83,95% ZnO .

383.



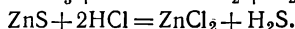
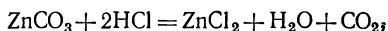
1 моль хлора выделяет 1 моль иода. Если количество иодида натрия ($M=150$) в смеси обозначить через x г, то количество

хлорида натрия ($M=58,5$) составит $(1,8-x)$ г. Тогда

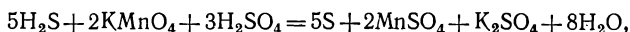
$$1,8-x+\frac{58,5x}{150}=1,288,$$

откуда $x=0,84$ г NaI. Следовательно, образец содержал $(1,288 : 1,8) \cdot 100=46,67\%$ NaI и $53,33\%$ NaCl.

384. При действии соляной кислоты в реакцию вступают карбонат и сульфид цинка, содержащиеся в руде



Количество сульфида цинка можно вычислить по количеству перманганата калия, вступившего в окислительно-восстановительную реакцию

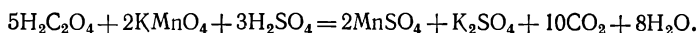


1000 мл 2 н. раствора KMnO_4 содержит 2 г-экв KMnO_4 ,

75 мл 2 н. раствора KMnO_4 — x г-экв KMnO_4 ,

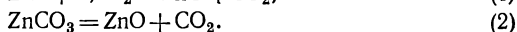
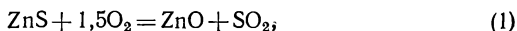
$x=0,15$ г-экв KMnO_4 .

Избыток перманганата калия оттитрован щавелевой кислотой



В 50 мл 0,5 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится $0,5 \cdot 0,05 = 0,025$ моля, или 0,05 г-экв, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\mathcal{E}=M/2$). В реакцию с сероводородом вступило $0,15 - 0,05 = 0,1$ г-экв KMnO_4 , что соответствует 0,1 г-экв, или 0,05 моля, ZnS ($\mathcal{E}=M/2$). В образце массой 20 г содержалось $2 \cdot 0,05 = 0,1$ моля, или $0,1 \times 97,4 = 9,74$ г, ZnS .

При прокаливании руды в открытом тигле происходит окисление ZnS и разложение ZnCO_3



По уравнению реакции (1) 9,74 г ZnS дают 8,14 г ZnO , т. е. вследствие окисления ZnS масса образца уменьшится на $9,74 - 8,14 = 1,6$ г. Однако общая убыль массы составляет 3,36 г; дополнительная потеря массы обусловлена разложением карбоната по уравнению (2), при этом выделилось $2,36 - 1,6 = 1,76$ г CO_2 .

125,4 г ZnCO_3 выделяет 44 г CO_2 ,

y г ZnCO_3 — 1,76 г CO_2 ,

$y=5,02$ г ZnCO_3 .

Итак, в 20 г руды содержалось 9,74 г ZnS , 5,02 г ZnCO_3 и $20 - (9,74 + 5,02) = 5,24$ г SiO_2 .

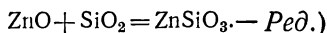
Процентное содержание компонентов в руде:

$$\text{ZnS: } \frac{9,74 \cdot 100}{20} = 48,7\%,$$

$$\text{ZnCO}_3: \frac{5,02 \cdot 100}{20} = 25,1\%,$$

$$\text{SiO}_2: \frac{5,24 \cdot 100}{20} = 26,2\%.$$

(При обжиге смеси, вероятно, будет также происходить образование силиката цинка



385. Исследуемый образец содержит x молей CaCO_3 ($M=100$) и y молей MgCO_3 ($M=84,3$).



При сильном нагревании карбонаты разлагаются, выделяя двуокись углерода, которая при нормальных условиях занимает объем

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{750 \cdot 1,29 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 1,199 \text{ л},$$

что составляет $1,199 : 22,4 = 0,0535$ моля.

Составим систему алгебраических уравнений

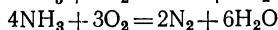
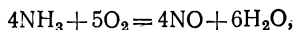
$$\begin{cases} x+y=0,0535 \\ 100x+84,3y=5 \end{cases} \quad \begin{array}{r} \cdot 84,3 \\ \hline 84,3x + 84,3y = 4,51 \\ 100x + 84,3y = 5 \\ \hline 15,7x = 0,49 \end{array}$$

откуда $x=0,0312$ моля, или $0,0312 \cdot 100 = 3,12$ г, CaCO_3 и $y=0,0233$ моля, или $0,0233 \cdot 84,3 = 1,88$ г, MgCO_3 . Таким образом, в смеси содержалось

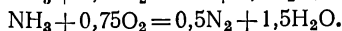
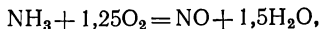
$$\frac{3,12 \cdot 100}{5} = 62,4\% \text{CaCO}_3,$$

$$\frac{1,88 \cdot 100}{5} = 37,6\% \text{MgCO}_3.$$

386. В контактном аппарате происходят реакции



или



Если принять, что 11,76% NH_3 (по объему) в исходной смеси соответствуют 1 молю, то мольные количества других газов в исходной смеси составят: $(17,65 : 11,76) = 1,5$ моля O_2 и $(70,59 : 11,76) = 6$ молей N_2 . По условию задачи NH_3 на 95% окисляется до NO и на 5% — до N_2 , поэтому после пропускания смеси через контактный аппарат в газовой смеси будет содержаться $1 \cdot 0,95 = 0,95$ моля NO ; $0,5 \cdot 0,05 = 0,025$ моля N_2 , к которым добавятся 6 молей N_2 воздуха, т. е. всего 6,025 моля N_2 ; $1,5 \cdot 0,95 + 1,5 \cdot 0,05 = 1,5$ моля H_2O (пар) и $1,5 - (1,25 \cdot 0,95 + 0,75 \cdot 0,05) = 0,275$ моля O_2 .

Соответственно массы этих газов равны: $0,95 \cdot 30 = 28,5$ г NO ($M=30$); $6,025 \cdot 28 = 168,7$ г N_2 ($M=28$); $1,5 \cdot 18 = 27$ г H_2O ($M=18$) и $0,275 \cdot 32 = 8,8$ г O_2 . Общая масса газовой смеси составляет 233 г.

Таким образом, процентное (по массе) содержание газов в смеси после окисления:

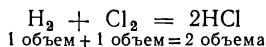
$$\text{NO: } \frac{28,5 \cdot 100}{233} = 12,23\%,$$

$$\text{N}_2: \frac{168,7 \cdot 100}{233} = 72,40\%,$$

$$\text{H}_2\text{O: } \frac{27 \cdot 100}{233} = 11,59\%,$$

$$\text{O}_2: \frac{8,8 \cdot 100}{233} = 3,78\%.$$

387. В исходной смеси на 1 объем Cl_2 приходилось x объемов H_2 , через некоторое время объем Cl_2 уменьшился на 20%, при этом оставшееся количество Cl_2 ($1 - 0,2$) составляет $100 - (10 + 30) = 60\%$ объема смеси в момент, когда бралась проба для анализа



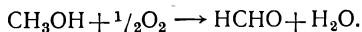
Содержание Cl_2 снизилось на 20% по сравнению с исходным, т. е. $(x - 0,2)$ Cl_2 соответствуют 10% H_2 в образовавшейся смеси, поэтому

$$\frac{1 - 0,2}{x - 0,2} = \frac{60}{10}, \text{ откуда } x = 1/3.$$

Таким образом, в исходной смеси на 1 объем H_2 приходилось 3 объема Cl_2 , следовательно, в смеси содержалось 25% H_2 и 75% Cl_2 (по объему).

(Данную задачу можно решить значительно проще, не прибегая к составлению алгебраического уравнения: в образовавшейся смеси содержится 10 объемов H_2 , 30 объемов HCl , полученных из 15 объемов H_2 и 15 объемов Cl_2 , и $100 - (10 + 30) = 60$ объемов Cl_2 . Следовательно, в исходной смеси было $10 + 15 = 25$ объемов H_2 и $60 + 15 = 75$ объемов Cl_2 . — *Ред.*)

388. Окисление метанола в формальдегид протекает по уравнению



Из уравнения реакции следует, что приготовленная стехиометрическая смесь при указанных условиях должна содержать 2 л паров метанола и 1 л кислорода. Если бы реакция проходила количественно, т. е. с выходом 100%, то объем продуктов реакции в тех же условиях увеличился бы до 4 л. Реально объем продуктов реакции и исходных непрореагировавших веществ в пересчете на начальные условия равен

$$V_1 = \frac{V_2 p_2 T_1}{p_1 T_2} = \frac{3,48 \cdot 740 \cdot 473}{800 \cdot 423} = 3,6 \text{ л.}$$

Если в соответствии с уравнением обозначить через x объем прореагировавшего кислорода, то объем кислорода, не вступившего в реакцию, будет равен $(1 - x)$, объем образовавшегося альдегида составит $2x$, объем паров воды — $2x$ и объем паров непрореагировавшего спирта $(2 - 2x) = 2(1 - x)$.

Тогда объем образовавшихся веществ в пересчете на условия, одинаковые с исходными, запишется так:

$$V_1 = 2(1 - x) + (1 - x) + 2x + 2x = 3,6 \text{ л, откуда } x = 0,6 \text{ л.}$$

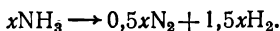
Объем паров образовавшегося альдегида $2x = 1,2$ л. Найдем процентное содержание альдегида в смеси после реакции:

$$\begin{array}{l} 3,6 \text{ л} - 100\%, \\ 1,2 \text{ л} - c_V\%, \end{array} \quad c_V = 33,3\%.$$

389. В исходной газовой смеси содержалось x объемов NH_3 , y объемов N_2 и z объемов H_2 ,

$$x + y + z = 1. \quad (1)$$

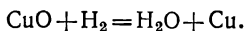
Под действием искрового электрического разряда произошло полное разложение аммиака



По окончании реакции смесь содержала $(y + \frac{1}{2}x)$ объемов N_2 и $(z + 1,5x)$ объемов H_2 , а ее объем увеличился в $\frac{5}{3}$ раза (по условию задачи)

$$y + \frac{1}{2}x + z + \frac{3}{2}x = 2x + y + z = \frac{5}{3}. \quad (2)$$

При пропускании смеси водорода с азотом над нагретой окисью меди происходит окисление водорода



После этого остается чистый азот, объем которого

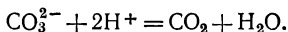
$$y + \frac{1}{2}x = \frac{3}{10} \cdot \frac{5}{3} = \frac{1}{2}. \quad (3)$$

Решение алгебраической системы уравнений (1) — (3) дает

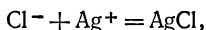
$$x = \frac{2}{3}\text{NH}_3; \quad y = \frac{1}{6}\text{N}_2; \quad z = \frac{1}{6}\text{H}_2.$$

Таким образом, газовая смесь первоначально имела следующий состав (по объему): 66,6% NH_3 , 16,7% N_2 , 16,7% H_2 .

390. При подкислении раствора смеси солей произошло разложение карбоната

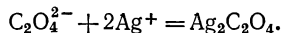
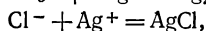
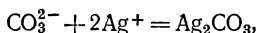


Из образовавшегося раствора под действием нитрата серебра выпал осадок только хлорида серебра

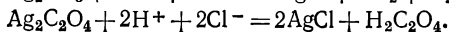
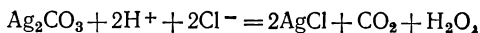


так как оксалат серебра не осаждается в кислой среде.

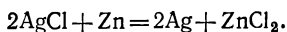
При обработке раствора смеси солей нитратом серебра в нейтральной среде выделяются осадки карбоната, хлорида и оксалата серебра



В присутствии соляной кислоты карбонат и оксалат серебра превращаются в хлорид серебра



Хлорид серебра восстанавливается цинком до металлического серебра



Восстановление солей серебра цинком в солянокислом растворе можно рассматривать и как восстановление водородом (атомным водородом *in statu nascendi*) в момент выделения



Масса серебра, полученного в первом опыте, определяет содержание хлорида натрия в половине исходного образца.

107,9 г Ag соответствует 58,5 г NaCl,

0,1079 г Ag — x г NaCl,

$x=0,0585$ г NaCl.

Разность в массе осадков серебра, полученных в первом и втором опытах, $\Delta m=0,5395-0,1079=0,4316$ г, соответствует содержанию карбоната и оксалата натрия во второй половине исходного образца. Если в ней содержится x г Na_2CO_3 и y г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то $x+y=(0,5970:2)-0,0585=0,2400$ г.

106 г Na_2CO_3 соответствуют $2 \cdot 107,9$ г Ag,

x г Na_2CO_3 — a г Ag,

134 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ соответствуют $2 \cdot 107,9$ г Ag,

y г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — b г Ag,

$a+b=0,4316$.

Составим систему алгебраических уравнений

$$\begin{cases} x+y=0,24 & x=0,106 \text{ г,} \\ \frac{2 \cdot 107,9x}{106} + \frac{2 \cdot 107,9y}{134}, & \text{откуда } y=0,134 \text{ г.} \end{cases}$$

Следовательно, в смеси содержится

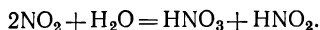
$$\frac{0,0585 \cdot 100}{0,2985} = 19,6\% \text{ NaCl,} \quad \frac{0,106 \cdot 100}{0,2985} = 35,5\% \text{ Na}_2\text{CO}_3,$$

$$\frac{0,134 \cdot 100}{0,2985} = 44,9\% \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

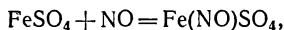
(Если учесть, что 0,4316 г Ag составляют 0,4316 : 107,9=0,004 моля, то для решения удобнее воспользоваться системой уравнений

$$\begin{cases} 106x+134y=0,24, & x=0,001 \text{ моля } \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{ т. е. } 0,106 \text{ г,} \\ 2x+2y=0,004, & y=0,001 \text{ моля } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{ т. е. } 0,134 \text{ г. — Ред.)} \end{cases}$$

391. При пропускании газовой смеси через воду происходит поглощение двуокиси азота



Следовательно, в смеси содержалось $54,8 - 40,4 = 14,4$ мл NO_2 . Оставшаяся в газовой смеси окись азота NO поглощается раствором сульфата железа(II)



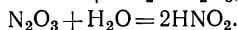
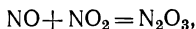
после чего остается чистый азот. В газовой смеси содержалось 5 мл N_2 и $40,4 - 5 = 35,4$ мл NO . Содержание (по объему) газов в исходной смеси:

$$\text{NO}_2 : \frac{14,4 \cdot 100}{54,8} = 26,3\%,$$

$$\text{NO} : \frac{35,4 \cdot 100}{54,8} = 64,6\%,$$

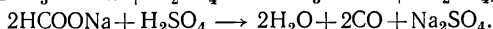
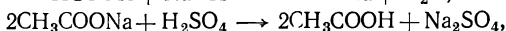
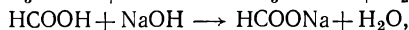
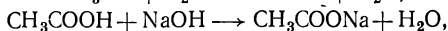
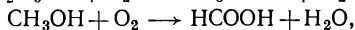
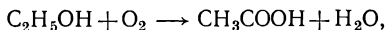
$$\text{N}_2 : \frac{5 \cdot 100}{54,8} = 9,1\%.$$

(Допустимо и иное решение с учетом того, что смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$ часто ведет себя как N_2O_3



Отсюда получаем, что в смеси содержалось 14,4 мл ($\text{NO} + \text{NO}_2 = 1 : 1$), 35,4 мл NO (избыток) и 5 мл N_2 , т. е. 7,2 мл NO_2 (12,3%); $7,2 + 35,4 = 42,6$ мл NO (73%) и 5 мл N_2 (9,1%).— *Ред.*)

392. Описанные в условиях задачи реакции протекают по уравнениям



При нормальных условиях окись углерода CO занимает объем

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{p_0 T} = \frac{748 \cdot 123,8 \cdot 273}{760 \cdot 297} = 112 \text{ мл},$$

что составляет $112 : 22400 = 0,005$ моля CO , следовательно, в смеси содержалось 0,005 моля, или $0,005 \cdot 32 = 0,16$ г,

CH_3OH ($M=32$). 0,16 г CH_3OH занимает объем 0,16 :
: 0,7923 \approx 0,2 мл, т. е. в смеси содержится $(0,2 : 2) \cdot 100 =$
 $= 10\%$ метанола (по объему).

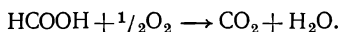
Объем метанола можно также вычислить, исходя из
мольного объема жидкости: 32 г CH_3OH (жидкость) зани-
мает объем 32 : 0,7923 = 40,39 мл;

40,39 мл CH_3OH — (в парах) 22 400 мл,

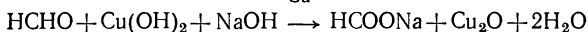
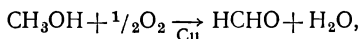
x мл CH_3OH — 112 мл,

$x \approx 0,2$ мл.

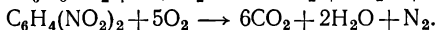
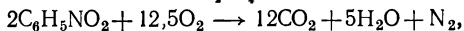
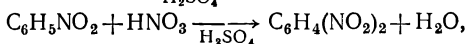
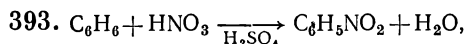
(Осуществить непосредственное окисление метанола до
муравьиной кислоты так, как это показано в приведенных
уравнениях реакции, затруднительно, поскольку муравьи-
ная кислота достаточно легко окисляется с образованием
 CO_2 в тех условиях, в которых окисляется исходный спирт



Лучше воспользоваться специфическими обходными мето-
дами



и уже затем обрабатывать смесь солей серной кислотой.—
Ред.)



Объем образовавшегося азота (при нормальных условиях)

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{740 \cdot 255,8 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 226,3 \text{ мл.}$$

В смеси содержится x г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($M=123$) и y г
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ($M=168$),

$$x + y = 2,34. \quad (1)$$

$$\begin{array}{lcl} 123 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 & \text{дают } 11\,200 \text{ мл } \text{N}_2, & a = \frac{11\,200x}{123} \\ x \text{ г } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 & \text{— } a \text{ мл } \text{N}_2, & \\ 168 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 & \text{дают } 22\,400 \text{ мл } \text{N}_2, & b = \frac{22\,400y}{168} \\ y \text{ г } \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 & \text{— } b \text{ мл } \text{N}_2, & \end{array}$$

$$a + b = \frac{11\,200x}{123} + \frac{22\,400y}{168} = 226,3. \quad (2)$$

Решая систему алгебраических уравнений (1) — (2), получаем

$$x=2,028 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \quad y=0,312 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2.$$

Таким образом, процентное содержание динитробензола составляет

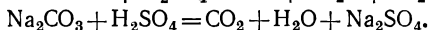
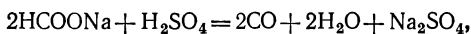
$$\frac{0,312 \cdot 100}{23} = 13,33\%.$$

(Можно составить и решить систему уравнений в мольных величинах, учитывая, что получено $226,3 : 22\,400 = 0,0101$ моля N_2 ,

$$\begin{cases} 123x + 168y = 2,34 \\ 0,5x + y = 0,0101 \end{cases} \cdot 168 \quad \begin{array}{r} 123x + 168y = 2,34 \\ - \quad 84x + 168y = 1,69 \\ \hline 39x = 0,643 \end{array}$$

откуда $x=0,0165$ моля, или $2,029 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. — *Ред.*)

394. При действии концентрированной серной кислоты на смесь солей выделяются двуокись и окись углерода



При реакции было получено $x \text{ г CO}$ ($M=28$) и $y \text{ г CO}_2$ ($M=44$).

Решаем систему уравнений

$$\begin{cases} x + y = 0,5422, \\ \frac{x}{d_{\text{CO}}} + \frac{y}{d_{\text{CO}_2}} = 0,3, \end{cases}$$

$$(0,5422 - y) d_{\text{CO}_2} + y \cdot d_{\text{CO}} = 0,3 \cdot d_{\text{CO}_2} \cdot d_{\text{CO}},$$

$$(0,5422 - y) \cdot \frac{44}{22,4} + \frac{y \cdot 28}{22,4} = 0,3 \cdot \frac{28}{22,4} \cdot \frac{44}{22,4},$$

$$0,5422 \cdot 44 - 44y + 28y = \frac{0,3 \cdot 28 \cdot 44}{22,4},$$

$$23,8568 - 16y = 16,5, \quad 16y = 7,3568,$$

$$y = 0,46 \text{ г CO}_2, \quad x = 0,0822 \text{ г CO}.$$

Зная количественный состав газовой смеси, можно вычислить массу взятых веществ:

$$\begin{array}{ll} 68 \text{ г HCOONa дают } 28 \text{ г CO}, & 106 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 \text{ дают } 44 \text{ г CO}_2, \\ x_1 \text{ г HCOONa} - 0,0822 \text{ г CO}, & y_1 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 - 0,46 \text{ г CO}_2, \\ x_1 = 0,1996 \text{ г HCOONa}. & y_1 = 1,108 \text{ г Na}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

Таким образом, масса израсходованной для анализа смеси солей равна $0,1996 + 1,108 = 1,3076 \text{ г}$.

(Несколько удобнее решать задачу в молях, так как из 1 моля каждой соли получается 1 моль газа, а было получено $0,3 : 22,4 = 0,0134$ моля смеси CO и CO₂. Тогда

$$\begin{cases} 28x + 44y = 0,5422 \\ x + y = 0,0134 \end{cases} \cdot 28 \quad \begin{array}{r} 28x + 44y = 0,5422 \\ -28x + 28y = 0,3752 \\ \hline 16y = 0,1670 \end{array}$$

$y = 0,01044$ моля CO₂ и соответственно 0,01044 моля, или $0,01044 \cdot 106 = 1,107$ г, Na₂CO₃; $x = 0,0296$ моля CO и соответственно 0,0296 моля, т. е. $0,0296 \cdot 68 = 0,2013$ г, HCOONa. Следовательно, масса исходной смеси $1,107 + 0,2013 = 1,3083$ г. — *Ред.*)

395. Объем 1 моля газа при 27°C и давлении 760 мм рт. ст. равен

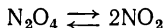
$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t^\circ\text{C}}{273} \right) = 22,4 \left(1 + \frac{27}{273} \right) = 24,6 \text{ л.}$$

При этих условиях плотности газообразных N₂O₄ ($M=92$) и NO₂ ($M=46$) составляют соответственно (92 : 24,6) г/л и (46 : 24,6) г/л. Если обозначить через x объемную долю N₂O₄ в равновесной смеси, то объемная доля NO₂ выразится как $(1-x)$. Тогда

$$\frac{92}{24,6} \cdot x + \frac{46}{24,6} \cdot (1-x) = 3,11, \quad 3,74x + 1,87 - 1,87x = 3,11,$$

откуда $x = \frac{2}{3}$. Следовательно, $\frac{2}{3}$ газовой смеси составляет N₂O₄ и $\frac{1}{3}$ — NO₂.

В соответствии с уравнением реакции

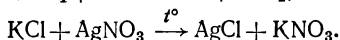
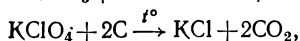
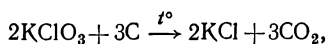


из 1 моля N₂O₄ образуется 2 моля NO₂, поэтому $\frac{1}{3}$ объема NO₂ получена при диссоциации $\frac{1}{6}$ объема N₂O₄. Находим процентную долю N₂O₄, распавшегося при 27°C:

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{2}{3} + \frac{1}{6} - 100\%}{\frac{1}{6} - x} \\ x &= \frac{\frac{1}{6} \cdot 100}{\frac{5}{6}} = 20\%. \end{aligned}$$

(Состав газовой смеси легко можно вычислить из соотношения $\bar{M} = 22,4 \cdot d = M_1 \cdot x + M_2 \cdot (1-x)$, или $\bar{M} = 24,6 \times \times 3,11 = 92x + 46(1-x)$, откуда $x = 0,663$. Таким образом, доля N₂O₄ в смеси равна 66,3% $\approx \frac{2}{3}$. — *Ред.*)

396. При нагревании смеси с углем и последующем действии AgNO_3 происходят следующие реакции:



По объему образовавшейся двуокиси углерода и количеству прореагировавшего нитрата серебра можно вычислить состав исходной смеси. Объем CO_2 в пересчете на нормальные условия равен

$$\frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{720 \cdot 841 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 785 \text{ мл, или } 785 : 22\,400 = 0,035 \text{ моля, } \text{CO}_2.$$

С хлоридом калия прореагировало $35 - 5 = 30$ мл 1 н. раствора AgNO_3 , поскольку 50 мл 0,1 н. раствора соответствуют 5 мл 1 н. раствора. В 30 мл 1 н. раствора AgNO_3 содержится 0,03 г-экв AgNO_3 , прореагировавших с 0,03 г-экв KCl .

В смеси содержится x г KCl ($M=74,5$), y г KClO_3 ($M=122,5$) и z г KClO_4 ($M=138,5$). Тогда получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{1,5 \cdot 22\,400}{122,5} \cdot y + \frac{2 \cdot 22\,400}{138,5} \cdot z = 785, \\ x + y + z = 3,355, \\ \frac{1000x}{74,5} + \frac{1000y}{122,5} + \frac{1000z}{138,5} = 30. \end{cases}$$

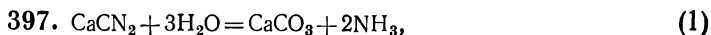
Решая эту систему, находим

$x=0,745$ г KCl , $y=1,225$ г KClO_3 , $z=1,385$ г KClO_4 , т. е. молярные отношения между компонентами смеси

$$\text{KCl} : \text{KClO}_3 : \text{KClO}_4 = \frac{0,745}{74,5} : \frac{1,225}{122,5} : \frac{1,385}{138,5} = 1 : 1 : 1.$$

(Для вычислений удобнее составить систему алгебраических уравнений в молярных величинах, тем более что ответ требуется дать именно в молярных величинах:

$$\begin{cases} 74,5x + 122,5y + 138,5z = 3,355, \\ 1,5y + 2z = 0,035, \\ x + y + z = 0,03. \end{cases} \quad x:y:z = 1:1:1. — \text{Ред.})$$



Концентрацию раствора NH_3 можно рассчитать из соотношения

$$V_1 \cdot n_1 = V_2 \cdot n_2, \quad n_1 = \frac{n_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{1 \cdot 58}{75} = 0,774 \text{ г-экв./л.}$$

В 75 мл полученного раствора содержится

$$n_1 = \frac{75 \cdot 0,774}{1000} = 0,058 \text{ моля } \text{NH}_3.$$

По уравнению реакции (1)

из 1 моля CaCN_2 получается 2 моля NH_3 ,

из x молей CaCN_2 — 0,058 моля NH_3 ,

$x = 0,029$ моля CaCN_2 .

Масса цианамид кальция ($M_{\text{CaCN}_2} = 80,11$) в навеске $m = 0,029 \cdot 80,11 = 2,323$ г CaCN_2 , а его процентное содержание (по массе) в образце $(2,323 : 2,348) \cdot 100 = 98,94\%$.

Процентное содержание азота в образце $(28 : 80,11) \times 98,94\% = 34,58\%$.

398. В образце содержится x г CaCO_3 ($M = 100$) и y г MgCO_3 ($M = 84$),

$$x + y = 1,2005. \quad (1)$$

$$M_{\text{CaCO}_3} : x = M_{\text{CaSO}_4} : a, \quad a = \frac{136}{100};$$

$$100 : x = 136 : a,$$

$$M_{\text{MgCO}_3} : y = M_{\text{MgSO}_4} : b, \quad b = \frac{120}{84}.$$

$$84 : y = 120 : b,$$

$$a + b = \frac{136x}{100} + \frac{120y}{84} = 1,6659. \quad (2)$$

При решении системы уравнений (1) — (2)

$$\begin{cases} x + y = 1,2005, \\ \frac{136x}{100} + \frac{120y}{84} = 1,6659 \end{cases}$$

получаем $x = 0,61604$ г CaCO_3 , $y = 0,48446$ г MgCO_3 . Тогда процентное содержание основных компонентов доломита

$$\text{CaCO}_3 : \frac{0,61604 \cdot 100}{1,2005} = 59,65\%,$$

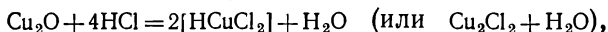
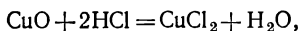
$$\text{MgCO}_3 : \frac{0,48446 \cdot 100}{1,2005} = 40,35\%.$$

(Система уравнений, составленная в мольных величинах, имеет вид

$$\begin{cases} 100x + 84y = 1,2005, & x = 0,007163 \text{ моля, или } 0,7163 \text{ г, CaCO}_3, \\ 136x + 120y = 1,6659, & y = 0,00577 \text{ моля, или } 0,4842 \text{ г, MgCO}_3. \end{cases}$$

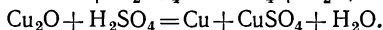
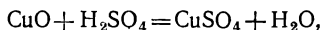
Ред.)

399. Металлическая медь не вступает в реакцию с соляной кислотой, поэтому протекают следующие реакции:



а медь выпадает в осадок, т. е. масса меди равна 0,071 г и составляет $(0,071 : 1,42) \cdot 100 = 5\%$ смеси.

В образце массой 1,24 г содержится $1,24 \cdot 0,05 = 0,062$ г металлической меди. При действии серной кислоты происходят реакции



В состав осадка входят 0,062 г исходной металлической меди и $0,31 - 0,062 = 0,248$ г меди, образовавшейся при реакции закиси меди Cu_2O ($M=144$); последняя содержалась в образце в количестве $(0,248 : 64) \cdot 144 = 0,558$ г, что составляет $(0,558 : 1,24) \cdot 100 = 45\%$.

В смеси содержалось $100 - (5 + 45) = 50\%$ окиси меди ($M_{\text{CuO}}=80$).

Из 1 г исходной смеси можно получить

$$0,05 + 0,45 \cdot \frac{64 \cdot 2}{144} + \frac{0,50 \cdot 64}{80} = 0,85 \text{ г меди.}$$

400. Прежде всего следует вычислить нормальность раствора соляной кислоты после смешения растворов. В 1 л 10%-ной соляной кислоты плотностью 1,047 г/мл содержится

$$\frac{1047 \cdot 0,10}{36,5} = 2,87 \text{ г-эquiv HCl,}$$

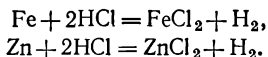
а в 150 мл 2,87 н. раствора содержится $2,87 \cdot 0,15 = 0,4305$ г-эquiv, или $0,4305 \cdot 36,5 = 15,71$ г, HCl.

В 250 мл 2 н. раствора HCl содержится $2 \cdot 0,25 = 0,5$ г-эquiv, или $0,5 \cdot 36,5 = 18,25$ г, HCl.

В $150 + 250 = 400$ мл полученного раствора содержится $0,4305 + 0,5 = 0,9305$ г-эquiv, или $15,71 + 18,25 = 33,96$ г, HCl.

В 1000 мл раствора содержится $0,9305 : 0,4 = 2,33$ г-экв, или $33,96 : 0,4 = 84,9$ г, HCl , т. е. 2,33 моля HCl ($\Theta = M$). Следовательно, нормальность раствора равна 2,33.

В процессе взаимодействия соляной кислоты с железом и цинком протекают следующие реакции:



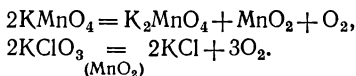
В 40 мл 2,33 н. раствора HCl содержится $2,33 \cdot 0,04 = 0,0932$ г-экв HCl . По уравнению реакции 1 г-экв Fe ($A \simeq 56$, $\Theta = 28$) или 1 г-экв Zn ($A \simeq 65$, $\Theta = 32,5$) реагируют с 1 г-экв HCl .

Количество грамм-эквивалентов железа в смеси обозначим x , количество грамм-эквивалентов цинка — y . Тогда

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = 0,0932 \\ 28x + 32,5y = 2,7 \end{array} \right. \cdot 28 \quad \begin{array}{l} - 28x + 28y = 2,6096 \\ 28x + 32,5y = 2,7 \\ \hline 4,5y = 0,0904 \end{array}$$

откуда $y = 0,02$ г-экв, или $32,5 \cdot 0,02 = 0,65$ г, Zn ; $x = 2,7 - 0,65 = 2,05$ г Fe . В смеси содержалось ($2,05 : 2,7$) $\simeq 0,759$, т. е. 75,9% Fe и 24,1% Zn . (Задачу можно также решать, вычисляя количество водорода, которое выделится из 40 мл 2,33 н. HCl , а затем составить систему алгебраических уравнений, используя объем водорода в мл и массу смеси в г.)

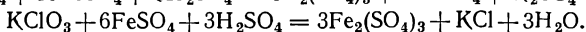
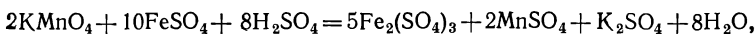
401. При прокаливании смеси выделяется кислород



Объем выделившегося кислорода при нормальных условиях составляет

$$\begin{aligned}V_0 &= \frac{p \cdot V \cdot 273}{p_0 \cdot T} = \frac{740 \cdot 0,5056 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 0,448 \text{ л.} \\ 316 \text{ г } \text{KMnO}_4 &\text{ дают } 22,4 \text{ л } \text{O}_2, & 245,2 \text{ г } \text{KClO}_3 &\text{ дают } 67,2 \text{ л } \text{O}_2, \\ x \text{ г } \text{KMnO}_4 - V_1 \text{ л } \text{O}_2, & & y \text{ г } \text{KClO}_3 - V_2 \text{ л } \text{O}_2, \\ V_1 &= \frac{22,4x}{316}. & V_2 &= \frac{67,2y}{245,2}. \\ V_1 + V_2 &= \frac{22,4x}{316} + \frac{67,2y}{245,2} = 0,448. & (1)\end{aligned}$$

Оба окислителя превращают соль железа(II) в соль железа(III)



$$\begin{array}{lcl} 316 \text{ г } \text{KMnO}_4 & \text{реагируют с } 10 \text{ г-экв } \text{FeSO}_4, & a = \frac{10x}{316}. \\ x \text{ г } \text{KMnO}_4 & \text{—} & a \text{ г-экв } \text{FeSO}_4, \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} 122,6 \text{ г } \text{KClO}_3 & \text{реагируют с } 6 \text{ г-экв } \text{FeSO}_4, & b = \frac{6y}{122,6}. \\ y \text{ г } \text{KClO}_3 & \text{—} & b \text{ г-экв } \text{FeSO}_4, \end{array}$$

В 50 мл 0,0012 н. раствора FeSO_4 содержится $0,02 \cdot 0,55 = 0,11$ г-экв FeSO_4 . Если привести к навеске, по массе равной первой, т. е. 3 г, то

$$\frac{10x}{316} + \frac{6y}{122,6} = 0,11. \quad (2)$$

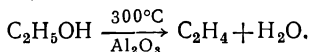
Решая систему алгебраических уравнений (1) — (2), получаем $x = 1,226$ г KClO_3 , $y = 1,58$ г KMnO_4 , кроме того, в смеси содержалось $3 - (1,226 + 1,58) = 0,194$ г инертных примесей. Таким образом, смесь имела следующий процентный состав: 40,9% KClO_3 ; 52,7% KMnO_4 и 6,5% инертных примесей.

(Если принять, что в смеси содержится x молей KClO_3 и y молей KMnO_4 , то алгебраические уравнения приобретают более удобный для решения вид

$$\begin{cases} 1,5x + 0,5y = 0,02 \cdot 4 \\ 6x + 5y = 0,11 \end{cases} \quad \begin{array}{l} 6x + 2y = 0,08 \\ \underline{6x + 5y = 0,11} \\ 3y = 0,03 \end{array} \quad \begin{array}{l} y = 0,01, \\ x = 0,01. \end{array}$$

Отсюда получаем, что в смеси содержалось 1,226 г KClO_3 и 1,58 г KMnO_4 . — *Ред.*)

402. При пропускании паров этанола над нагретой до температуры порядка 300°C окисью алюминия Al_2O_3 происходит дегидратация



Объем газовой смеси, образовавшейся после реакции, в пересчете на нормальные условия равен

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{1130 \cdot 4180 \cdot 273}{760 \cdot 473} = 3588 \text{ см}^3.$$

Для проведения реакции было взято $4,6 : 46 = 0,1$ моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($M = 46$). При нормальных условиях это количество

этанола заняло бы объем $0,1 \cdot 22\,400 = 2240 \text{ см}^3$. Изменение объема газовой смеси связано с тем, что из 1 объема паров этанола образуется 2 объема паров воды и этилена, т. е. ΔV равно объему образовавшегося этилена (или паров воды)

$$\Delta V = 3588 - 2240 = 1348 \text{ см}^3.$$

Следовательно, в газовой смеси (в пересчете на нормальные условия) содержится $1348 \text{ см}^3 \text{ C}_2\text{H}_4$, 1348 см^3 паров H_2O и $3588 - 2 \cdot 1348 = 892 \text{ см}^3$ паров непрореагировавшего $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, что в процентном выражении составляет $(1348 : 3588) \cdot 100 = 37,6\% \text{ C}_2\text{H}_4$, $37,6\%$ паров H_2O и $24,8\%$ паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Из 2240 см^3 паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ прореагировало 1348 см^3 , т. е.

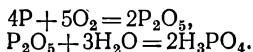
$$\frac{1348 \cdot 100}{2240} = 60\%.$$

[Задачу можно сразу решать в мольных количествах. Для проведения реакции взята $0,1$ моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. После реакции в газах содержится

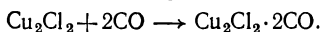
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1130 \cdot 4,18}{760 \cdot 0,082 \cdot 473} = 0,16 \text{ моля газов.}$$

$\Delta n = 0,16 - 0,01 = 0,06$ соответствует степени превращения $0,1$ моля этанола (60%) в $0,06$ моля C_2H_4 и $0,06$ моля паров воды, остальные 40% , или $0,04$ моля, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакцию не вступают. Пересчитав на общее число молей, получим то же процентное (по объему) содержание газов в смеси при указанных условиях. — *Ред.*]

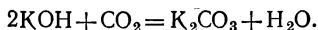
403. Влажный белый фосфор используется для поглощения кислорода



Водно-аммиачный раствор хлорида меди(I) применяется для поглощения окиси углерода



Концентрированный раствор щелочи используется для удаления из газа двуокиси углерода



Поглотительные склянки с растворами следует располагать в следующем порядке: 1) склянка с концентрирован-

ным раствором щелочи, 2) склянка с белым фосфором и водой, 3) склянка с водно-аммиачным раствором Cu_2Cl_2 . В газовой смеси содержалось (по объему)

$$\frac{35 \cdot 100}{1000} = 3,5\% \text{ CO}_2; \quad \frac{15 \cdot 100}{1000} = 1,5\% \text{ O}_2; \quad \frac{170 \cdot 100}{1000} = 17\% \text{ CO}$$

и $100 - (3,5 + 1,5 + 17) = 78\% \text{ N}_2$.

Количество кокса, необходимое для получения генераторного газа, можно рассчитать по процентному содержанию углерода (как элемента) в 1 м^3 газа.

$$\begin{array}{ll} 22,4 \text{ л CO}_2 \text{ содержит } 12 \text{ г C,} & 22,4 \text{ л CO содержит } 12 \text{ г C,} \\ 35 \text{ л CO}_2 \quad \quad \quad x_1 \text{ г C,} & 170 \text{ л CO} \quad \quad \quad x_2 \text{ г C,} \end{array}$$

$$x_1 + x_2 = \frac{35 \cdot 12}{22,4} + \frac{170 \cdot 12}{22,4} = 18,75 + 91,15 = 109,9 \text{ г C} \approx 0,11 \text{ кг.}$$

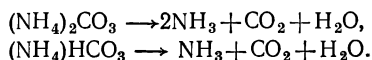
$15\,000 \text{ м}^3$ генераторного газа при указанных условиях (в пересчете на нормальные условия) займут объем

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{740 \cdot 1500 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 13\,750 \text{ м}^3.$$

В этом количестве газа содержится $13\,750 \cdot 0,11 = 1513 \text{ кг}$ углерода как элемента, а поскольку содержание последнего в коксе составляет 98% , то потребуется

$$\frac{1513 \cdot 100}{98} = 1547 \text{ кг} \approx 1,55 \text{ т кокса.}$$

404. При нагревании карбонаты аммония полностью разлагаются



В образце массой m г содержится x г NH_4HCO_3 ($M=79$) и y г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($M=96$).

$79 \text{ г NH}_4\text{HCO}_3$ дает $3 \cdot 22,4$ газов, $96 \text{ г (NH}_4)_2\text{CO}_3$ дает $22,4$ л газов,
 $x \text{ г NH}_4\text{HCO}_3 - V_1$ л газов, $y \text{ г (NH}_4)_2\text{CO}_3 - V_2$ л газов.

В пересчете на нормальные условия суммарный объем газовой смеси будет равен

$$V'_0 = V'_1 + V'_2.$$

Давление определяется по уравнению Менделеева — Клапейрона

$$p = \frac{p_0 V_0 T}{V T_0}.$$

Отсюда

$$V' = \frac{p_0 V_0' T_1}{p_1 T_0} = \frac{p_0 T_1}{p_1 T_0} \left(\frac{3 \cdot 22,4 \cdot x}{79} + \frac{4 \cdot 22,49 \cdot y}{96} \right).$$

После пропускания аммиака гидрокарбонат превратится в карбонат



79 г NH_4HCO_3 дает 96 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

x г NH_4HCO_3 — y г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

$$y_1 = \frac{96 \cdot x}{79} \text{ г.}$$

Тогда общая масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ будет равна

$$y + y_1 = y + \frac{96x}{79}.$$

Определим объем газов (при нормальных условиях), которые будут получены из этого количества $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

96 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ дают 4·22,4 л газов,

$y + \frac{96x}{79}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — V'' л газов,

$$V'' = \frac{4 \cdot 22,4 \left(y + \frac{96x}{79} \right)}{96}.$$

Полученная газовая смесь в тех же условиях будет занимать объем

$$V'' = \frac{p_0 V_0'' T_1}{p_2 T_0} = \frac{p_0 T_1}{p_2 T_0} \left[\frac{4 \cdot 22,4 \left(y + \frac{96x}{79} \right)}{96} \right].$$

Поскольку $V' = V''$, то

$$\frac{p_0 T_1 \left(\frac{3 \cdot 22,4x}{79} + \frac{4 \cdot 22,4y}{96} \right)}{T_0 p_1} = \frac{p_0 T_1 \cdot 4 \cdot 22,4 \left(y + \frac{96x}{79} \right)}{96 T_0 p_2}.$$

По условию $p_2 = 1,2 p_1$, тогда после упрощения приведенного равенства найдем

$$\begin{aligned} \frac{\frac{3x}{79} + \frac{4y}{96}}{p_1} &= \frac{4 \left(y + \frac{96x}{79} \right)}{96 \cdot 1,2 p_1}; & \frac{\frac{3x}{79} + \frac{4y}{96}}{p_1} &= \frac{4 \left(y + \frac{96x}{79} \right)}{96 \cdot 1,2}; \\ \frac{\frac{3x}{79} + \frac{4y}{96}}{p_1} &= \frac{10}{3} \left(\frac{y}{96} + \frac{x}{79} \right); & \frac{9x}{79} + \frac{12y}{96} &= \frac{10y}{96} + \frac{10x}{79}; \\ \frac{x}{79} &= \frac{y}{48}; & y &= \frac{48x}{79} = 0,608x. \end{aligned}$$

Полученное выражение определяет соотношение масс веществ во взятой навеске.

Процентное содержание солей в образце:

$$\text{NH}_4\text{HCO}_3: \frac{100x}{x+y} = \frac{100x}{x+0,608x} = \frac{100x}{1,608x} = 62,2\%,$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3: \frac{100y}{x+y} = \frac{100 \cdot 0,608x}{1,608x} = \frac{60,8x}{1,608x} = 37,8\%.$$

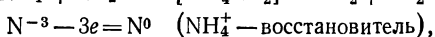
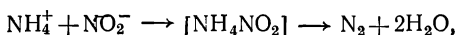
[Решение задачи значительно упрощается, если принять, что в смеси было x молей NH_4HCO_3 и y молей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Тогда по объединенному газовому уравнению $pV=nRT$

$$p_1 = \frac{(3x+4y)RT}{V}; \quad p_2 = \frac{(4x+4y)RT}{V} \quad \left(\begin{array}{l} V = \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right);$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{4x+4y}{3x+4y} = 1,2.$$

Откуда $4x+4y=3,6x+4,8y$; $0,4x=0,8y$, т. е. $x:y=2$. Таким образом, в смеси на 2 моля NH_4HCO_3 ($2 \cdot 79=158$ г) приходится 1 моль (96 г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, и процентное содержание NH_4HCO_3 составляет $[158 : (98+158)] \cdot 100=62,2\%$. — *Реш.*]

405. При взаимодействии нитрит-иона и иона аммония при нагревании выделяется азот



Общее количество азота в пересчете на нормальные условия равно

$$V_0 = \frac{233,6 \cdot 273}{290} = 220 \text{ мл.}$$

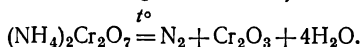
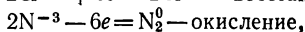
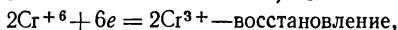
С учетом потерь, составляющих 1,8%, при реакции выделилось

$$\frac{220 \cdot 100}{98,2} = 224 \text{ мл, или } 0,01 \text{ моля, } \text{N}_2.$$

В смеси содержалось 0,01 моля, или 0,535 г, NH_4Cl ($M=53,5$) и 0,01 моля, т. е. 0,690 г, NaNO_2 ($M=69$), что

в процентном отношении составляет

$$\frac{0,535 \cdot 100}{0,535 + 0,690} = 43,7\% \text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{и} \quad \frac{0,690 \cdot 100}{1,225} = 56,3\% \text{NaNO}_2,$$

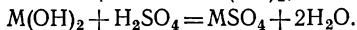
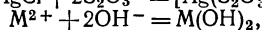
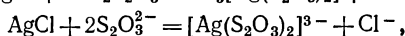
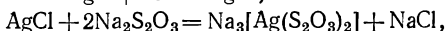
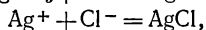
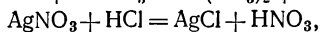
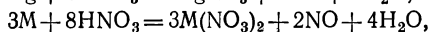


Такое же количество азота (0,01 моля) можно получить при разложении 0,01 моля, т. е. $0,01 \cdot 252 = 2,52$ г, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M=252$).

Следы окислов азота можно удалить, пропуская газы через промывные склянки, содержащие насыщенный подкисленный раствор FeSO_4 , щелочной раствор сульфита натрия или подкисленный раствор KMnO_4 . Примесь кислорода удаляется путем пропускания газов через сосуд, содержащий влажный белый фосфор, или через нагретую трубку, в которой находится медная сетка. Водяные пары поглощаются, если пропустить газы через трубки с безводным хлоридом кальция, пятиокисью фосфора или промывные склянки с концентрированной серной кислотой.

406. Из условий задачи следует, что одновалентным металлом может быть только серебро.

Проведенные реакции описываются следующими уравнениями:



Масса металла, выделившегося при электролизе на катоде, равна 3,596 г, и его грамм-эквивалент

$$\text{Э}_1 = \frac{3,596 \cdot 96\,500}{10\,920} = 31,77.$$

Поскольку металл двухвалентен, его грамм-эквивалент равен половине величины атомной массы, т. е. $A = 2 \cdot 31,77 =$

=63,54. Неизвестным металлом была медь. Процентное содержание меди в сплаве

$$\frac{3,596 \cdot 100}{10} = 36\%.$$

В 1000 мл 2 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяется 71,67 г AgCl [если принять, что 2н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ содержит 1 моль соли, — *Ред.*].

в 22,8 мл 2 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — x г AgCl ,
 $x = 1,634$ г AgCl .

Масса серебра ($A=108$) в сплаве составляет $m_{\text{Ag}} = 1,634 \cdot 108 : 143,5 = 1,23$ г, а его процентное содержание

$$\frac{1,23 \cdot 100}{10} = 12,3\%.$$

Масса третьего металла, содержащегося в сплаве, $m_x = 10 - (3,6 + 1,23) = 5,17$ г, и его процентное содержание

$$\frac{5,17 \cdot 100}{10} = 51,7\%.$$

Эквивалент неизвестного металла можно вычислить на основе реакции металлов с азотной кислотой: с 1,23 г Ag прореагировало

$$\frac{4}{3} \cdot \frac{1,23}{108} = 0,01519 \text{ моля } \text{HNO}_3,$$

которые содержатся в 15,2 мл 1 М HNO_3 ; с 3,6 г Cu прореагировало

$$\frac{8}{3} \cdot \frac{3,6}{63,54} = 0,1515 \text{ моля } \text{HNO}_3,$$

которые содержатся в 151,5 мл 1 М HNO_3 .

На реакцию с 5,17 г неизвестного металла затрачено $377,6 - (15,2 + 151,5) = 210,9$ мл 1 М HNO_3 , содержащих 0,2109 моля HNO_3 .

В соответствии с уравнением реакции масса моля неизвестного металла равна

$$M = \frac{5,17}{0,2109} \cdot \frac{8}{3} = 65,38 \text{ г}.$$

Такую атомную массу имеет цинк.

Следовательно, в состав сплава входило 36% Cu , 12,3% Ag и 51,7% Zn .

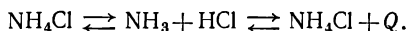
(Цинк в зависимости от степени его измельчения, концентрации раствора HNO_3 и температуры может восстанавливать азотную кислоту до различных соединений, однако в учебных руководствах чаще всего рассматривается реак-

ция, приводящая не к NO_2 или NO , а к солям аммония NH_4NO_3

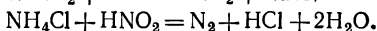
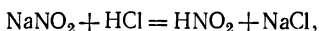


К сожалению, в условии задачи не оговорено, каковы продукты восстановления HNO_3 , что затрудняет решение задачи и может привести к неверным или даже неправдоподобным ответам. Заметим, что в данном случае нельзя указывать нормальность раствора HNO_3 , поскольку при окислительно-восстановительном процессе она оказывается различной в зависимости от продуктов восстановления, т. е. 1 М раствор при образовании NO соответствует 3 н. раствору, а при восстановлении до NH_4NO это будет 8 н. раствор.— *Ред.*)

407. При сильном прокаливании хлорид аммония улетучивается



В кислой среде хлорид аммония в отличие от хлоридов калия и натрия реагирует с нитритом натрия, выделяя азот



Объем N_2 в пересчете на нормальные условия составляет

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0} = \frac{730 \cdot 46,25 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 41,82 \text{ см}^3,$$

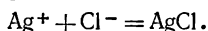
53,5 г NH_4Cl выделяет 22 400 см³ N_2 ,

x г NH_4Cl — 41,82 см³ N_2 ,

$x = 0,05$ г NH_4Cl .

Следовательно, в смеси содержалось 0,05 г NH_4Cl и 0,95 г смеси KCl и NaCl .

При обработке смеси KCl и NaCl , оставшейся в тигле после прокаливании, раствором AgNO_3 выпал осадок AgCl



Если в смеси содержится x г NaCl и y г KCl , то

$$x + y = 0,95. \quad (1)$$

58,5 г NaCl дают 143,5 г AgCl , 74,5 г KCl дают 143,5 г AgCl ,

x г NaCl — x_1 г AgCl , y г KCl — y_1 г AgCl ,

$$x_1 = \frac{143,5x}{58,5};$$

$$y_1 = \frac{143,5y}{74,5};$$

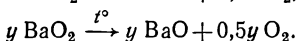
$$x_1 + y_1 = \frac{143,5x}{58,5} + \frac{143,5y}{74,5} = 1,89. \quad (2)$$

(2) получаем $y=0,95-x$, тогда

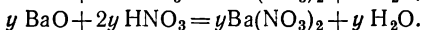
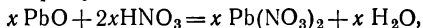
$$0.527x = 0.06.$$

Итак, $x=0,114$ г NaCl, $y=0,95-0,114=0,836$ г KCl. Поскольку масса образца смеси равнялась 1 г, процентное содержание в нем солей составляет 5% NH_4Cl , 11,4% NaCl и 83,6% KCl.

408. Разложение двуокиси свинца и перекиси бария происходит по уравнениям



Растворение образующихся окислов идет по уравнениям



Количество молей кислорода, выделившегося при разложении, равно

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{740 \cdot 0,0499}{0,082 \cdot 760 \cdot 296} = 0,002 \text{ моля} = 2 \text{ ммоль};$$

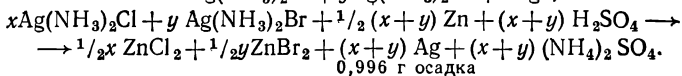
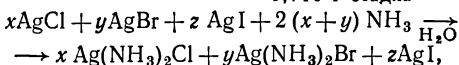
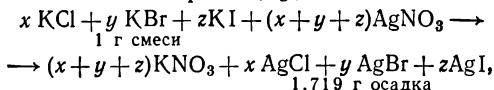
$$n = \frac{x}{2} + \frac{y}{2} = 2 \text{ ммоль}, \quad x + y = 4 \text{ ммоль}, \quad x = 4 - y.$$

$M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}=331$, $M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}=231$, следовательно, $331x + 231y = 1198$ (мг), или $331(4-y) + 231y = 1198$. Отсюда $y = 1,8$ ммоль BaO_2 , $x = 2,2$ ммоль PbO_2 , т. е. в исходной смеси содержалось $2,2 \cdot 239 = 525,8$ мг PbO_2 ($M = 239$) и $1,8 \cdot 169 = 304,2$ мг BaO_2 ($M = 169$).

Процентное содержание перекиси бария в смеси

$$\frac{304,2 \cdot 100}{525,8 + 304,2} = \frac{304,2 \cdot 100}{830} = 36,65\% \text{ BaO}_2.$$

409. Обозначим мольное содержание в смеси KCl , KBr и KI соответственно через x , y , z .



$A_{\text{Ag}}=108$; $M_{\text{KCl}}=74,5$; $M_{\text{KBr}}=119$; $M_{\text{KI}}=166$; $M_{\text{AgCl}}=143,5$;
 $M_{\text{AgBr}}=188$; $M_{\text{AgI}}=235$.

Было получено 0,996 г, или $0,996 : 108 \approx 0,00923$ моля,
 Ag. Составляем систему уравнений

$$\begin{cases} x+y=0,00923 \\ 143,5x+188y+235z=1,719 \\ 74,5x+119y+166z=1 \end{cases} \begin{cases} \cdot 166 \\ \cdot 235 \\ \cdot 235 \end{cases}$$

$$\begin{array}{r} 23\,800x+31\,200y+39\,000z=285 \\ -17\,500x+27\,950y+39\,000z=235 \\ \hline 6300x+3250y=50 \end{array}$$

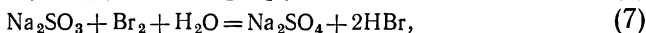
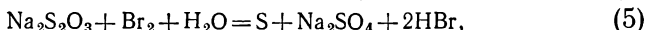
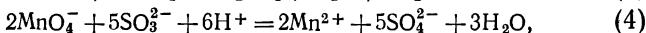
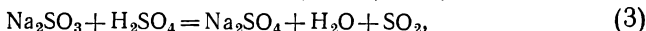
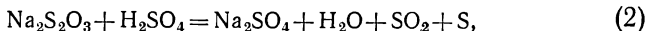
$$\begin{cases} 126x+65y=1 \\ x+y=0,00923 \end{cases} \cdot 65 \quad 61x=1-0,6=0,4,$$

$x \approx 0,00656$ моля, или $6,56 \cdot 10^{-3} \cdot 74,5 = 0,489$ г, KCl
 (48,9%),

$y = 0,00267$ моля, или $2,67 \cdot 10^{-3} \cdot 119 = 0,318$ г, KBr
 (31,8%),

$z = 100 - (48,9 + 31,8) = 19,3\%$ KI.

410. Реакции происходили по следующим уравнениям:



На основании условий титрования определим количество грамм-эквивалентов SO_3^{2-} в пробе раствора

$$\frac{1000 \text{ мл} \cdot 1 \text{ н. KMnO}_4}{1 \text{ г-экв } \text{SO}_3^{2-}} = \frac{22 \text{ мл} \cdot 1 \text{ н. KMnO}_4}{x},$$

$$x = 0,022 \text{ г-экв } \text{SO}_3^{2-}.$$

Если считать, что в 10 мл раствора было x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и y г Na_2SO_3 , то можно вычислить количество грамм-эквивалентов веществ, прореагировавших с перманганатом в кислой среде:

$$\frac{158 \text{ г } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{2 \text{ г-экв}} = \frac{x \text{ г } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{a}, \quad a = \frac{2x}{158},$$

$$\frac{126 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3}{2 \text{ г-экв}} = \frac{y \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3}{b}, \quad b = \frac{2y}{126},$$

$$a + b = 0,022.$$

(A)

Из уравнений реакций (1), (6) и (8) следует

$$\frac{158 \text{ г Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{2 \cdot 233,4 \text{ г BaSO}_4} = \frac{x \text{ г Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{c}, \quad c = \frac{2 \cdot 233,4x}{158}.$$

Из уравнений реакций (7) и (8) следует

$$\frac{126 \text{ г Na}_2\text{SO}_3}{233,4 \text{ г BaSO}_4} = \frac{y \text{ г Na}_2\text{SO}_3}{d}, \quad d = \frac{233,4x}{126},$$

$$c + d = 4,9015. \quad (\text{Б})$$

Решая систему алгебраических уравнений (А) — (Б)

$$\begin{cases} \frac{2x}{158} + \frac{2y}{126} = 0,022, \\ \frac{466,8x}{158} + \frac{233,4y}{126} = 4,9015, \end{cases}$$

получаем $x = 1,58 \text{ г Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $y = 0,126 \text{ г Na}_2\text{SO}_3$.

(Систему уравнений можно составить с использованием мольных величин, учитывая при этом, что 4,9015 г BaSO₄ соответствуют 0,021 молю:

$$\begin{cases} 2x + 2y = 0,022, & y = 0,001 \text{ моля, т. е. } 0,126 \text{ г, Na}_2\text{SO}_3, \\ 2x + y = 0,021, & x = 0,01 \text{ моля, т. е. } 1,58 \text{ г, Na}_2\text{S}_2\text{O}_3. \text{—Ред.}) \end{cases}$$

411. 56 мл CO₂ составляют $56 : 22400 = 1/400$ моля. При нагревании происходит разложение гидрокарбоната



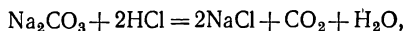
2 моля NaHCO₃ дают 1 моль CO₂ и образуют 1 моль Na₂CO₃,

2·84 г NaHCO₃ — 1 моль CO₂ — 106 г Na₂CO₃,

$x \text{ г NaHCO}_3 \text{—} 1/400 \text{ моля CO}_2 \text{—} y \text{ г Na}_2\text{CO}_3$,

$$x = \frac{2 \cdot 84}{400} = 0,42 \text{ г NaHCO}_3, \quad y = 0,265 \text{ г Na}_2\text{CO}_3.$$

При действии кислоты углекислый газ выделяется как из 0,265 г Na₂CO₃, образовавшегося при разложении NaHCO₃, так и из Na₂CO₃, содержащегося в исходной смеси



причем из 1 моля Na₂CO₃ выделяется 1 моль CO₂.

Всего из $(z + 0,265) \text{ г Na}_2\text{CO}_3$ было получено 168 мл CO₂.

Из 106 г Na_2CO_3 выделяется 22 400 л CO_2 .

из $(z+0,265)$ г Na_2CO_3 — 168 мл CO_2 ,

$z=0,53$ г Na_2CO_3 .

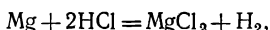
Следовательно, в 1 г загрязненного препарата содержалось 0,42 г NaHCO_3 (42%), 0,53 г Na_2CO_3 (53%) и $1 - (0,42+0,53)=0,05$ г примесей (5%).

412. В смеси содержится x г тетралина плотностью 0,971 и $(100-x)$ г пентана плотностью 0,626, т. е. $0,971x + 0,626(100-x) = 0,902 \cdot 100$, $x=80$.

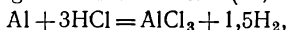
Следовательно, содержание пентана в смеси составляет 80%.

(При решении предполагается, что при смешивании объем жидкостей не изменяется, соответственно зависимость плотности от объемов или масс взятых жидкостей линейна. Это предположение справедливо только для жидкостей со слабыми межмолекулярными взаимодействиями, например для углеводородов парафинового или циклопарафинового рядов. В случае полярных жидкостей, например воды и спирта, наблюдается контракция — уменьшение объема смеси по сравнению с объемами взятых веществ — и зависимость плотности смеси от концентраций веществ уже не носит линейного характера; тогда предложенный метод решения приводит к ошибочным результатам.— *Ред.*)

413. При действии соляной кислоты в реакцию вступают магний и алюминий



24 г Mg вытесняет 1 моль (22,4 л) H_2 ;



27 г Al вытесняет 1,5 моля (33,6 л) H_2 .

В 0,4 г смеси содержится $(x : 24)$ молей Mg и $(y : 27)$ молей Al, при взаимодействии которых с HCl выделяется соответственно $x_1 = (22,4 \cdot x : 24)$ л H_2 и $x_2 = (33,6 \cdot y : 27)$ л H_2 .

$$\frac{22,4x}{24} + \frac{33,6y}{27} = \frac{358,4}{1000}, \text{ или } \frac{x}{12} + \frac{y}{9} = 0,032. \quad (1)$$

Количество окиси меди, которую можно получить из смеси, эквивалентно количеству содержащейся в смеси меди 1 моль (80 г) CuO эквивалентен 64 г (1 моль) Cu, 0,05 г CuO — z г Cu, $z=0,04$ г Cu.

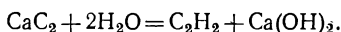
Следовательно, в 0,4 г смеси содержится 0,04 г Cu (10%) и 0,4—0,04=0,36 г смеси Mg и Al, тогда

$$x + y = 0,36. \quad (2)$$

Решая систему уравнений (1) и (2), получаем

$$\begin{cases} \frac{x}{12} + \frac{y}{9} = 0,032, & x = 0,288 \text{ г Mg (72\%),} \\ x + y = 0,36, & y = 0,072 \text{ г Al (18\%).} \end{cases}$$

414. Ацетилен образуется при действии на карбид кальция воды



Объем выделившегося газа в пересчете на нормальные условия равен

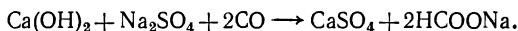
$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{p_0(273 + t^\circ\text{C})} = \frac{753 \cdot 0,72 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 0,6692 \text{ л,}$$

или $0,6692 : 22,4 = 0,0299$ моля.

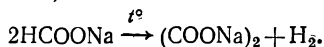
При взаимодействии с H_2O 1 моля CaC_2 выделяется 1 моль C_2H_2 ; следовательно, в образце содержалось 0,0299 моля, или $0,0299 \cdot 64 = 1,912$ г, CaC_2 ($M=64$), что составляет

$$\frac{1,912 \cdot 100}{2,5} = 76,5\% \text{ CaC}_2.$$

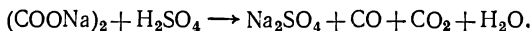
415. В результате реакции окиси углерода, входящей в состав воздушного (генераторного) газа, с основанием, протекающей при нагревании CO под давлением, образуется соль муравьиной кислоты (соединение A):



Формиаты при прокаливании разлагаются, образуя оксалаты (соединение B)

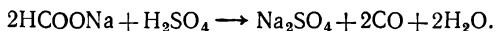


При нагревании с концентрированной серной кислотой щавелевая кислота и ее соли выделяют смесь окиси и двуокиси углерода

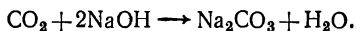


Если формиат превращается в оксалат не полностью, то при действии серной кислоты он, как и сама муравьиная

кислота, выделяет окись углерода (соединение С)



При пропускании смеси СО и СО₂ через раствор щелочи СО₂ поглощается и остается окись углерода



Увеличение объема газа, о котором говорится в задаче, связано с тем, что оксалат содержал примесь формиата: 2 моля формиата образуют 1 моль оксалата и после удаления СО₂ дают 1 моль СО.

1 моль формиата дает 1 моль СО, т. е. вдвое больше, чем оксалат, полученный из того же количества формиата.

Если образец, имеющий массу m , содержит x г формиата натрия HCOONa ($M=68$) и $(m-x)$ г оксалата натрия $(\text{COONa})_2$ ($M=134$), то при действии на него серной кислоты выделяется

$$V_1 = \left(\frac{m-x}{134} + \frac{x}{68} \right) V_0 \text{ л окиси углерода,}$$

где V_0 — объем моля газа при определенных (нормальных) условиях. Чистый оксалат натрия той же массы m в тех же условиях выделил бы

$$V_2 = \frac{m}{134} V_0 \text{ л окиси углерода,}$$

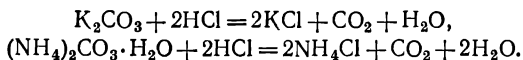
а так как по условию задачи $V_1 : V_2 = 1,2$, то

$$\left(\frac{m-x}{134} + \frac{x}{68} \right) V_0 = 1,2 \cdot \frac{m}{134} \cdot V_0, \quad 134x - 68x = (1,2 - 1) \cdot 68 \cdot m, \\ \frac{x}{m} = \frac{0,2 \cdot 68}{66} = 0,206,$$

т. е. в образце содержится 20,6% HCOONa .

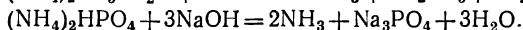
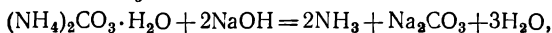
416. 1,5 г смеси содержат x г K_2CO_3 ($M=138$), y г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M=114$) и $(1,5-x-y)$ г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($M=132$), или соответственно $(x : 138)$; $(y : 114)$ и $(1,5-x-y)$ молей каждой из солей.

1 моль как K_2CO_3 , так и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дает 1 моль СО₂ ($M=44$)



$[(x : 138) + (y : 114)]$ молей смеси этих солей выделяют $(0,271 : 44)$ моля СО₂.

1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и 1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, дает 2 моля NH_3



$[(y : 114) + (1,5 - x - y) : 132]$ молей смеси солей выделяют $(0,328 : 17)$ молей NH_3 .

Решаем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{x}{138} + \frac{y}{144} = \frac{0,271}{44}, \\ \frac{2y}{144} + \frac{2(1,5 - x - y)}{132} = \frac{0,328}{17}; \end{cases}$$

$$57x + 69y = \frac{0,271 \cdot 69 \cdot 57}{22}$$

$$66y + 57 \cdot 1,5 - 57x - 57y = \frac{0,328 \cdot 57 \cdot 66}{17}$$

$$\frac{78y = 48,4 + 72,7 - 85,5 = 35,6}{}$$

$$x = 0,30 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3, \quad y = 0,45 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Следовательно, в смеси содержится $1,5 - 0,3 - 0,45 = 0,75 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Тогда процентный состав смеси

$$\text{K}_2\text{CO}_3: \frac{0,3 \cdot 100}{1,5} = 20\%,$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}: \frac{0,45 \cdot 100}{1,5} = 30\%,$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4: \frac{0,75 \cdot 100}{1,5} = 50\%.$$

(Если количества веществ выразить в молях, то получим несколько более удобную для решения систему уравнений

$$138x + 114y + 132z = 1,5,$$

$$x + y = \frac{0,271}{44} = 0,00616,$$

$$2y + 2z = \frac{0,328}{17} = 0,0193. - \text{Ред.})$$

417. В 132 г (1 моль) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($M=132$) содержится 28 г (2 моля) N

в 100 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - x_1 \text{ г N,}$

$$x = 21,2\%.$$

В 98%-ном препарате содержится $21,2 \cdot 0,98 = 20,8\%$ азота.

В 53 г (1 моль) NH_4Cl ($M=53$) содержится 28 г N,

в 100 г $\text{NH}_4\text{Cl} - x_2 \text{ г N,}$

$x_2 = 26,4\%$, в 96%-ном препарате содержится $26,4 \cdot 0,96 = 25,35\%$ N.

В 292 г (1 моль) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($M=292$) содержится 84 г N,

в 100 г $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — x_3 г N,
т. е. в препарате содержится $x_3 = 28,8\%$ азота.

В 236 г (1 моль) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M=236$) содержится 28 г N,

в 100 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — x_4 г N,
 $x_4 = 11,9\%$, в 94%-ном препарате содержится $11,9 \times 0,94 = 11,15\%$ азота.

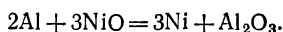
На 400 га земли при норме 15 кг/га потребуется $400 \times 15 = 6000$ кг связанного азота, которые будут содержаться в $6000 \cdot 0,208 = 6000 : 0,208 = 28\,846$ кг $\approx 28,8$ т 98%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

$6000 : 0,2535 = 23,67$ т 98%-ного NH_4Cl ,

$6000 : 0,288 = 20,83$ т 100%-ного $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

$6000 : 0,119 = 50,42$ т 94%-ного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

418. Алюминий восстанавливает оксид никеля(II)



В 100 г сплава содержится 52,21 г Al и 47,79 г Ni.

По уравнению реакции

2 моля Al восстанавливают 3 моля NiO, образуя 3 моля Ni.

Следовательно,

54 г Al соответствуют $3 \cdot 75 = 225$ г NiO и $3 \cdot 59 = 177$ г Ni,

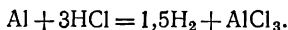
x_1 г Al — x_2 г NiO и 47,79 г Ni,

$x_1 = 14,58$ г Al, $x_2 = 60,75$ г NiO.

Таким образом, до реакции в смеси находилось 60,75 г оксида никеля(II) NiO и $14,58 + 52,21 = 66,79$ г алюминия.

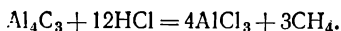
Общая масса смеси, взятой для алюминотермии, равна $60,75 + 66,79 = 127,54$ г, при этом она включает $(66,79 : 127,54) \cdot 100 = 52,4\%$ Al и $100 - 52,4 = 47,6\%$ NiO.

419. При реакции смеси алюминия и его карбида с соляной кислотой образуется смесь водорода и метана



1 моль алюминия ($A=27$) выделяет 1,5 моля водорода; если в смеси x молей Al (масса $27x$), то выделяется $1,5x$

молей H_2 .



1 моль карбида алюминия Al_4C_3 ($M=144$) выделяет 3 моля CH_4 ; если в смеси y молей Al_4C_3 (масса $144y$), то выделяется $3y$ молей CH_4 .

Полученные 0,76 л газовой смеси в условиях опыта содержат

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{738 \cdot 0,76}{760 \cdot 0,082 \cdot 300} = 0,03 \text{ моля газов.}$$

На основании этих данных можно составить систему алгебраических уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} 27x + 144y = 1,04 \\ 1,5x + 3y = 0,03 \end{array} \right\} \cdot 18 \quad - \quad \frac{27x + 144y = 1,04}{27x + 54y = 0,54} \\ \hline 90y = 0,50$$

отсюда $y = 0,50 : 90 = 0,00556$ моля, или $0,00556 \cdot 144 = 0,80$ г, Al_4C_3 , что составляет $(0,80 : 1,04) \cdot 100 = 77\%$;
 $x = 0,02 - 2 \cdot 0,00556 = 0,02 - 0,01112 = 0,00888$ моля, или $0,00888 \cdot 27 = 0,24$ г, Al , что составляет $(0,24 : 1,04) \cdot 100 = 23\%$.

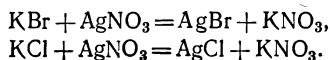
В газовой смеси содержится $1,5x = 0,00888 \cdot 1,5 = 0,01332$ моля, или $0,01332 \cdot 2 = 0,02664$ г, H_2 ($M=2$) и $3y = 3 \cdot 0,00556 = 0,01668$ моля, или $0,01668 \cdot 16 = 0,2669$ г, CH_4 ($M=16$). Общая масса равна $0,02664 + 0,2669 = 0,2935$ г, что при объеме 0,76 л соответствует плотности $0,2935 : 0,76 = 0,3862$ г/л (при 27°C и давлении 738 мм рт. ст.).

(Задачу можно решить, выразив количество веществ в граммах и молях, тогда соответствующая система уравнений будет иметь вид

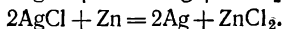
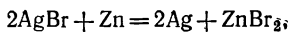
$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = 1,04, \\ \frac{x}{18} + \frac{3y}{144} = 0,03, \end{array} \right.$$

однако в этом случае при определении плотности газа потребуется дополнительный пересчет.)

420. В смеси содержалось x г KBr и y г KCl . При добавлении раствора нитрата серебра выпал осадок галогенидов серебра



При восстановлении галогенидов было получено металлическое серебро



1 моль КВг ($M=119,01$) образует 1 моль AgBr, который при восстановлении дает 1 моль серебра ($A=107,88$), следовательно, из x г КВг будет получено

$$m_1 = \frac{107,88 \cdot x}{119,01} \text{ г Ag.}$$

1 моль KCl ($M=75,58$) образует 1 моль AgCl, из которого получается 1 моль Ag ($A=107,88$), отсюда

$$m_2 = \frac{107,88 \cdot y}{74,01} \text{ г Ag.}$$

Составляем систему алгебраических уравнений

$$\begin{cases} x + y = 0,4934 \text{ (масса смеси галогенидов),} \\ \frac{107,88 \cdot x}{119,01} + \frac{107,88}{74,01} = 0,5494 \text{ (масса серебра),} \end{cases}$$

$$x = 0,4934 - y.$$

$$\frac{107,88 \cdot (0,4934 - y)}{119,01} + \frac{107,88}{74,01} = 0,5494,$$

$$y = 0,1868 \text{ г KCl, } x = 0,3066 \text{ г КВг.}$$

Процентное содержание солей в смеси

$$\text{KCl: } \frac{0,1868 \cdot 100}{0,4934} = 37,86\%,$$

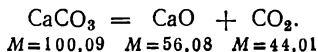
$$\text{КВг: } \frac{0,3066 \cdot 100}{0,4934} = 62,14\%.$$

(Составление и решение системы упрощается, если массу серебра выразить в молях: $(0,5494 : 107,88) = 0,005$, тогда

$$\begin{cases} 119,01x + 74,01y = 0,4934 \\ x + y = 0,005 \end{cases} \quad \cdot 74,1 \quad - \quad \begin{array}{r} 119,01x + 74,01y = 0,4934 \\ 74,01x + 74,01y = 0,3769 \\ \hline 45x = 0,1165 \end{array}$$

$x = 0,0259$ моля, или $0,0259 \cdot 119,01 = 0,31$ г, КВг.— *Ред.*)

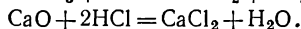
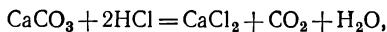
421. При прокаливании смеси разлагается только карбонат кальция



$$M=100,09 \quad M=56,08 \quad M=44,01$$

Потеря массы 44,01 г соответствует разложению 100,09 г CaCO_3 . Если масса образца равнялась 100 г, то уменьшение ее при прокаливании на 15% соответствует 15 г. Таким образом, в смеси содержалось $x = (15 : 44,01) \cdot 100,09 = 34,11$ г или 34,11% CaCO_3 и $100 - 34,11 = 65,89\%$ CaO .

В реакции с соляной кислотой участвуют оба компонента смеси



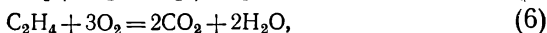
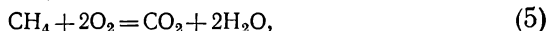
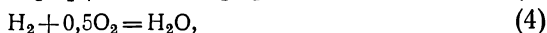
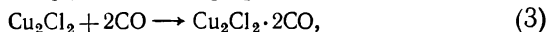
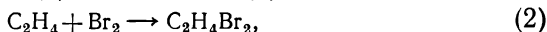
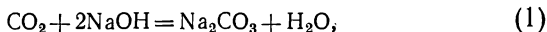
В 100 г смеси содержится 34,11 г, или $34,11 : 50,045 = 0,682$ г-экв, CaCO_3 ($M=100,09$; $\Delta=50,045$) и 68,89 г или $68,89 : 28,04 = 2,349$ г-экв, CaO ($M=56,08$; $\Delta=28,04$), т. е. всего $0,681 + 2,349 = 3,030$ г-экв веществ, которые могут прореагировать с 3,03 г-экв HCl .

В 1000 мл 2 н. HCl содержится 2 г-экв HCl ,

в V мл 2 н. HCl — 3,03 г-экв HCl ,

$$V = \frac{3,03 \cdot 1000}{2} = 1515 \text{ мл 2 н. HCl на 100 г смеси.}$$

422. Отдельные компоненты газовой смеси последовательно удалялись с помощью следующих реакций:



Из уравнений реакций (1), (2) и (3) видно, что последовательно были удалены CO_2 (2,5 мл), C_2H_4 (4 мл) и CO (7,5 мл), а поскольку, взятый объем светильного газа составлял 100 мл, в нем содержалось (по объему) 2,5% CO_2 , 4% C_2H_4 и 7,5% CO .

Кроме того, в смеси содержалось (по объему) $x\%$ водорода и $y\%$ метана. Из уравнений реакции сгорания (4)—(7) следует, что после сгорания 100 ммоль исходного светильного газа

x ммоль H_2 дают x ммоль H_2O ,

y ммоль CH_4 — $2y$ ммоль H_2O и y ммоль CO_2 ,

4 ммоль C_2H_4 — 8 ммоль H_2O и 8 ммоль CO_2 ,

7,5 ммоль CO — 7,5 ммоль CO₂,
 2,5 ммоль CO₂ остаются без изменения, т. е. 2,5 ммоль CO₂

Всего из 100 ммоль образуется $(x+2y+8)$ ммоль H₂O и $(y+18)$ ммоль CO₂.

По условию задачи было получено

$$\frac{2,052}{0,018} = 114 \text{ ммоль H}_2\text{O}$$

и

$$\frac{2,112}{0,044} = 48 \text{ ммоль CO}_2,$$

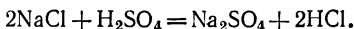
следовательно:

$$\begin{cases} x+2y+8=114, \\ y+18=48, \end{cases}$$

откуда $y=30$, $x=46$, а поскольку мольные доли совпадают с объемными, то в смеси содержалось 46% H₂ и 30% CH₄.

Остающаяся часть $100-(46+30+2,5+4+7,5)=100-90=10\%$ приходится на азот, т. е. смесь имела следующий процентный состав (по объему): 46% H₂, 30% CH₄, 75% CO, 4% C₂H₄, 2,5% CO₂ и 10% N₂.

423. По условиям задачи хлорид натрия превращается (при повышенной температуре) в сульфат натрия



В смеси содержалось x г NaCl и $(3,750-x)$ г Na₂SO₄. Из 2 моль NaCl ($M=58,454$) образуется 1 моль Na₂SO₄ ($M=142,06$), поэтому x г NaCl дают

$$m = \frac{142,06 \cdot x}{2 \cdot 58,454} \text{ г Na}_2\text{SO}_4.$$

Масса смеси после превращения хлорида в сульфат составляет

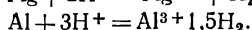
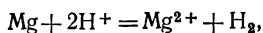
$$m_1 = \frac{142,06 \cdot x}{166,908} + (3,750 - x) = 4,234, \quad x = 2,254 \text{ г.}$$

Следовательно, смесь имела следующий процентный состав: $(2,254 : 3,750) \cdot 100 = 60,1\%$ NaCl и соответственно $100-60,1=39,9\%$ Na₂SO₄.

424. Определяем нормальность раствора смеси кислот:

$$V_1 \cdot n_1 + V_2 \cdot n_2 = n_x (V_1 + V_2), \quad 2 \cdot 6 + 3 \cdot 4 \cdot 2 = n_x (2+3), \text{ т. е. } n_x = 7,2.$$

В 50 мл этого раствора содержится $7,2 \cdot 0,05 = 0,36$ г-экв смеси кислот (0,36 г-экв ионов водорода):



В 3,51 г смеси содержится x г-экв, или 12,16 x г, магния ($A = 24,32$, $\Theta = 12,16$) и y г-экв, или $9y$ г, алюминия ($A = 27$, $\Theta = 9$), причем

$$\begin{cases} x + y = 0,36, \\ 12,16x + 9y = 3,51; \end{cases} \quad \begin{array}{r} 9x + 9y = 3,24 \\ 12,16x + 9y = 3,51 \\ \hline 3,16x = 0,27 \end{array}$$

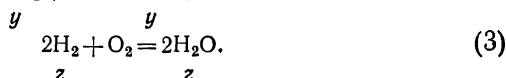
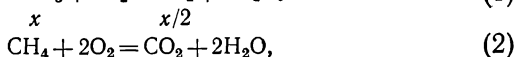
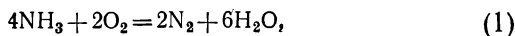
$$x = 0,0854 \text{ г-экв Mg}, \quad y = 0,36 - 0,0854 = 0,2746 \text{ г-экв Al}.$$

Таким образом, в смеси содержится $0,0854 \cdot 12,16 = 1,04$ г Mg, что составляет $(1,04 : 3,51) \cdot 100 = 29,6\%$, и $0,2746 \cdot 9 = 2,47$ г Al, или $(2,47 : 3,51) \cdot 100 = 70,4\%$.

Задачу можно также решить, воспользовавшись системой уравнений

$$\begin{cases} x + y = 0,351, \\ \frac{x}{12,16} + \frac{y}{9} = 0,36. \end{cases}$$

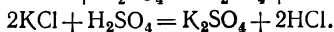
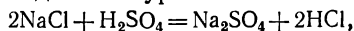
425. Сгорание компонентов смеси происходит по уравнениям



Из приведенных уравнений реакций следует, что x объемов NH_3 после сгорания и удаления паров воды дают $x/2$ объемов N_2 , y объемов CH_4 дают y объемов CO_2 , вода же, образовавшаяся при сгорании z объемов H_2 , а также NH_3 и CH_4 , полностью поглотится.

Поскольку $x + y + z = 1$, а по условиям задачи $x/2 + y = 2/5 (x + y + z)$ и $x/2 = 1/10 (x + y + z)$, то $x/2 + y = 0,4$ и $x/2 = 0,1$, т. е. $x = 0,2$ и $y = 0,3$. Следовательно, $z = 1 - 0,2 - 0,3 = 0,5$. Таким образом, в смеси содержалось 20% NH_3 , 30% CH_4 и 50% H_2 .

426. Реакция хлоридов с концентрированной серной кислотой происходит по уравнениям



2 моля NaCl ($M=58,45$) дают 1 моль Na_2SO_4 ($M=142,05$).

x г NaCl дадут $\frac{142,05}{2 \cdot 58,45} \cdot x$ г $= 1,215x$ г Na_2SO_4 .

2 моля KCl ($M=74,55$) дают 1 моль K_2SO_4 ($M=174,25$).

y г KCl дадут $\frac{174,25}{2 \cdot 74,55} \cdot y = 1,1686y$ г K_2SO_4 .

Решаем систему уравнений

$$\begin{cases} x + y = 64, & x = 24 \text{ г NaCl,} \\ 1,215x + 1,1686y = 76,08, & y = 40 \text{ г KCl.} \end{cases}$$

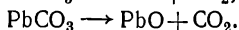
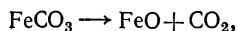
Следовательно, процентный состав смеси

$$\frac{24 \cdot 100}{64} = 37,5\% \text{ NaCl; } \frac{40 \cdot 100}{64} = 62,5\% \text{ KCl.}$$

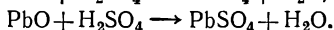
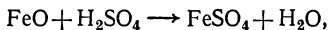
(Если количества веществ выразить в молях, то получим систему уравнений

$$\begin{cases} 58,45x + 74,55y = 64, & x = 0,3298 \text{ моля NaCl,} \\ 71,02x + 87,12y = 76,08, & y = 0,5365 \text{ моля KCl. — Ред.)} \end{cases}$$

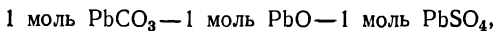
427. При прокаливании карбонатов происходят реакции



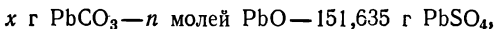
При обработке оксидов серной кислотой образуются сульфаты



На 1 моль выделяющегося CO_2 образуется 1 моль сульфата, причем в отличие от сульфата железа сульфат свинца нерастворим в разбавленной серной кислоте.



$$M = 267 \qquad 1 \text{ моль} \qquad M = 303$$



$$x = 133,1 \text{ г PbCO}_3, \quad n = 0,5 \text{ моля PbO}.$$

На долю CO_2 , выделившегося из FeCO_3 , приходится $0,9 - 0,5 = 0,4$ моля, следовательно, в состав смеси входило $0,4$ моля, или $116 \cdot 0,4 = 46,4$ г, FeCO_3 ($M=116$). Общая масса смеси $133,1 + 46,4 = 179,5$ г, ее процентный состав

$$\frac{133,1 \cdot 100}{179,5} = 74,5\% \text{ PbCO}_3; \quad \frac{46,4 \cdot 100}{179,5} \text{ или } 100 - 74,5 = 25,5\% \text{ FeCO}_3.$$

428. В газовой смеси, полученной после реакции карбида кальция с водой, содержится

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{729,9 \cdot 280}{760 \cdot 0,082 \cdot 290} = 11,29 \text{ моля газов.}$$

На долю фосфористого водорода приходится

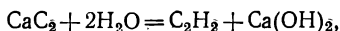
$$n_i = \frac{p_i \cdot n}{p \cdot d} = \frac{8,6 \cdot 11,29}{729,9 \cdot 13,55} = 0,0098 \text{ моля}$$

(изменение давления указано в миллиметрах водяного, а не ртутного столба, поэтому давление делится на плотность ртути).

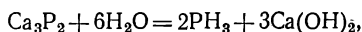
Процентное содержание PH_3 находим из соотношения

$$\frac{V_i}{V} \cdot 100 = \frac{n_i}{n} \cdot 100 = \frac{p_i}{pd} = \frac{8,6}{729,9 \cdot 13,55} \cdot 100 = 0,087\%.$$

В газовой смеси содержалось также $n - n_1 = 11,29 - 0,0098 \approx 11,28$ моля ацетилена.



по уравнению реакции 1 моль C_2H_2 образуется из 1 моля CaC_2 ($M=64,1$), т. е. в 1 кг технического карбида кальция содержалось $11,28 \cdot 64,1 = 723,0$ г CaC_2 .



по уравнению реакции 1 моль PH_3 образуется из 0,5 моля Ca_3P_2 ($M=182,3$), т. е. в 1 кг карбида содержалось $(0,0098 \cdot 182,3) : 2 = 0,89$ г Ca_3P_2 .

Содержание этих веществ в 100 г технического карбида кальция (процентное содержание) в 10 раз меньше, чем получено выше, т. е. составляет 72,3 г CaC_2 и 0,09 г Ca_3P_2 . Таким образом, процентный состав исследуемого карбида кальция: 72,3% CaC_2 и 0,09% Ca_3P_2 .

429. В 5 г сплава содержится x г свинца и y г олова. Отсюда получаем систему уравнений

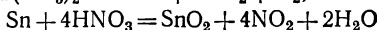
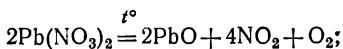
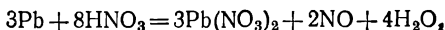
$$\begin{cases} x + y = 5, & x = 2,476 \text{ г Pb,} \\ x + \frac{16}{207} \cdot x + y + \frac{32}{119} \cdot y = 5,87, & y = 2,524 \text{ г Sn.} \end{cases}$$

Следовательно, в сплаве содержится примерно по 50% каждого из компонентов.

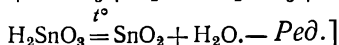
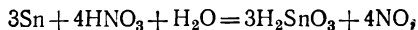
[Превращение металлов в оксиды происходит в процессе следующих реакций:



или



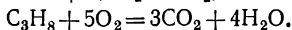
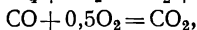
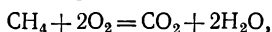
или



430. В смеси содержится x л пропана и y л метана и окиси углерода (вместе),

$$x + y = 13,7. \quad (1)$$

При сгорании смеси реакции идут по уравнениям



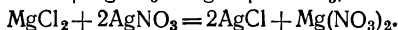
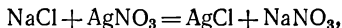
Из 1 моля метана или окиси углерода получается 1 моль CO_2 , а из 1 моля пропана образуется 3 моля CO_2 , соответственно из y л ($\text{CO} + \text{CH}_4$) получается y л CO_2 , а из x л C_3H_8 — $3x$ л CO_2 , откуда

$$3x + y = 25,7. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) находим: $2x = 25,7 - 13,7 = 12$, $x = 6$ л C_3H_8 , $y = 13,7 - 6 = 7,7$ л смеси ($\text{CH}_4 + \text{CO}$).

Следовательно, процентное содержание (по объему) пропана C_3H_8 в смеси равно $(6 : 13,7) \cdot 100 = 43,8\%$.

431. В 0,1645 г смеси содержится x г NaCl и y г MgCl_2 , или $(x : 58,45)$ молей NaCl и $(y : 95,23)$ молей MgCl_2 , которые прореагируют с $[(x : 58,45) + (2y : 95,23)]$ молями AgNO_3



В 30 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 содержится $0,03 \cdot 0,1 = 0,003$ г-экв AgNO_3 .

Следовательно, можно составить систему алгебраических уравнений

$$\begin{cases} x + y = 0,1645, \\ \frac{x}{58,45} + \frac{2}{95,23} = 0,003, \end{cases}$$

$$y=0,1645-x; 95,23x+2\cdot 58,45(0,1645-x)=0,003\cdot 58,45\times \\ \times 95,23; 21,67x=19,23-16,7,$$

$$x=\frac{2,53}{21,67}=0,1168 \text{ г NaCl},$$

что составляет

$$\frac{0,1168\cdot 100}{0,1645}=71\% \text{ NaCl}.$$

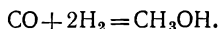
Следовательно, в смеси содержалось 71 % NaCl и $100-71=29\%$ MgCl_2 .

(Для решения удобнее составить другую систему уравнений, выразив количества веществ в молях:

$$\begin{cases} x+2y=0,003, \\ 58,45x+95,23y=0,1645, \end{cases} \quad \begin{array}{r} 58,45x+116,9y=0,17535 \\ -58,45x+95,23y=0,1645 \\ \hline 21,67y=0,01085 \end{array}$$

откуда $y=0,0005$ моля, т. е. 0,0477 г MgCl_2 , что составляет $(0,0477 : 0,1645) \cdot 100=29\%$ MgCl_2 и $100-29=71\%$ NaCl.—*Ред.*)

432. Синтез метанола протекает в соответствии с уравнением



После приведения объема газовой смеси до реакции к нормальным условиям устанавливаем, что она содержала 1 объем CO и 2,5 объема H_2 , т. е. общий объем смеси равнялся $V_0=3,5$ единиц объема. Если принять, что в реакцию вступило x объемов CO и $2x$ объемов H_2 , то в газовой смеси после реакции будет содержаться $(1-x)$ объемов CO, $(2,5-2x)$ объемов H_2 и x объемов CH_3OH (в виде паров). Общий объем газовой смеси после приведения его к нормальным условиям должен быть равен $V_0=(3,5-2x)$ единиц объема.

На основании уравнения Менделеева — Клапейрона

$$p_1V'=\frac{p_0V_0'T_1}{T_0} \quad \text{и} \quad p_2V''=\frac{p_0V_0''T_2}{T_0},$$

следовательно,

$$\frac{p_1V'}{p_2V''}=\frac{V_0'T_1}{V_0''T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{p_2}=\frac{V_0'T_1}{V_0''T_2},$$

так как $V'=V''$,

$$\frac{740}{1200}=\frac{3,5\cdot 303}{(3,5-2x)\cdot 573}, \quad 3,5-2x=\frac{1200\cdot 3,5\cdot 303}{740\cdot 573}=3,$$

откуда $x=0,25$ единиц объема, т. е. в указанных условиях прореагировало 25 % CO.

После реакции в газах содержалось 0,25 единиц объема паров CH_3OH , что составляет

$$\frac{0,25 \cdot 100}{3} = 8,3\% \text{ CH}_3\text{OH (по объему)}.$$

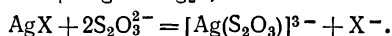
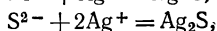
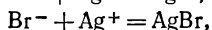
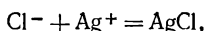
(Уравнение для определения x можно легко вывести, воспользовавшись не объемами реагирующих газов, а их мольными количествами, которые находятся из уравнения газового состояния

$$pV = nRT, \quad V = \frac{nRT}{p}.$$

Поскольку $V' = V''$,

$$\frac{3,5T_1}{p_1} = \frac{(3,5 - 2x)T_2}{p_2}, \quad \frac{3,5 \cdot 303}{740} = \frac{(3,5 - 2x) \cdot 573}{1200}. \text{ — } Ped.)$$

433. Проведенные при анализе реакции могут быть описаны следующими сокращенными ионными уравнениями:



В растворе тиосульфата натрия из выпадающих осадков не растворяется сульфид серебра. По его массе можно определить содержание Na_2S в смеси

$$\frac{78 \text{ г Na}_2\text{S}}{248 \text{ г Ag}_2\text{S}} = \frac{x \text{ г Na}_2\text{S}}{0,992 \text{ г Ag}_2\text{S}}, \quad x = 0,312 \text{ г Na}_2\text{S}.$$

Суммарная масса хлорида и бромида серебра ($\text{AgCl} + \text{AgBr}$) равна $2,031 - 0,992 = 1,039$ г, а масса смеси хлорида и бромида натрия ($\text{NaCl} + \text{NaBr}$) составляет $0,841 - 0,312 = 0,529$ г. Если принять, что в смеси содержится y г NaCl ($M=58,5$) и z г NaBr ($M=163$), то

$$\begin{aligned} y + z &= 0,529, \\ \frac{58,5 \text{ г NaCl}}{143,5 \text{ г AgCl}} &= \frac{y}{a}, & a &= \frac{143,5y}{58,5}, \\ \frac{103 \text{ г NaBr}}{188 \text{ г AgBr}} &= \frac{z}{b}, & b &= \frac{188z}{103}. \end{aligned} \quad (1)$$

Поскольку $a+b=1,039$,

$$\frac{143,5y}{58,5} + \frac{188z}{103} = 1,039. \quad (2)$$

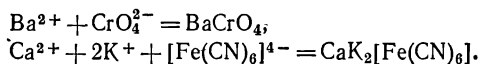
Решая систему уравнений (1) — (2), находим: $y=0,117$ г NaCl, $z=0,412$ г NaBr.

Процентное содержание солей в образце смеси: $(0,117 : 0,841) \cdot 100 = 13,9\%$ NaCl; $(0,312 : 0,841) \cdot 100 = 37,1\%$ Na_2S и $(0,412 : 0,841) \cdot 100 = 49\%$ NaBr.

(Алгебраическая система уравнений, где количества галогенидов выражены в молекулярных массах и молях, имеет вид

$$\begin{cases} 58,5y + 103z = 0,529, & y = 0,002 \text{ моля, или } 0,117 \text{ г, NaCl,} \\ 143,5y + 188z = 1,039, & z = 0,004 \text{ моля, или } 0,412 \text{ г, NaBr. — Ред.)} \end{cases}$$

434. Соли образованы угольной кислотой, т. е. являются карбонатами, которые дают растворимые ацетаты. Для катионов, входящих в состав солей, в условии задачи указаны характерные реакции



Следовательно, в состав исходной смеси входили CaCO_3 и BaCO_3 .

Объем выделившегося CO_2 (в пересчете на нормальные условия) составляет

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{p_0(273 + t^\circ \text{C})} = \frac{750 \cdot 243,5 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 20)} = 224 \text{ мл,}$$

т. е. было получено 224 мл CO_2 , что соответствует 0,01 моля, или 0,44 г.

В смеси содержится x г CaCO_3 и y г BaCO_3 .

$$x + y = 1,448. \quad (1)$$

Масса CaO составляет a г, масса BaO — b г

$$a + b = 1,448 - 0,44 = 1,008 \text{ г.} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} M_{\text{CaCO}_3} : M_{\text{CaO}} &= x : a & M_{\text{BaCO}_3} : M_{\text{BaO}} &= y : b \\ a &= \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} x = \frac{56}{100} x = 0,56x, & b &= \frac{M_{\text{BaO}}}{M_{\text{BaCO}_3}} y = \frac{153,4}{197,4} y = 0,777y. \end{aligned}$$

Составляем систему уравнений (1) — (2)

$$\begin{cases} 0,56x + 0,777y = 1,008, & -0,56x + 0,777(1,448 - x) = 1,008, \\ x + y = 1,448, & -0,56x - 0,777x = 1,008 - 1,125, \end{cases}$$

$$x = \frac{0,117}{0,217} = 0,539 \text{ г CaCO}_3; \quad y = 1,448 - 0,539 = 0,909 \text{ г BaCO}_3.$$

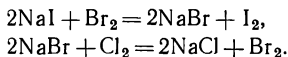
Процентное содержание солей в смеси: $(0,539 : 1,448) \times 100 = 37,2\%$ CaCO_3 , $(0,90 : 1,448) \cdot 100\% = 62,8\%$.

(Алгебраическую систему легче и проще можно составить с использованием молярных величин

$$\begin{cases} x + y = 0,01 \\ 100x + 197,4y = 1,448 \end{cases} \cdot 100 \quad \begin{array}{r} 100x + 100y = 1 \\ -100x + 197,4y = 1,448 \\ \hline 97,4y = 0,448 \end{array}$$

$y = 0,0046$ моля, т. е. $0,0046 \cdot 197,4 = 0,908$ г, BaCO_3 ,
 $x = 0,0054$ моля, т. е. $0,0054 \cdot 100 = 0,540$ г, CaCO_3 .—
 Ред.)

435. Последовательно протекали следующие реакции:



Если принять, что молекулярные массы имеют округленные значения

$$M_{\text{NaI}} = 150, \quad M_{\text{NaBr}} = 103, \quad M_{\text{NaCl}} = 59,5$$

и в состав смеси входит x молей NaI и y молей NaBr , то

$$\Delta m_1 = 150x - 103x = 47x,$$

$$\Delta m_2 = 103(x + y) - 58,5(x + y) = 44,5(x + y).$$

По условию $\Delta m_1 = \Delta m_2$, т. е. $47x = 44,5(x + y)$, $2,5x = 44,5y$,

$$x = \frac{89}{5} \cdot y.$$

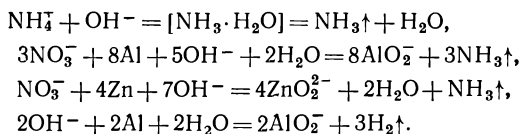
Первоначальная масса смеси

$$m_0 = 150x + 103y = 150 \cdot \frac{89}{5} \cdot y + 103y = 2773y,$$

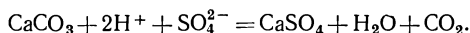
в ней содержится $103y$ г NaBr , следовательно, процентное содержание NaBr равно $(103y : 2773y) \cdot 100 = 3,715\%$.

436. В состав образца аммиачной селитры входят нитрат аммония NH_4NO_3 , карбонат кальция CaCO_3 и неизвестные примеси. При нагревании образца с раствором ще-

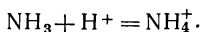
лочи и сплавом Декарда происходят реакции



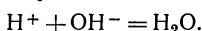
При действии серной кислоты на содержащийся в образце известняк выделяется CO_2



Выделяющийся аммиак поглощается кислотой



Избыток кислоты оттитровывается щелочью



Из 1 моля нитрата аммония образуется 2 моля аммиака, поэтому количество молей соли в образце вдвое меньше количества грамм-эквивалентов кислоты, израсходованной на поглощение аммиака

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{1}{2} (n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 0,062 - 0,1 \cdot 0,014) = \\ &= \frac{1}{2} (0,0124 - 0,0014) = 0,0055 \text{ моля } \text{NH}_4\text{NO}_3.\end{aligned}$$

Содержание NH_4NO_3 в образце

$$c\% = \frac{n_1 \cdot M_1}{m_1} = \frac{0,0055 \cdot 80}{1} = 44\% \text{ } \text{NH}_4\text{NO}_3.$$

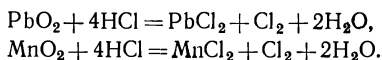
Масса двуокиси углерода, выделившейся из известняка при действии серной кислоты

$$\begin{aligned}m_{\text{CO}_2} &= m_{\text{селитры}} + m_{\text{кислоты}} - m_{\text{сульфата}} = \\ &= 8,3 + 22,310 - 28,784 = 1,826 \text{ г}.\end{aligned}$$

Содержание CaCO_3 ($M=100$) в образце $(1,826 : 44) \cdot 100 = 4,15$ г CaCO_3 , что соответствует $(4,15 : 8,3) \cdot 100 = 50\%$ CaCO_3 .

Следовательно, образец содержит 44% NH_4NO_3 , 50% CaCO_3 и 6% инертных примесей.

437. При действии соляной кислоты на оксиды марганца (IV) и свинца(IV) происходит окисление хлористого водорода, причем на 1 моль оксида образуется 1 моль хлора



Если в смеси содержится x молей, т. е. $239,21x$ г, PbO_2 ($M=239,21$), и y молей, т. е. $86,93 y$ г, MnO_2 ($M=86,93$), то масса смеси составляет

$$239,21x + 86,93y = 1,4673. \quad (1)$$

Эта смесь выделяет $x+y$ молей хлора, причем

$$x+y=n=\frac{pV}{RT}=\frac{1,02 \cdot 0,2913}{0,082 \cdot 290}=0,0125. \quad (2)$$

Решаем систему алгебраических уравнений

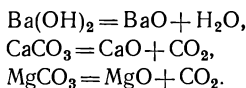
$$\begin{cases} 239,21x + 86,93y = 1,4673, \\ x + y = 0,0125, \end{cases} \quad \begin{array}{r} 236,21x + 86,93y = 1,4673 \\ - 86,93x + 86,93y = 1,0866 \\ \hline 152,28x = 0,3807 \end{array}$$

$x=0,0025$, $y=0,01$, т. е. в смеси содержалось $0,0025 \times 239,21=0,5980$ г PbO_2 и $86,93 \cdot 0,01=0,8693$ г MnO_2 , что составляет $(0,5980 : 1,4673) \cdot 100=40,75\%$ PbO_2 и $(0,8693 : 1,4673) \cdot 100$ (или $100-40,75$)= $59,25\%$ MnO_2 .

438. В смеси содержится x молей $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M=171$), y молей CaCO_3 ($M=100$) и z молей MgCO_3 ($M=84$). Масса исходной смеси

$$m_0 = 171x + 100y + 84z = 3,05 \text{ г.} \quad (1)$$

При прокаливании смеси происходит разложение гидроксида и карбонатов



После прокаливании смесь содержит x молей BaO ($M=153$), y молей CaO ($M=56$) и z молей MgO ($M=40$).

Масса смеси оксидов

$$m_1 = 153x + 56y + 40z = 2,21 \text{ г.} \quad (2)$$

Двуокись углерода ($M=44$) поглощается гидроксидом калия, а пары воды, первоначально поглощенные KOH , удаляются при прогревании до $150-200^\circ\text{C}$, следовательно, в трубке поглощается $(y+z)$ молей CO_2

$$\begin{aligned} 2\text{KOH} + \text{CO}_2 &= \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \\ m_2 &= 44(y+z) = 0,66. \end{aligned} \quad (3)$$

Решаем сначала систему алгебраических уравнений
(1) — (2)

$$\begin{cases} 171x + 100y + 84z = 3,05 \\ 153x + 56y + 40z = 2,21 \end{cases} \begin{array}{l} \cdot 17 \\ \cdot (-19) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} -2907x + 1700y + 1428z = 51,85, \\ -2907x - 1064y - 760z = -41,99, \end{array} \quad \begin{array}{l} 636y + 668z = 9,86. \end{array}$$

Далее полученное уравнение объединяем в систему с уравнением (3):

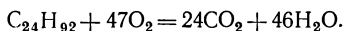
$$\begin{cases} 636y + 668z = 9,86 \\ 44y + 44z = 0,66 \end{cases} \begin{array}{l} \cdot 11 \\ \cdot (-159) \end{array} \quad \begin{array}{r} -6996y + 7348z = 108,46 \\ -6996y - 6996z = -104,94 \\ \hline 352z = 3,52 \end{array}$$

$z = 0,01$; $44y + 44z = 44y + 44 \cdot 0,01 = 44y + 0,44 = 0,66$; $44y = 0,22$; $y = 0,005$;

$171x + 100 \cdot 0,005 + 84 \cdot 0,01 = 171x + 0,5 + 0,84 = 3,05$; $171x = 1,71$; $x = 0,01$.

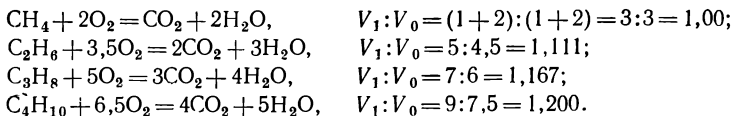
Таким образом, в смеси содержалось $171 \cdot 0,01 = 1,71$ г $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $100 \cdot 0,005 = 0,5$ г CaCO_3 и $84 \cdot 0,01 = 0,84$ г MgCO_3 ; всего: 3,05 г.

439. Формально на основании количественного соотношения продуктов сгорания ($\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 24 : 46$) можно записать формулу несуществующего углеводорода $\text{C}_{24}\text{H}_{92}$ и уравнение его «сгорания»



Число атомов водорода в $\text{C}_{24}\text{H}_{92}$ превышает число атомов водорода в парафинах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$).

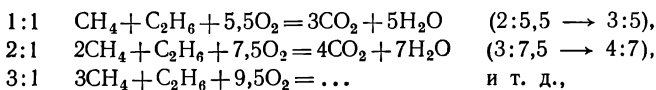
К газообразным относятся углеводороды, содержащие 1—4 атома углерода. Уравнения их сгорания и отношение объемов образующихся веществ к объему стехиометрической смеси, соответствующей уравнению сгорания, можно записать следующим образом:



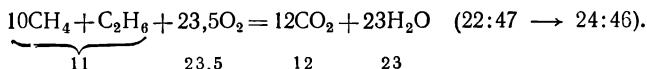
Объемные отношения для исследуемой газовой смеси, указанные в условиях задачи [$V_1 : V_0 = (24 + 46) : (22 + 47) = 70 : 69 = 1,014$], позволяют предположить, что одним из компонентов смеси является метан, так как только для

него $V_1 : V_0$ меньше, чем для исследуемой смеси; у всех остальных гомологов объем продуктов сгорания V_1 больше объема исходных веществ V_0 и $V_1 : V_0 > 1,014$. Ближайшим гомологом метана является этан, следовательно, смесь состояла из метана CH_4 и этана C_2H_6 .

Если последовательно рассмотреть все возможные объемные отношения исходных веществ и продуктов сгорания для смесей $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ (состава 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и т. д.)



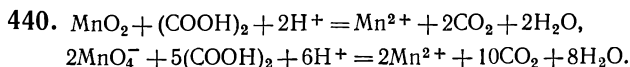
то легко убедиться, что условия задачи 10 : 1 выполняются только при соотношении



На основании этих данных несложно вычислить как объемный, так и весовой состав смеси углеводородов:

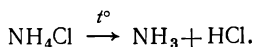
$$\frac{10 \cdot 100}{10 + 1} = 90,9\% \text{ CH}_4; \quad 9,1\% \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ (по объему),}$$

$$\frac{10 \cdot 16 \cdot 100}{10 \cdot 16 + 1 \cdot 30} = 84,2\% \text{ CH}_4; \quad 15,8\% \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ (по массе).}$$

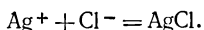


Образец содержит $(50 \cdot 0,1070 - 21,75 \cdot 0,1105) \cdot 10^{-3} = 2,947 \cdot 10^{-3}$ г-экв, или $0,5 \cdot 2,947 \cdot 10^{-3} \cdot 86,93 = 0,1281$ г, MnO_2 , что составляет $(0,1281 : 0,1762) \cdot 100 = 72,7\%$ MnO_2 (по массе).

441. При прокаливании улетучивается NH_4Cl

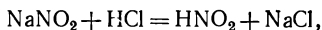


Методом аргентометрического титрования определяется суммарное количество грамм-эквивалентов NaCl и KCl



Путем определения содержания соли аммония во второй пробе по объему выделившегося азота устанавливается

содержание в ней ионов NH_4^+ :



Для вычисления состава смеси можно воспользоваться следующим методом: в первой пробе содержалось x молей NH_4Cl ($M=53,5$), y молей NaCl ($M=58,5$) и z молей KCl ($M=74,5$), отсюда

$$53,5x + 58,5y + 74,5z = 1,015. \quad (1)$$

Масса осадка 1,890 г AgCl соответствует $1,317 \cdot 10^{-2}$ моля AgCl , поэтому

$$y + z = 1,317 \cdot 10^{-2}. \quad (2)$$

Из образца массой 0,998 г было получено

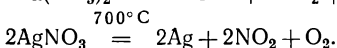
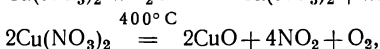
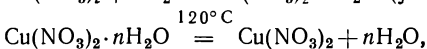
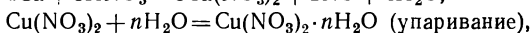
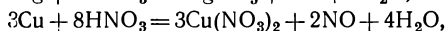
$$n = \frac{pV}{RT} = 1,867 \cdot 10^{-3} \text{ моля } \text{N}_2,$$

откуда следует, что в смеси содержалось $x = (1,867 \cdot 10^{-3} : 0,998) \cdot 10,15$ молей NH_4Cl .

Далее, решая систему уравнений (1) — (2) при уже определенном значении x , находим y и z .

Таким образом, смесь содержит $x \approx 9,8\%$ NH_4Cl , $y \approx 24,1\%$ NaCl , $z \approx 66,0\%$ KCl .

442. Описанные в задаче превращения можно выразить следующими химическими уравнениями:



Поскольку переход от смеси $\text{CuO} + \text{AgNO}_3$ ($m_1=0,7336$ г) к смеси $\text{CuO} + \text{Ag}$ ($m_2=0,5480$) соответствует потере «групп NO_3 » ($M=62$), связанных с серебром, то $\Delta m = 0,7336 - 0,5480 = 0,1856$ г, и количество серебра в сплаве

$$m_{\text{Ag}} = \frac{0,1856 \cdot 107,9}{62,0} = 0,3230 \text{ г}.$$

Этому количеству серебра соответствует $m_{\text{AgNO}_3} = (0,323 : 107,9) \cdot 169,9 = 0,5086$ г AgNO_3 . Следовательно,

в смеси содержится $m_{\text{CuO}} = 0,7336 - 0,5086 = 0,2250$ г, что соответствует

$$m_{\text{Cu}} = \frac{0,2250 \cdot 63,54}{79,54} = 0,1797 \text{ г.}$$

Таким образом, процентный состав сплава: $(0,3230 : 0,5134) \cdot 100 = 62,91\%$ Ag и $(0,1797 : 0,5134) \cdot 100 = 35,0\%$ Cu, кроме того в сплаве содержится $100 - (62,91 + 35,0) = 2,09\%$ примесей, не растворимых в азотной кислоте.

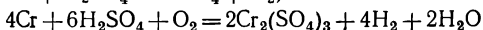
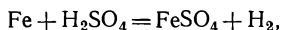
В смеси находилось $m = 1,1933 - 0,5086 = 0,6847$ г кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1 моль Cu соответствует 1 молю $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($M = 187,55$) и соответственно 1 молю $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($187,55 + 18,02n$) г.

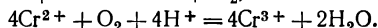
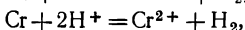
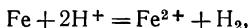
64,54 г Cu соответствует $(187,55 + 18,02n)$ г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$,

0,1797 г Cu — 0,6847 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отсюда $n = 3$, т. е. формула соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

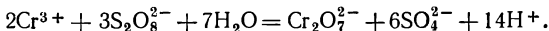
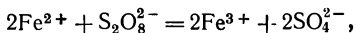
443. При растворении стали в разбавленной серной кислоте образуются сульфаты железа(II) и хрома(III)



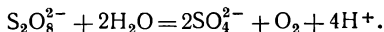
или



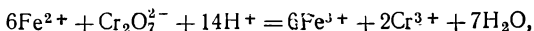
При действии персульфата аммония соединения железа(II) и хрома(III) окисляются до соли железа(III) и соединения хрома(VI), существующего в кислой среде в виде дихромат-ионов



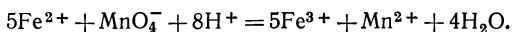
Избыток персульфата удаляется разложением при кипячении раствора



В дальнейшем дихромат-ионы окисляют соль железа(II) [из $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, т. е. из соли Моры]

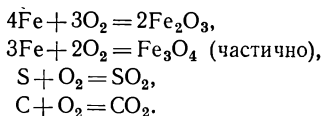


а избыток соли железа(II) определяется перманганатометрически

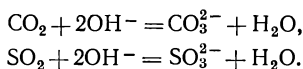


С раствором дихромата прореагировало $(35,0 - 15,0) \times \times 0,045 \cdot 10^{-3}$ г-экв соли железа(II), что соответствует содержанию в 9,672 г стали $10 \cdot 0,900 \cdot 10^{-3} \cdot 52/3 = 0,156$ г хрома. Следовательно, процентное содержание хрома (по массе) составляет $(0,156 : 9,672) \cdot 100 = 1,61\%$ хрома.

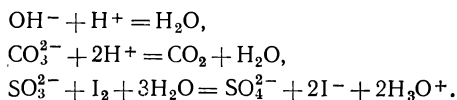
444. При сожжении образца стали происходит окисление входящих в ее состав элементов до оксидов



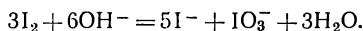
Летучие продукты (CO_2 и SO_2) поглощаются раствором щелочи



В дальнейшем избыток щелочи нейтрализуется и содержание сульфит-иона в нейтральной среде определяется иодометрически



(При нейтрализации необходимо также превратить карбонат в гидрокарбонат или свободную двуокись углерода, так как иод в щелочных растворах претерпевает сам по себе окислительно-восстановительное превращение

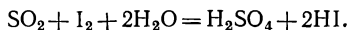


Поэтому иодометрическое определение в данном случае лучше вести в слабокислой среде. — *Ред.*)

Исследуемая проба раствора содержала $10^{-3} \times \times 3,35 \cdot 0,01125 \cdot 10 = 0,3768 \cdot 10^{-3}$ г-экв серы(IV) и, следовательно, $0,3768 \cdot 10^{-3} \cdot 32,06/2 = 6,04 \cdot 10^{-3}$ г серы.

Процентное содержание (по массе) серы в стали составляет $(6,04 \cdot 10^{-2} : 20,73) \cdot 100 = 0,029\%$.

445. Основная реакция происходит по уравнению



В 5,0 дм³ раствора содержится $245 : 254 = 0,965$ моля I_2 и $192 : 64 = 3$ моля SO_2 , но поскольку SO_2 берется в избытке, титр раствора следует рассчитывать по содержанию иода. 1 см³ раствора содержит $0,965/5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,193$ моля I_2 , что соответствует $0,193 \cdot 10^{-3} \cdot 36 = 6,95 \cdot 10^{-3}$ г воды.

Теоретически титр реактива Фишера равен $6,95 \cdot 10^{-3}$ г $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$.

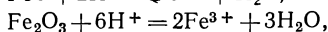
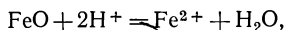
Для титрования была взята проба, содержащая $2,5 \cdot 10^{-3}/25 = 100$ мг воды, при этом реальный титр реактива Фишера оказался равным $100 : 38,5 = 2,60$ мг $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$.

Причиной отличия реального титра от теоретически вычисленного является трудность обезвоживания исходных реагентов: метанол, используемый как растворитель, содержит некоторое количество H_2O , которая реагирует с SO_2 и I_2 согласно приведенному выше уравнению, в результате реальный титр реактива Фишера понижается.

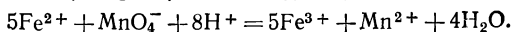
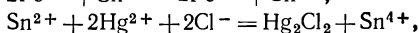
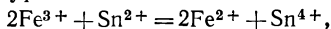
Пиридин принадлежит к органическим основаниям. Его роль, судя по всему, заключается в связывании образующейся серной кислоты, что смещает равновесие основной реакции вправо.

$25,0 \cdot 0,797 = 19,92$ г пробы метанола содержит $3,78 \cdot 2,60 = 9,83$ мг H_2O , следовательно, процентное содержание воды в метаноле квалификации «чистый для анализа» равно примерно $(9,83 : 19920) \cdot 100 \approx 0,05\%$, что соответствует стандарту.

446. а. Растворение компонентов руды в соляной кислоте происходит по уравнениям



возможны аналогичные реакции с другими соединениями железа, которые также приводят к образованию раствора солей Fe^{2+} и Fe^{3+} . Дальнейший анализ проходит по следующим уравнениям:

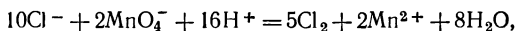


б. Раствор хлоридов содержит ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . После восстановления ионов Fe^{3+} ионами Sn^{2+} , избыток ионов

Sn^{2+} следует удалить с помощью HgCl_2 с тем, чтобы они не вступали в реакцию с MnO_4^- . Не растворимый в воде осадок каломели Hg_2Cl_2 очень медленно окисляется перманганатом, что позволяет быстро оттитровать соль железа(II).

в. Продукты окисления соли Fe^{2+} — ионы Fe^{3+} — придают раствору оранжево-красную окраску, что затрудняет определение эквивалентной точки.

Ионы MnO_4^- в кислой среде помимо ионов Fe^{2+} могут окислять также ионы Cl^- , в результате образуется свободный хлор:

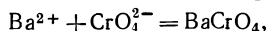
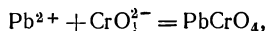


что может вызвать ошибку при определении содержания Fe^{2+} . На практике при выполнении анализа эти трудности исключаются добавлением смеси Рейнгартта — Циммермана.

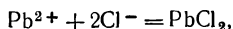
(Фосфорная кислота, входящая в состав этой смеси, образует с железом(III) бесцветные комплексы, а соль марганца(II) понижает окислительный потенциал превращения перманганат-ионов в ионы Mn^{2+} . — *Ред.*)

Содержание железа в образце $m_{\text{Fe}} = 10 \cdot 0,5585 \cdot V \cdot n = 0,5585 \cdot 28,35 \cdot 0,1050 = 1,663$ г, что соответствует $(1,663 : 3,156) \cdot 100 = 52,7\%$ Fe.

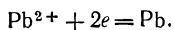
447. В уксуснокислом растворе выпадают осадки хроматов бария и свинца



суммарное содержание свинца и бария определено весовым методом.



хлорид свинца PbCl_2 достаточно хорошо растворяется в горячей воде, поэтому его выделение проводят при низкой температуре. Далее содержание свинца определяется электрохимически:



Атомные и молекулярные массы веществ: $A_{\text{Pb}} = 207,2$; $A_{\text{Ba}} = 137,3$; $A_{\text{Ca}} = 40,1$; $M_{\text{PbCrO}_4} = 323,2$; $M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 331,2$; $M_{\text{BaCrO}_4} = 253,3$; $M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 261,3$; $M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 164,1$.

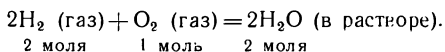
По результатам электрохимического анализа проба содержала 0,133 г Pb, что соответствует содержанию свинца в ней $(0,133 : 0,737) \cdot 100 = 18\%$ Pb (по массе).

Осадок хроматов содержал $(1,108 : 100) \cdot 18,1 = 0,200$ г Pb, что соответствует $(323,2 : 207,2) \cdot 0,200 = 0,312$ г PbCrO_4 , и $0,680 - 0,312 = 0,368$ г BaCrO_4 , что соответствует $(137,3 : 253,3) \cdot 0,368 = 0,199$ г Ba. Этим количеством свинца и бария соответствуют $(0,200 : 207,2) \cdot 331,2 = 0,319$ г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $(0,199 : 137,3) \cdot 261,3 = 0,381$ г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Кроме того, в смеси содержалось $1,108 - (0,319 + 0,381) = 0,408$ г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, что соответствует (в пересчете на металл) 0,098 г Ca.

Итак, в пересчете на металлы смесь содержит 18% Ba, 18% Pb и 9% Ca (по массе); содержание солей (в процентах по массе): 34,3% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 28,8% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 36,9% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

448. Раствор серной кислоты понижает свою концентрацию в результате поглощения воды, образующейся при сгорании водорода. Исходный раствор имел массу $0,0600 \times \times 1,80 = 0,108$ кг и содержал $0,108 \cdot 0,88 = 0,095$ кг H_2SO_4 и $0,108 - 0,095 = 0,013$ кг H_2O . В образовавшемся после поглощения паров воды растворе по-прежнему содержится 0,095 кг H_2SO_4 , что составляет теперь 87% (0,87 *m*), остальные 13% (0,13 *m*) приходятся на воду, т. е. масса воды равна $(0,095 : 0,87) \cdot 0,13 = 0,0142$ кг.

Следовательно, $0,0142 - 0,013 = 0,0012$ кг, или 1,2 г : 18 = = 0,067 моля, H_2O образовалось при реакции



Из мольных отношений следует, что для образования 0,067 моля H_2O в реакцию должно вступить 0,067 моля H_2 и 0,0385 моля O_2 из воздуха. Предполагая, что весь водород вступил в реакцию, можно считать, что до реакции в сосуде было 0,067 моля H_2 . Легко убедиться, что в удвоенном объеме воздуха содержится только $2 \cdot 0,067 \cdot 0,21 = = 0,028$ молей O_2 , т. е. меньше, чем необходимо для сгорания 0,067 моля H_2 . (Вероятно, в условии задачи говорится о двукратном избытке воздуха по сравнению с теоретически вычисленным. — *Ред*)

Тогда общий объем воздуха будет определяться количеством кислорода, необходимым для сгорания 0,067 моля

H_2 , которое равно $0,0385 \cdot 2 = 0,067$ моля O_2 . Принимая, что воздух содержит примерно 20% O_2 , на 0,067 моля O_2 должно приходиться $0,067 \cdot 4 = 0,268$ моля N_2 . Если пренебречь давлением паров воды над растворами и содержанием других газов в воздухе, то в сосуде до реакции должно находиться $n_1 = 0,067$ моля $\text{H}_2 + 0,067$ моля $\text{O}_2 + 0,278$ моля N_2 , т. е. 0,402 моля газов. Поскольку объемные отношения для газов пропорциональны мольным, то, следовательно, газовая смесь содержала до сгорания $(0,067 : 0,402) \cdot 100 = 16,7\% \text{ H}_2$, столько же, т. е. 16,7% O_2 и $16,7 \cdot 4 = 66,8\% \text{ N}_2$. После реакции в газовой смеси останется $0,067 : 2 = 0,0335$ моля O_2 и 0,268 моля N_2 , всего $n_2 = 0,0335 + 0,268 = 0,3015$ моля газов.

Таким образом, газовая смесь содержит $(0,0335 : 0,3015) \cdot 100 = 11,1\% \text{ O}_2$ и $100 - 11,1 = 88,9\% \text{ N}_2$ (по объему).

$$p_1 V = n_1 R T, \quad p_2 V = n_2 R T,$$

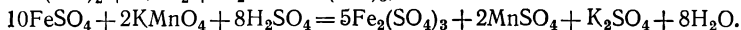
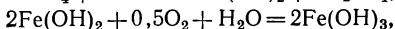
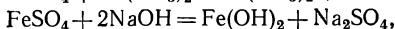
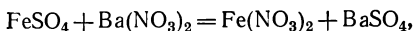
поскольку объем сосуда один и тот же (изменением объема жидкости можно пренебречь) и температура не изменилась, то

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{0,3015}{0,402} = 0,75, \quad \text{т. е. составляет } 75\% \text{ } p_1.$$

Следовательно, давление изменилось в $1 : 0,75 = 1,33$ раза.

449. Имеются в виду P_2O_5 , H_2SO_4 и CaCl_2 .

450. По описанию свойств соли можно сделать вывод, что она представляет собой сульфат железа(II)



0,02 М раствор KMnO_4 ($\mathcal{E} = M/5$, так как $\text{Mn}^{+7} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{+2}$) имеет концентрацию $0,02 \cdot 5 = 0,1$ н.

На титрование 1,389 г соли израсходовано $0,1 \cdot 0,05 = 0,005$ г-экв KMnO_4 , которые прореагировали с 0,005 г-экв FeSO_4 ($M = \mathcal{E} = 151,8$), т. е. в образце содержится $151,8 \times 0,005 = 0,759$ г безводного FeSO_4 и $1,389 - 0,759 = 0,63$ г кристаллизационной воды.

$$(\text{FeSO}_4)_x : (\text{H}_2\text{O})_y, \quad x : y = \frac{0,759}{151,8} : \frac{0,63}{18} = 5 : 35 = 1 : 7.$$

Следовательно, формула кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

451. В исследуемом веществе содержится $[(5,28 \cdot 12) : (2, 58 \cdot 44)] \cdot 100 = 55,81\%$ С и $[(1,62 \cdot 2) : (2,58 \cdot 18)] \cdot 100 = 7,00\%$ Н. Кроме того, вещество содержит $100 - (55,81 + 7,00) = 37,19\%$ О. Формула вещества $C_xH_yO_z$.

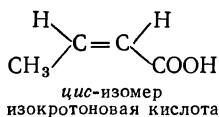
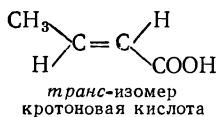
$12x : y : 16z = 55,81 : 7 : 37,19$; $x : y : z = 2 : 3 : 1$, поэтому простейшая формула C_2H_3O ($M_0 = 43$ и $M = 43n$).

Поскольку $50 < M < 100$, то $n = 2$, следовательно, молекулярная формула вещества $C_4H_6O_2$. Соединение $C_4H_6O_2$ (ряд $C_nH_{2n-2}O_2$) реагирует со щелочами и может относиться к кислотам. Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия указывает на наличие в нем кратной связи >C=C< , т. е. соединение имеет формулу C_3H_5COOH .

Ход синтеза позволяет приписать веществу строение $CH_3-CH=CH-COOH$.

1. $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ — получение карбида кальция,
2. $CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$ — получение ацетилена,
3. $HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{2+}} CH_3CHO$ — реакция Кучерова,
4. $2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO$ — альдольная конденсация,
5. $CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{H^+} CH_3CH=CHCHO$ — кротоновая конденсация,
6. $CH_3CH=CH-CHO + Ag_2O \rightarrow CH_3CH=CH-COOH$ — окисление альдегида.

Кислота $CH_3-CH=CH-COOH$ существует в виде двух геометрических изомеров



Молекулярной формуле $C_4H_6O_2$ отвечают также винилуксусная кислота $CH_2=CH-CH_2-COOH$, метакриловая кислота $CH_2=C(CH_3)-COOH$, метилакрилат $CH_2=CH-COO-CH_3$, винилацетат $CH_3-COO-CH=CH_2$, аллилформиат $HCOO-CH_2-CH=CH_2$, пропаргиловый гликоль $HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH$, (диоксиметилацетилен, бутин-2-диол-1,4) и еще ряд циклических и ациклических соединений.

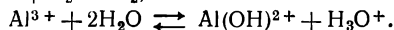
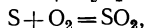
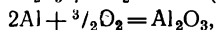
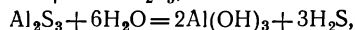
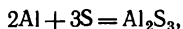
Важное промышленное значение имеют в производстве высокомолекулярных соединений и пластмасс винилацетат, метилакрилат и метакриловая кислота.

452. A — диметиловый эфир, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$; B — этиловый спирт, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$.

453. Соединение, содержащее элементы A и B , под действием воды гидролизуется с выделением газа, обладающего неприятным запахом. A_xB_y может представлять собой либо соль слабой кислоты и сильного основания, либо соль сильной кислоты и слабого основания.

Соединение A_nC_m принадлежит к числу самых твердых веществ, из которых наиболее известны корунд Al_2O_3 и карборунд SiC (карбид кремния).

Элементы B и C образуют газообразное соединение B_aC_b , растворимое в воде и обладающее кислым характером (покраснение лакмусовой бумаги). Возможно, данным соединением являются оксиды SO_2 или CO_2 . В этом случае C — кислород, тогда A_mC_m — оксид алюминия Al_2O_3 (корунд). Следовательно, A — алюминий, B — сера и C — кислород.



[гидролиз $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — соединения A , B и C].

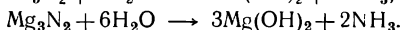
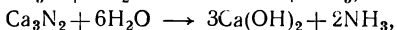
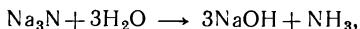
454. Вещество A_xB_y под действием воды гидролизуется с образованием гидроксида металла $\text{A}(\text{OH})_n$ и газообразного вещества H_mB , обладающего основными свойствами. Такие свойства характерны для соединений металлов и неметаллов, расположенных в первых периодах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. К числу типичных неметаллов, расположенных в первых периодах, принадлежат F , Cl , S , N , P , C , Si .

Галогениды металлов гидролизуются только частично, а соли щелочных и щелочноземельных металлов практически не гидролизуются.

Оксиды металлов не образуют с водой газообразных продуктов, пероксиды могут выделять кислород, не обладающий основным характером. Карбиды при действии воды образуют углеводороды, для которых также не характерны основные свойства.

Условию задачи удовлетворяют нитриды и фосфиды. В случае нитридов реакции с водой приводят к образова-

нию аммиака и основания



Однако гидроксид натрия хорошо растворим в воде, растворимость гидроксида кальция также достаточно велика. Поэтому условию задачи гораздо в большей степени соответствует нитрид магния.

Аналогично ведет себя и фосфид магния, но по количественным данным $[\text{Mg}_3\text{N}_2 - \text{Mg} : \text{N} = 3 \cdot 24 : 2 \cdot 14 = 72 : 28 = 18 : 7; \text{Mg}_3\text{P}_2 - \text{Mg} : \text{P} = 3 \cdot 24 : 2 \cdot 31 = 72 : 62 = 18 : 15,5; M_{\text{NH}_3} = 17; M_{\text{PH}_3} = 34 \text{ (по условию } M = 0,76 \cdot 22 \approx 17)]$ условию удовлетворяет Mg_3N_2 .

Следовательно, задача действительно имеет единственное решение: А — магний, В — азот, A_xB_y соответствует Mg_3N_2 .

455. Данные о синтезе соли из металла и неметалла позволяют утверждать, что она является солью бескислородной кислоты и имеет общую формулу M_xR_y , где R — остаток бескислородной кислоты.

Поскольку, согласно условию, металл М в процессах окисления не меняет своей степени окисления, следует считать, что в реакции с азотной кислотой окислению подвергается только кислотный остаток R. При этом образуется малорастворимая соль кислородсодержащей кислоты с анионом RO_z .

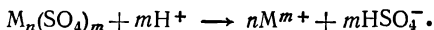
Предположение, что при действии азотной кислоты образуется малорастворимая соль азотной кислоты, неприемлемо, так как соли азотной кислоты достаточно хорошо растворимы в воде. Следовательно, новая соль, образовавшаяся при окислении, имеет формулу $\text{M}_n(\text{RO}_z)_m$.

Далее известно, что после выпаривания остается только соль $\text{M}_n(\text{RO}_z)_m$, которая с трудом растворяется лишь в концентрированной серной кислоте. Поэтому можно допустить, что речь идет об образовании кислой соли или о вытеснении серной кислотой летучей кислородсодержащей кислоты. Однако кислородсодержащие кислоты, соли которых могут быть получены окислением соответствующих солей бескислородных кислот, как правило, нелетучи.

Реакция соли А с кипящей соляной кислотой предполагает образование малорастворимого на холоде, но раство-

римого при нагревании хлорида и вытеснение летучей или слабой бескислородной кислоты.

На основании приведенных рассуждений разумно предположить, что в состав исходной соли *A* в качестве кислотного остатка входил сульфид-анион. Сульфид-ион S^{2-} при действии горячей концентрированной азотной кислоты может окисляться до сульфат-иона SO_4^{2-} . В таком случае соль *B* представляет собой сульфат, который при действии концентрированной серной кислоты превращается в кислую соль



В качестве катиона в состав солей мог входить свинец, хлорид которого растворим в горячей воде, а сульфат растворяется в концентрированной серной кислоте. Эквивалентная масса металла *M* может быть определена из соотношения масс сульфата *B* ($\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_M + 48$) и хлорида *C* ($\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_M + 35,5$).

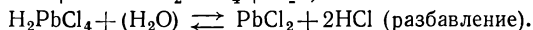
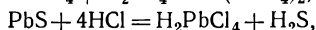
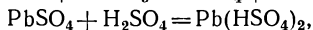
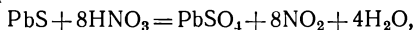
$\mathcal{E}_M + 35,5$ соответствует $\mathcal{E}_M + 48$,

1,668 г (*C*) — 1,818 г (*B*),

$$\mathcal{E}_M = \frac{1,668 \cdot 48 - 1,818 \cdot 35,5}{1,818 - 1,668} = 104.$$

Действительно, полученное значение эквивалента соответствует эквиваленту свинца ($A = 208$, $\mathcal{E} = 104$), что вполне согласуется с описанным поведением его солей.

Следовательно, исходная соль *A* может представлять собой сульфид свинца PbS , который при кипячении с концентрированной азотной кислотой образует сульфат свинца (*B*) $PbSO_4$, растворимый в концентрированной серной кислоте. При кипячении же сульфида свинца с соляной кислотой может образовываться хлорид свинца, растворимый в горячей воде и концентрированной соляной кислоте и выпадающий в осадок при охлаждении и разбавлении раствора



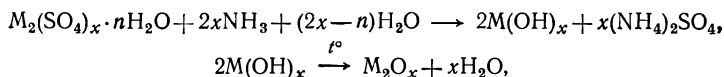
(Учитывая разную растворимость хлорида и сульфата в воде, можно допустить, что массы выпавших осадков малорастворимых (но не практически нерастворимых) солей несколько не соответствуют данным в условии коли-

чественным соотношениям. Тогда следует предположить, что эквивалентная масса определена приблизительно, и близкое значение эквивалента (108) имеет серебро, поведение солей которого похоже на поведение солей свинца, но хуже согласуется с данными задачи, в частности касающимися растворимости хлорида в горячей воде. В решении уточнены уравнения реакций, протекающих при растворении PbS и PbCl_2 в соляной кислоте. — *Ред.*)

456. В 20 мл полученного раствора содержится

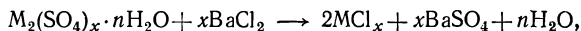
$$m_1 = \frac{56,75 \cdot 20}{500} = 2,27 \text{ г кристаллогидрата.}$$

С этим количеством соли проведены следующие реакции:



при этом получено $m_2 = 0,348$ г оксида M_2O_x ,

$$\frac{\text{M}_2(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}}{m_1} = \frac{\text{M}_2\text{O}_x}{m_2}, \quad (1a)$$



где получено $m_3 = 2,381$ г BaSO_4 ,

$$\frac{\text{M}_2(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}}{m_1} = \frac{x \cdot \text{BaSO}_4}{m_3} \quad (16)$$

[формулы веществ в уравнениях (1a) и (16) обозначают соответствующие молекулярные массы].

Если эквивалент металла $\mathfrak{M} = A_M/x$, то, поделив уравнения (1a) и (16) на x , получим систему алгебраических уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{2\mathfrak{M} + M_{\text{SO}_4} + \frac{n}{x} M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_1} &= \frac{2\mathfrak{M} + A_O}{m_2} \\ \frac{2\mathfrak{M} + M_{\text{SO}_4} + \frac{n}{x} M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_1} &= \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{m_3} \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Поскольку левые части уравнений (2) одинаковы, то

$$\frac{2\mathfrak{M} + A_O}{m_2} = \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{m_3},$$

откуда

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_2}{m_3} \cdot M_{\text{BaSO}_4} - A_O \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{0,348}{2,381} \cdot 244,43 - 16 \right) = 9,06.$$

Теперь, зная \mathcal{E}_M , из системы уравнений (2) находим отношение n/x :

$$\frac{n}{x} = \frac{m_1}{m_3} \cdot \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\mathcal{E}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \frac{n}{x} = 5,98 \approx 6.$$

Атомная масса металла $A = \mathcal{E} \cdot x$, причем $1 \leq x \leq 4$ (в солях степень окисления катиона не превышает 4), и имеет целочисленное значение. Составим таблицу возможных значений атомных масс:

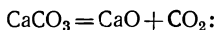
x	1	2	3	4
A	9,06	18,12	27,18	36,24

(Для водных растворов можно ограничиться $x \leq 3$, так как соли катионов M^{+4} полностью гидролизуются.)

Два из полученных значений атомных масс близки к атомным массам Be и Al, однако только у алюминия ($A = 26,98$; $\mathcal{E} \approx 9$) наблюдается соответствие эквивалента и атомной массы (бериллий не одно-, а двухвалентен).

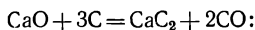
Следовательно, неизвестная соль представляет собой кристаллогидрат сульфата алюминия и при $n = 6x$ имеет формулу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

457. Минерал представляет собой CaCO_3 (кальцит, известняк, мрамор).

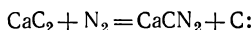


A — оксид кальция (негашеная известь) CaO ;

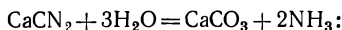
B — двуокись углерода (углекислый газ) CO_2 ;



C — карбид кальция CaC_2 ;



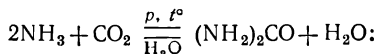
D — цианамид кальция CaCN_2 ;



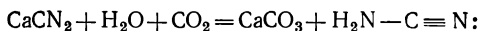
E — аммиак NH_3 ;



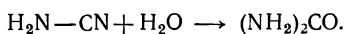
I — кислый углекислый аммоний (гидрокарбонат или бикарбонат аммония);



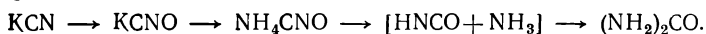
H — мочеви́на (карба́мид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$;



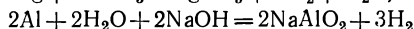
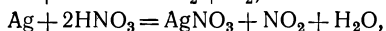
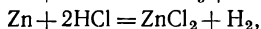
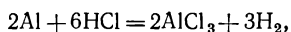
F — циана́мид $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$, превращающийся в *H*:



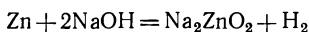
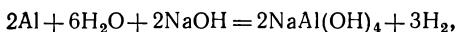
Мочевина была получена в 1828 г. Ф. Вёлером при изомеризации циановокислого аммония по схеме



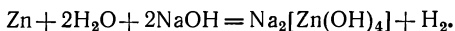
458. Металл I — серебро Ag (медь не подходит по своей окраске, так как имеет красный цвет, ртуть — по агрегатному состоянию); металл II — алюминий Al; металл III — цинк Zn.



или

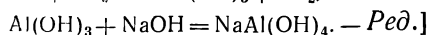
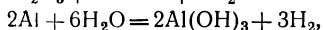
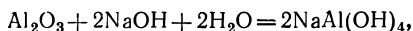


или



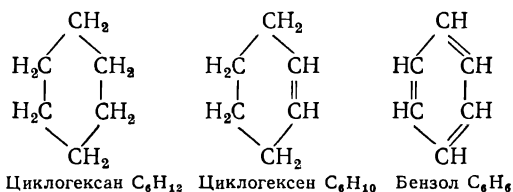
Серебро в электрохимическом ряду напряжений стоит после водорода и растворимо в азотной кислоте.

Алюминий растворяется как в растворах кислот, так и щелочей, но пассивируется концентрированными азотной и серной кислотами. [Растворы щелочей удаляют с поверхности металла защитный слой Al_2O_3 . Металл реагирует с водой, причем образующийся амфотерный гидроксид растворяется в избытке раствора щелочи

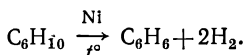
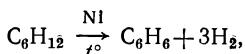


Цинк ведет себя сходно с алюминием, но на его поверхности не получается плотной защитной оксидной пленки, и он не пассивируется азотной кислотой.

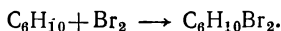
459. Ртуть Hg и сера S. Киноварь HgS.



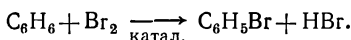
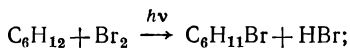
(Толуол и гомологи бензола не удовлетворяют условиям задачи, поскольку в них алифатические радикалы, связанные с ароматическим ядром, подвергаются окислению.) Получение бензола из циклогексана и циклогексена происходит по уравнениям



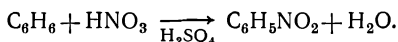
Циклогексен быстро взаимодействует с бромом и обесцвечивает бромную воду



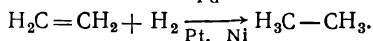
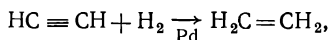
Циклогексан реагирует с бромом на свету, а бензол — в присутствии катализаторов ($FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$):



Бензол под действием нитрующей смеси (концентрированные серная и азотная кислоты) образует нитросоединения

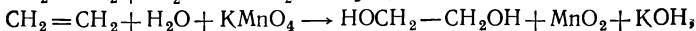
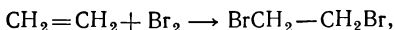


461. Неизвестными углеводородами являются этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 .

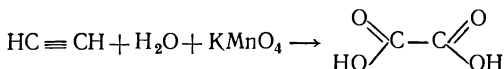
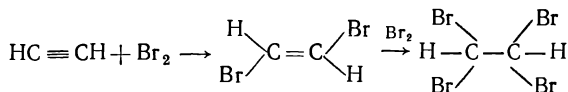


Углеводороды различаются по своему отношению к бромной воде и раствору перманганата калия:

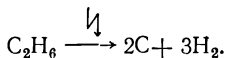
этан не реагирует с бромной водой и раствором KMnO_4 , этилен обесцвечивает эти растворы



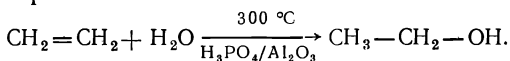
ацетилен также реагирует с этими веществами



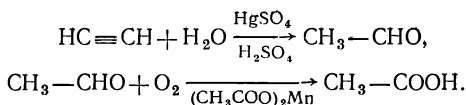
Под действием искрового электрического разряда этан разлагается, причем объем выделяющегося водорода втрое больше объема взятого газа



Этилен используется для промышленного получения этилового спирта



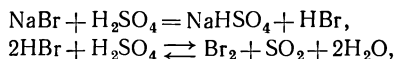
Уксусную кислоту получают из ацетилена по следующей схеме:



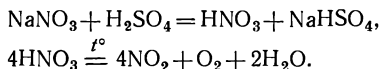
462. Если при взаимодействии веществ с соляной кислотой не происходило выделения газа, то после этого исследования из списка можно вычеркнуть карбонат, сульфит, нитрит и тиосульфат, а также ацетат (если нет запаха уксусной кислоты). Тогда в списке остаются NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaBr и Na_3PO_4 . Из них с раствором BaCl_2 в кислой среде (а раствор содержит соляную кислоту) реагирует только Na_2SO_4 . Если при этом не выпадает осадка (фосфат бария в кислой среде не выпадает в осадок из-за образования растворимых в воде кислых солей), то в списке остаются NaCl , NaNO_3 , NaBr , Na_3PO_4 .

Из них с концентрированной серной кислотой без выделения летучих (HCl, HBr, HNO₃) веществ реагирует только Na₃PO₄.

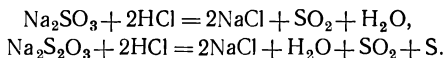
(Реакция с NaBr приводит к образованию не только HBr, но и свободного брома



а азотная кислота при нагревании улетучивается, причем происходит ее частичное разложение с образованием бурой двуокиси азота



В первой серии опытов сульфит и тиосульфат по-разному реагируют с соляной кислотой: хотя запах SO₂ ощущается в обоих случаях, но тиосульфат, кроме того, выделяет осадок серы, не растворимой в соляной кислоте



Только Na₃PO₄ не образует летучих веществ



463. При рассмотрении возможных обменных реакций можно установить следующее:

а) сульфат натрия дает осадки с ионами свинца, кальция и бария,

б) карбонат натрия выделяет осадки с теми же ионами,

в) нитрат бария дает осадки с анионами SO₄²⁻ и CO₃²⁻,

г) нитрат свинца дает осадки с анионами Cl⁻, SO₄²⁻ и CO₃²⁻,

д) хлорид кальция образует осадки с солями Pb²⁺, SO₄²⁻ и CO₃²⁻,

е) хлорид свинца PbCl₂ растворим в горячей воде.

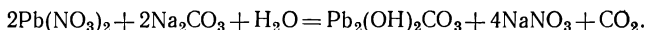
Вещества 3 и 4, по-видимому, представляют собой нитрат свинца и хлорид кальция. Поэтому можно предположить, что в пробирках находились следующие соединения: 1—Ba(NO₃)₂; 2—Na₂SO₄ или Na₂CO₃; 3—Pb(NO₃)₂ или CaCl₂; 4—Pb(NO₃)₂ или CaCl₂; 5—Na₂SO₄ или Na₂CO₃.

Однако при сливании растворов Na₂SO₄ и CaCl₂ образуется малорастворимый CaSO₄, который выделяется

только после достижения определенной концентрации, поэтому первые капли раствора могут не вызвать выпадения осадка. Следовательно, из пар $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ только в первой, где образуется гипс, осадок выпадает не сразу, так как он растворим лучше карбонатов кальция и свинца или сульфата свинца.

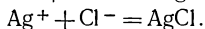
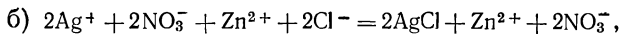
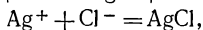
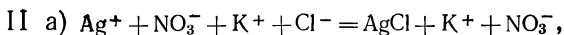
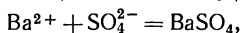
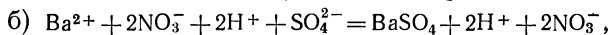
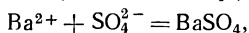
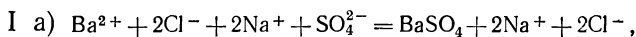
Таким образом, в растворе 2 содержится Na_2SO_4 , а в растворе 4— CaCl_2 , в итоге получаем: 1— $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 2— Na_2SO_4 ; 3— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 4— CaCl_2 ; 5— Na_2CO_3 .

(При обсуждении реакций следует также учесть образование основных солей свинца, в частности $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, что позволяет легко отличить пару $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по выделению газа:



Предложенное решение справедливо только при строго определенных концентрациях растворов, так как в паре $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, как и в паре $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$, при малых концентрациях выпадение осадка может произойти не сразу, при больших же концентрациях осадки выпадут мгновенно.— *Ред.*)

466. Описанные явления можно объяснить, если учесть, что взятые вещества в водном растворе диссоциированы и в реакции вступают гидратированные ионы

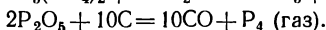
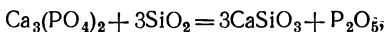


В первых двух реакциях, если взять одинаковые количества растворов равной нормальной концентрации, образуется одно и то же количество осадка BaSO_4 , тепловой эффект реакций также будет одинаковым.

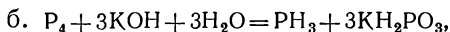
Аналогично образование равных количеств осадка AgCl из растворов одной и той же нормальности будет сопровождаться одинаковым тепловым эффектом. (Различием в теп-

лостей разбавленных растворов солей можно пренебречь. — *Ред.*)

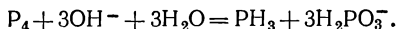
467. а. Фосфор получают прокаливанием фосфорита с песком и углем:



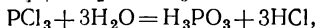
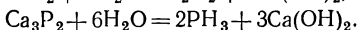
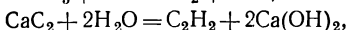
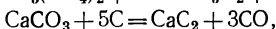
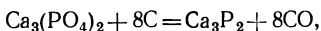
Пары фосфора конденсируются, и расплавленный фосфор кристаллизуется с образованием кристаллической аллотропной α -модификации белого фосфора.



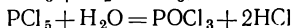
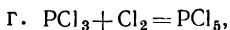
в ионном виде:



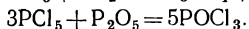
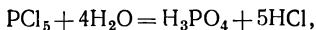
Запах ацетилена, полученного из технического карбида кальция, обусловлен примесями PH_3 , так как известняк, используемый для производства CaC_2 , содержит примеси фосфоритов



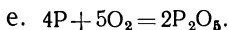
PCl_3 «дымит» на воздухе, поскольку его пары гидролизуются парами воды с образованием тумана H_3PO_3 и $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.



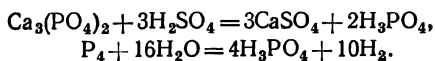
или



д. Существует ряд кислородсодержащих кислот фосфора: H_3PO_2 — фосфорноватистая; H_3PO_4 — ортофосфорная; H_3PO_3 — ортофосфористая; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфорная (пирофосфорная); $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ — дифосфористая; HPO_2 — метафосфористая; HPO_3 — метафосфорная; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — фосфорноватая.



(На самом деле получается смесь димера P_4O_{10} и полимера $(P_2O_5)_n$.)

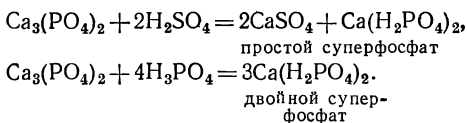


Ж. $NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 - Na_3PO_4$.

слабокислая среда \rightarrow щелочная среда

з. Буферными растворами (смесями) называют растворы, сохраняющие примерно постоянное значение кислотности раствора pH при их разбавлении или добавлении к ним небольших количеств кислот и оснований. Так, в частности, ведут себя фосфатные буферные смеси.

и. В качестве удобрений используют простой и двойной суперфосфаты

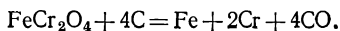


к. Фосфоресценция — явление самопроизвольного свечения вещества, возникающее после прекращения их освещения. Фосфоресценция обусловлена поглощением веществом возбуждающего излучения, она продолжается относительно долго после прекращения возбуждения. Следует подчеркнуть, что, хотя термин «фосфоресценция» напоминает название элемента, свечение белого фосфора собственно не является фосфоресценцией. Оно скорее представляет собой хемилюминесценцию — свечение, вызванное химической реакцией медленного окисления фосфора на воздухе в присутствии паров воды.

468. а. Неизвестный металл — хром. Название этого элемента происходит от греческого слова «хромос» — цветной, что обусловлено многообразием окрасок его соединений.

б. Минерал, входящий в состав хромовых руд, — хромит $Fe(CrO_2)_2$ или хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

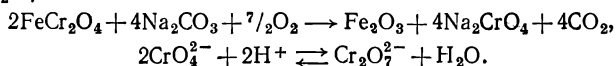
в. Электротермическое восстановление хрома коксом, играющим роль восстановителя, приводит к получению сплава феррохрома



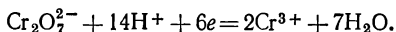
Феррохром используется непосредственно как легирующая добавка при производстве высокопрочных и коррозионно-устойчивых сталей; конструкционные стали содержат 0,25—2% хрома; инструментальные стали — до 6%; нержавеющие и кислотоупорные стали — до 10—20%.

г. Cr_2O_3 используется в полировочных пастах и как зеленый пигмент в производстве красителей; CrO_3 применяют для получения растворов, используемых для электролитического получения хрома и хромирования; CrO_2 входит в состав массы для покрытия ферромагнитных лент.

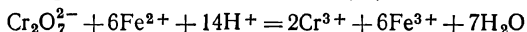
д. Хроматы — $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrO}_4$, дихроматы (бихроматы) — $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$



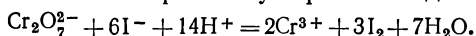
е. В основе хроматометрических методов анализа лежит реакция



Метод хроматометрии используют, например, при определении содержания соединений $\text{Fe}(\text{II})$:



или для установки титра тиосульфата в иодометрии:



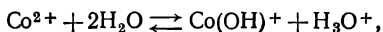
ж. Хромовые квасцы имеют формулу $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \times 24\text{H}_2\text{O}$.

з. Желатин, содержащий дихромат калия, после освещения утрачивает способность растворяться в воде. При освещении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ восстанавливается органическими веществами до соединений $\text{Cr}(\text{III})$, которые обуславливают ороговение или дубление (свертывание белков) желатина.

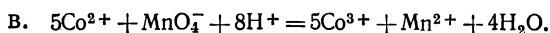
Если цинковую пластину, покрытую светочувствительным слоем, неравномерно (через фотонегатив) осветить, то при промывании водой желатин удаляется только с тех участков, которые не подвергались освещению, т. е. соответствующих темным участкам негатива. При последующем «травлении» — обработке пластины соляной кислотой — цинк удаляется с участков, не покрытых желатином, т. е. не подвергавшихся освещению. В результате на поверхности цинка появляется рельефное позитивное изображение. Такой процесс используется в полиграфии для изготовления клише.

469. а. Кобальт.

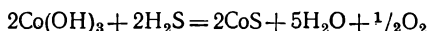
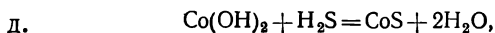
б. Сульфат кобальта в водном растворе подвергается гидролизу



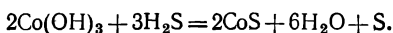
при этом раствор приобретает слабокислый характер.



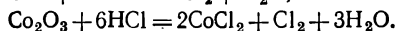
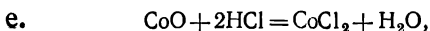
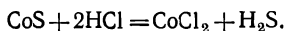
г. Соли $\text{Co}(\text{III})$ обладают свойствами окислителей.



или



Растворение CoS происходит по уравнению



470. а. Из электронной конфигурации следует, что элемент Е принадлежит к 4-му периоду и расположен в IV группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, т. е. он представляет собой германий Ge. Это подтверждается также и величиной атомной массы, вычисленной на основании изотопного состава природной смеси изотопов: $\bar{A} = 72,59$, что совпадает с атомной массой германия.

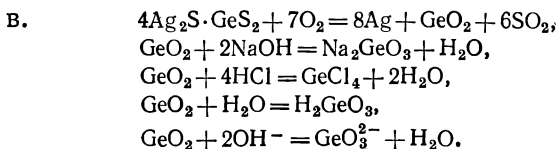
В виде простого вещества высокой чистоты германий используется как полупроводник.

Свойства германия — под названием экакремния — были предсказаны Д. И. Менделеевым, и они совпали с экспериментально установленными свойствами элемента, открытого К. Винклером и получившего название «германий».

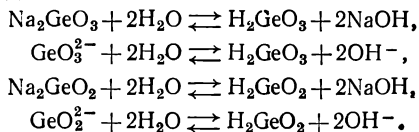
б. Общая формула аргиродита $\text{Ag}_x\text{S}_y\text{Ge}_z$,

$$x:y:z = \frac{76,51}{107,8} : \frac{17,06}{32,06} : \frac{6,43}{72,6} = 8:6:1,$$

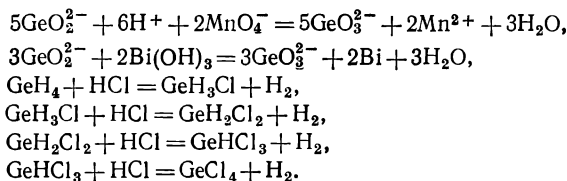
т. е. соединение имеет формулу $\text{Ag}_8\text{S}_6\text{Ge}$, и его можно рассматривать как двойную соль $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (или Ag_8GeS_6 . — *Ред.*)



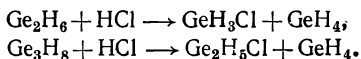
Гидролиз соединений:



Окислительно-восстановительные реакции:



Аналогичные реакции можно написать для Ge_2H_6 и Ge_3H_8 (хотя у этих соединений в большей степени, чем у углеводородов, наблюдается расщепление связи $\text{Ge}-\text{Ge}$):

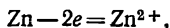


г. Оксиды GeO и GeO_2 обладают амфотерными свойствами. GeO имеет менее выраженный кислотный характер, чем GeO_2 , соль Na_2GeO_2 (или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4$) в растворе вследствие гидролиза проявляет более выраженные основные свойства, чем Na_2GeO_3 .

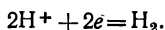
д. При переходе от неметалла углерода C — через ряд элементов, обладающих промежуточными свойствами, — к элементам олову Sn и свинцу Pb , проявляющим преимущественно свойства металлов, наблюдается усиление металлических свойств простых веществ. Оксиды CO и SiO (существование последнего не доказано. — *Ред.*) относят к несолеобразующим; оксиды GeO , SnO , PbO амфотерны с преобладанием основных свойств; оксиды MO_2-CO_2 и SiO_2 обладают кислотными свойствами; GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 амфотерны с преобладанием кислотных свойств.

е. При соединении указанных пластин образуется гальванический элемент, в котором на цинковой пластине (от-

рицательный полюс) протекают процессы окисления



а на германиевой пластине (положительный полюс) происходит восстановление ионов водорода



(Ток электронов в электрической цепи направлен от цинка к германию.)

471. а. X — кремний, Y — углерод, Z — кислород. Соединение XY — карбид кремния SiC (карборунд) образуется при восстановлении $\text{SiO}_2(\text{X}_a\text{Z}_b)$ коксом.

б. При реакции SiC с щелочами образуются CO(YZ) и $\text{CO}_2(\text{YZ}_2)$, $M_1 : M_2 = 28 : 44 = 7 : 11$.

472. На основании реакции соли металла (полученной при растворении оксида металла в разбавленной серной кислоте) с раствором иодида калия, приводящей к выделению иода, можно сделать вывод, что металл, который входит в состав соли, проявляет переменную степень окисления. Таким металлом может быть медь, а исходное вещество — сульфидом меди.

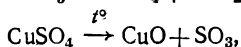
После растворения сульфида в азотной кислоте и прокаливания смеси полученного нитрата и серной кислоты образуется оксид металла. Замена серы в сульфиде MS на кислород в оксиде MO приводит к потере массы $0,9554 - 0,7950 = 0,1604$ г. Образец содержал $[0,1604 : (32,06 - 16)] = 0,010$ моля, или 0,320 г, серы. На долю металла в соединении приходится $0,9554 - 0,320 = 0,6354$ г.

Если формула сульфида MS, то атомная масса металла, равная 63,54, совпадает с атомной массой меди. Йодометрическое определение эквивалента оксида дает то же значение атомной массы.

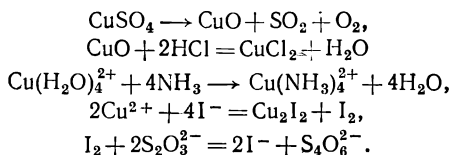
Для установления формулы вещества были осуществлены следующие реакции:



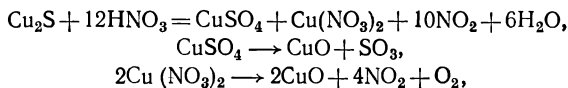
или



частично

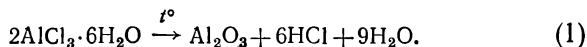


(При предварительном анализе следовало бы рассмотреть и другие варианты, так как допущение о том, что вещество обязательно является сульфидом MS , недостаточно мотивированно (не использовано даже условие о выделении белого дыма при прокаливании остатка). В этом случае анализ данных позволил бы отбросить такие элементы, как железо, ртуть и т. д. Более строго следует провести решение с использованием эквивалента, определенного по результатам иодометрии, поскольку даже для второго сульфида меди Cu_2S первая половина решения



в результате чего 1 моль Cu_2S ($M=160$) дает 2 моля CuO ($2M=2 \cdot 80=160$), не приведет к правильному результату.—*Ред.*)

473. Исследуемая соль X — кристаллический шестиводный хлорид алюминия, который при осторожном прокаливании полностью гидролизруется и разлагается по уравнению



По увеличению массы U-образных трубок, обусловленному поглощением продуктов разложения, следует, что из 0,521 г соли ($2,16$ ммоль $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) образовалось $9,72$ ммоль H_2O и $6,47$ ммоль HCl , что соответствует высказанному предположению. В результате проведенных реакций была получена двойная соль — алюмокалиевые квасцы, которые кристаллизуются с образованием кристаллогидрата $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M=474,5$).

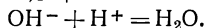
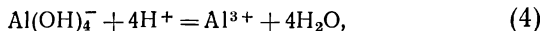
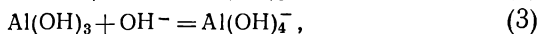
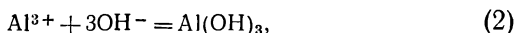
Из $0,725$ г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=241,5$), т. е. из $0,725 : 241,5 = 3 \cdot 10^{-3}$ моля, может быть получено $3 \cdot 10^{-3}$ моля,

или $3 \cdot 10^{-3} \cdot 474,5 = 1,424$ г, квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, что согласуется с условием задачи.

(Предложенное решение логически не является достаточно строгим и однозначным, так как в условии задачи недостаточно данных для математически однозначного установления величин эквивалентных и атомных масс. В этом случае допустимо использование гипотез о классах, к которым могут относиться исходные и полученные вещества, и анализ этих гипотез в соответствии с приведенными в условии данными, т. е. решение задачи сводится к подтверждению правильности одной из гипотез стехиометрическим расчетом.

Заметим далее, что и при этой оговорке авторы не использовали полностью ряд условий и логических доводов для обоснования гипотезы: отсутствие окраски соли исключает из рассмотрения соли железа(III) и хрома(III), которые также дают двойные сульфаты с щелочными металлами; безводный хлорид алюминия Al_2Cl_6 возгоняется при нагревании. Кроме того, известны массы воды и кислых продуктов разложения, а по их разности — масса вещества, оставшегося при разложении, а также соотношение между массами кристаллогидрата и квасцов, что позволяло более строго мотивировать решение.— *Ред.*)

Описанные превращения по получению квасцов в данном варианте решения можно выразить следующими сокращенными ионными уравнениями:



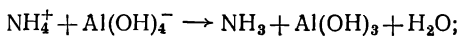
Из водного раствора, содержащего одновременно ионы K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} , в первую очередь кристаллизуется наименее растворимая двойная соль.

Для обнаружения иона алюминия Al^{3+} можно воспользоваться следующим набором реакций:

а) осаждение студенистого осадка $Al(OH)_3$ при действии растворов гидроксидов щелочных металлов и его растворение в избытке растворов щелочей (реакции 2 и 3);

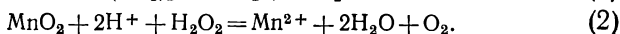
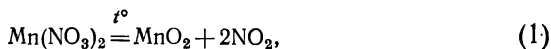
б) водный раствор аммиака, а также растворы Na_2CO_3 , KCN , $(NH_4)_2S$ вызывают выделение $Al(OH)_3$, не растворимого в избытке этих реагентов;

в) осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из растворов алюминатов при действии раствора NH_4Cl



г) характерной (специфической) реакцией на ион Al^{3+} служит образование ярко-красных лаков при взаимодействии с раствором ализарина *S* в щелочных растворах.

474. а. Описанная окраска соединений позволяет предположить, что речь идет о соединениях марганца: нитрате $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, двуокиси MnO_2 и сульфиде MnS (телесного цвета).



б. Образец $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в смеси с MnO_2 выделил при разложении [по уравнению реакции (1)]

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{740 \cdot 0,0723}{760 \cdot 0,082 \cdot 293} = 0,00292 \text{ моля } \text{NO}_2,$$

следовательно, он содержал 0,00146 моля $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

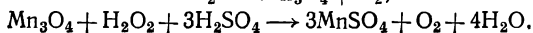
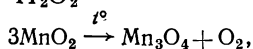
По количеству кислорода, выделившегося согласно уравнению реакции (2), из MnO_2 , как содержащейся в исходной смеси, так и образовавшейся при разложении нитрата, определяем

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{912 \cdot 0,0691}{760 \cdot 0,082 \cdot 293} = 0,00345 \text{ моля } \text{O}_2.$$

Отсюда следует, что в смеси содержалось суммарно 0,00345 моля $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{MnO}_2]$, т. е. $0,00146 \cdot 178,95 = 0,261$ г, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ($M = 178,95$) и $0,00345 - 0,00146 = 0,00199$ моля, или $0,00199 \cdot 86,94 = 0,173$ г, MnO_2 ($M = 86,94$), а также $0,450 - (0,261 + 0,173) = 0,016$ г примесей.

Таким образом, в состав смеси входило $(0,261 : 0,450) \times 100 = 58\% \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $(0,175 : 0,450) \cdot 100 = 38,4\% \text{MnO}_2$ и $(0,0016 : 0,450) \cdot 100 = 3,6\% \text{ примесей}$.

(Приведенное решение недостаточно корректно, поскольку в нем считается, что при 20°C NO_2 не ассоциирована с образованием N_2O_4 ; кроме того, MnO_2 при сильном нагревании разлагается с образованием Mn_2O_3 , которая также реагирует с H_2O_2

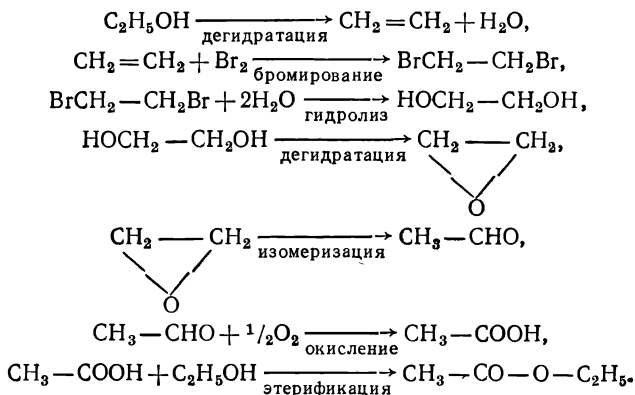


С учетом этих процессов для решения задачи следует воспользоваться системой уравнений

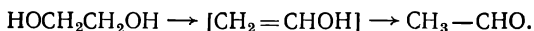
$$\begin{cases} 86,94x + 178,95y = 0,45, \\ x + y = 0,01035. \end{cases}$$

Однако поскольку из 3 молей MnO_2 получается 1 моль Mn_2O_3 и затем 1 моль O_2 , то задача решения не имеет. — (Ред.)

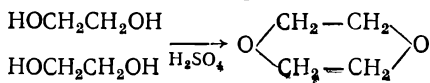
475. Из данных по относительной плотности пара следует, что молекулярная масса сложного эфира $M = 3,03 \cdot 29 \approx 88$. Сложный эфир должен включать как кислотную, так и спиртовую группировки с одинаковым числом атомов углерода, т. е. иметь симметричный скелет $\text{RCO—O—CH}_2\text{R}$. Таким строением обладает этилацетат $\text{CH}_3\text{CO—O—C}_2\text{H}_5$.



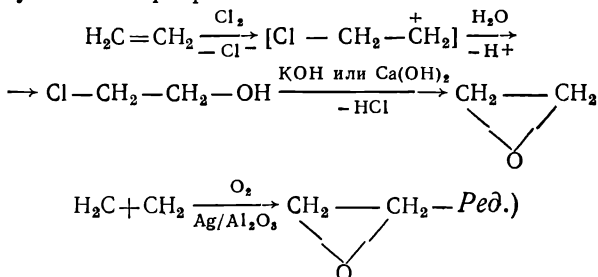
[К сожалению, при дегидратации этиленгликоля не образуется окиси этилена: получение небольших количеств ацетальдегида в условиях дегидратации, вероятно, идет через промежуточное образование неустойчивого непредельного спирта, изомеризующегося в альдегид, который в этих условиях сам претерпевает ряд превращений:



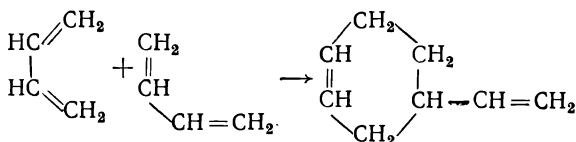
Основным направлением дегидратации этиленгликоля является образование простого эфира — диоксана



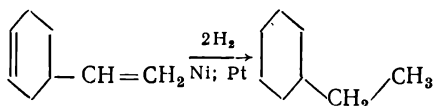
Окись этилена обычно получают из этиленхлоргидрина (2-хлорэтанола) или каталитическим окислением этилена в присутствии серебра



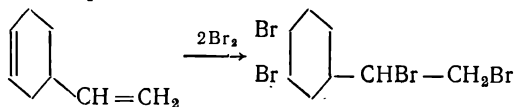
476. Димер бутадиена образуется по схеме



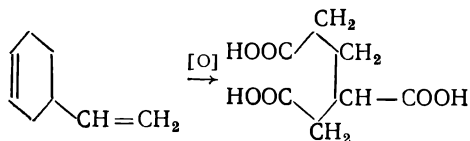
Димер подвергается гидрированию



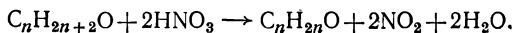
присоединяет бром



и при окислении образует трикарбоновую кислоту



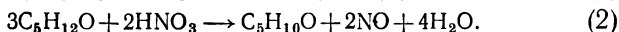
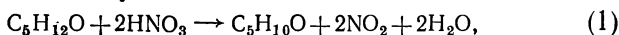
477. Схема расчетов ученика Y



Молекулярная масса спирта A равна $M=12n(2n+2) \cdot 1 + 16=14n+18$.

Из $(14n+18)$ г спирта *A* получается 92 г NO_2 , из 10 г спирта *A* — $(9,4 : 0,9)$ г NO_2 , где 0,9 — выход кетона *B*. Отсюда $n=5,03 \simeq 5$, следовательно, неизвестный спирт *A* представляет собой один из вторичных пентанолов $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, а кетон *B* имеет состав $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

После корректировки исходных данных расчеты можно выполнить по следующей схеме:



В реакцию (1) вступило x молей спирта, которые дали $2x$ молей NO_2 ; в реакцию (2) вступило y молей спирта, в результате чего образовалось $\frac{2}{3}y$ молей NO .

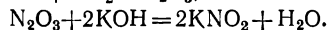
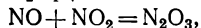
По уточненным данным можно составить систему уравнений

$$\begin{cases} 88 \cdot (x+y) = 10, \\ \frac{2}{3}y \cdot (46+30) + (2x - \frac{2}{3}y) \cdot 46 \cdot 0,95 = 9,4, \end{cases}$$

откуда $x=0,1056$, $y=0,0081$.

Следовательно, в реакцию (1) вступило 0,1056 моля, или $0,1056 \cdot 88 = 9,29$ г (92,9%), спирта, а в реакцию (2) $0,0081 \times 88 = 0,71$ г (7,1%) спирта.

Поглощение газов происходило по уравнениям



Спиртом *A* мог быть один из следующих спиртов:



531. Выделяющийся углекислый газ можно собрать в газовую бюретку емкостью 50—100 см³. При отсчете показаний не следует забывать выравнивать давление, а при расчете необходимо учесть давление насыщенного водяного пара. Содержание Ca^{2+} определяют весовым методом, осаждая CaCO_3 горячим раствором карбоната аммония или натрия из раствора, полученного после газометрического определения CO_2 . CaCO_3 отфильтровывают, промывают и высушивают. Перед определением Ca^{2+} раствор предварительно отфильтровывают от нерастворившегося кремнезема, содержание которого после сжигания фильтра и

прокаливания определяют весовым методом. Перед газометрическим определением следует провести расчет, позволяющий оценить, поместится ли выделяющийся CO_2 в газовой бюретке.

532. Логический ход анализа выглядит следующим образом: при добавлении цинковой пыли вытесняются металлы, менее активные, чем цинк; при этом по отсутствию реакции определяется раствор, содержащий Zn(II) . Подкисление не изменяет наблюдаемой картины даже при наличии кадмия. Использование гранулированного цинка позволяет проводить более точные наблюдения за протекающими реакциями. Пробирку, содержащую Cu(II) , легко отличить как по цвету раствора, так и по окраске выделяющегося металла.

Аналогичная операция с оловянными стружками позволяет определить растворы, содержащие Cd(II) и Sn(II) , последний из которых следует идентифицировать также с помощью 5%-ного раствора HgCl . В остальных пробирках содержится Bi(III) , Ag(I) и Hg(II) . Форма кристаллов и окраска металлов, вытесненных цинком или оловом, весьма характерны, и при условии точности наблюдений ошибки практически исключены. Однозначное различение этих металлов можно выполнить, используя металлические серебро и медь: осадок Bi имеет черный цвет, Hg образует характерную амальгаму, серебро осаждается в различных формах, которые тем не менее позволяют отличить его от более активных металлов.

533. Выделение чистой меди: вытесните избытком цинковой пыли как медь, так и кадмий. Выпавшие металлы обработайте раствором серной кислоты при нагревании до полного растворения избытка цинка и выделившегося кадмия. Осадок меди многократно промойте методом декантации и полученную медь высушите фильтровальной бумагой.

Выделение серебра: использование порошкообразной металлической меди, взятой в недостатке (не до полного вытеснения серебра), позволяет получить практически чистое серебро. Очистку следует производить, как указано выше, используя подкисленную воду [гидролиз остатка солей Bi(III)].

534. Предварительные оценочные расчеты: 0,200 г MnO_2 составляет примерно $4,6 \cdot 10^{-3}$ г-экв; 25 см³ 0,2 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержат $5,0 \cdot 10^{-3}$ г-экв соли (эквиваленты взяты для окислительно-восстановительных процессов).

Если растворить (возможно, при легком нагревании) MnO_2 в смеси 25 см³ 0,2 н. оксалата и 25 см³ 4 н. раствора H_2SO_4 , то после реакции останется как минимум $0,4 \cdot 10^{-3}$ г-экв оксалата; после этого раствор разбавляют до 250 см³ и для титрования отбирают пробу объемом 50 см³. В этом случае в пробе будет содержаться не более $0,2 \cdot 10^{-3}$ г-экв оксалата, на титрование которых пойдет не более 20 см³ 0,01 н. раствора KMnO_4 .

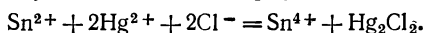
Этот оценочный расчет позволяет проверить правильность выбранного хода анализа.

535. Необходимые операции нужно провести в такой последовательности: долить содержимое колбы дистиллированной водой до метки (0,250 дм³), отобрать пипеткой 25,00 см³ раствора, подкислить его избытком соляной кислоты, добавить по каплям горячий раствор SnCl_2 до изменения окраски раствора и после этого добавить еще 1 каплю (избыток). Раствор охладить и быстро долить в него 10 см³ раствора HgCl_2 . 25 см³ смеси Райнгардта — Циммермана растворить в 300—400 см³ воды, проверить, по возможности, не содержит ли полученный раствор восстановителей, вызывающих обесцвечивание раствора KMnO_4 , и объединить оба раствора. Титровать раствором KMnO_4 до появления бледно-розового окрашивания.

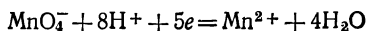
Ионы Fe^{3+} при действии SnCl_2 превращаются в Fe^{2+}

$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+},$$

Избыток Sn^{2+} удаляется солью ртути

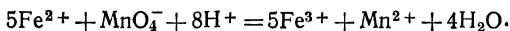


Каломель Hg_2Cl_2 практически не восстанавливает KMnO_4 . В реактиве (смеси) Райнгардта — Циммермана содержатся MnSO_4 , H_3PO_4 и H_2SO_4 . Фосфорная кислота образует с Fe(III) бесцветные комплексные соединения, что облегчает визуальное наблюдение окончания титрования (точки эквивалентности). Избыток соли Mn(II) , вводимый в виде MnSO_4 , понижает окислительно-восстановительный потенциал системы



настолько, что MnO_4^- не окисляет Cl^- в разбавленных растворах хлоридов.

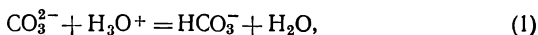
Fe^{2+} определяют титрованием по уравнению



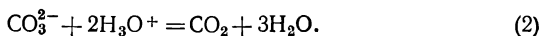
Количество железа в образце (в граммах) вычисляется из соотношения $x = V \cdot n \cdot 0,05585$, а его процентное содержание определяется по формуле $(10 x : 1000m) \cdot 100\%$ Fe, где V — расход раствора KMnO_4 (см^3) и m (г) — масса образца.

536. а. Определяем, какие ионы присутствуют в растворе: окрашивание пламени в желтый цвет указывает на наличие ионов Na^+ ; выпадение при действии раствора AgNO_3 осадка, растворимого в водном растворе аммиака, указывает на наличие ионов Cl^- ; выделение газа при подкислении раствора (газ, лишенный цвета и запаха, идентифицируется как CO_2), указывает на присутствие либо CO_3^{2-} , либо HCO_3^- -ионов. На основании этих данных следует, что смесь содержит NaCl и NaHCO_3 или же NaCl и Na_2CO_3 .

б. В присутствии фенолфталеина карбонаты титруются до гидрокарбонатов



в присутствии метилоранжа карбонаты титруются с выделением свободной двуокиси углерода

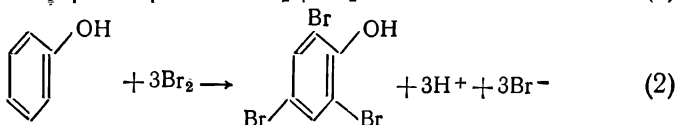
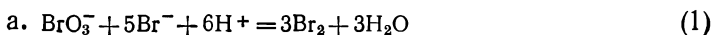


Во втором случае на титрование расходуетсЯ вдвое большее количество кислоты, чем в первом. Экспериментальное выполнение титрования позволяет установить, какая соль угольной кислоты — кислая или средняя — содержится в растворе.

Совпадающие результаты по определению количественного содержания карбоната можно получить, используя различные индикаторы и проводя расчеты либо по уравнению (1), либо по уравнению (2) в зависимости от выбора индикатора.

в. Объяснить различные результаты титрования с различными индикаторами можно, либо проанализировав кривую титрования слабой двухосновной кислоты сильной кислотой, либо сравнив значения pH гидролизированных растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

537. (Настоящее задание взято из руководства по аналитической химии.)



б. Содержание фенола вычисляется по формуле $x = (25 \cdot n - V \cdot n_1) \cdot 0,01569$, где n — нормальность водного раствора KBrO_3 ; V_1 и n_1 — соответственно объем и нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,01569 — величина грамм-эквивалента фенола.

в. Для определения точного титра раствора KBrO_3 по титрованному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимы следующие реактивы: титрованный (примерно 0,1 н.) раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, примерно 0,1 н. раствор KBrO_3 , KBr квалификации «чистый для анализа», KI квалификации «чистый для анализа», примерно 2 н. HCl и раствор крахмала.

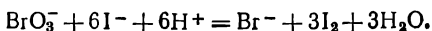
Пипеткой отбирают 25,0 см³ раствора KBrO_3 , к нему добавляют избыток KBr и подкисляют раствор 2 н. HCl , далее добавляют избыток KI и оттитровывают иод точным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования крахмал. Расчет следует произвести в соответствии с приведенными выше уравнениями (1), (3) и (4) по формуле

$$n_{\text{KBrO}_3} = \frac{V_1 \cdot n_1}{25}.$$

При установке титра можно поступить иначе: к 25,00 см³ примерно 0,1 н. раствора KBrO_3 добавить 1,5 г KI и 25 см³ 2 н. HCl . Для ускорения реакции можно добавить пару капель 3%-ного раствора молибдата аммония. Выделившийся йод оттитровывают точным раствором, как указано выше. Выделение иода происходит по уравнению



или в ионном виде



538. Исследуемую воду в течение некоторого времени пропускают через стеклянную трубку, опущенную до дна, склянки емкостью 250—300 см³. Затем медленно извлекают трубку, плотно закрывают склянку пробкой, вставляя ее таким образом, чтобы в склянку не проник воздух. Далее пипеткой, опущенной до середины объема жидкости, возможно быстрее вводят в склянку 2 см³ 40%-ного раствора $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 2 см³ щелочного раствора KI (в дистиллированной воде растворяется 50 г NaOH и 15 г KI, и полученный раствор разбавляют до объема 100 см³). Не обращая внимания на то, что при введении растворов часть воды из склянки вытекает, снова закрывают склянку пробкой и, переворачивая склянку, перемешивают ее содержимое. Через 10 мин, когда образовавшийся осадок MnO_2 выпадает на дно, склянку открывают и сливают с осадка около 100 см³ прозрачной жидкости. После этого в склянку быстро вводят 2 см³ концентрированной H_2SO_4 и тщательно перемешивают раствор. Выделившийся иод оттитровывают 0,025 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования небольшое количество раствора крахмала.

Содержание кислорода (мг/дм³), растворенного в воде, рассчитывают, умножая объем израсходованного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на величину 0,2 мг/м³ 0,025 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соответствующую 0,2 мг кислорода, и деля на объем жидкости в склянке, из которого необходимо вычесть объем (равный 4 см³) добавленных растворов.

539. Существует много способов решения данной задачи. Мы рассмотрим наиболее простой из них.

Металлы переводят в сульфаты. Медь выделяют из подкисленного раствора методом электролиза. Контролируя напряжение на клеммах электролизера, можно добиться того, что будет выделяться практически чистая медь. Остатки меди осаждают с помощью цинковой пыли. Раствор смеси сульфатов цинка и железа обрабатывают избытком водного раствора NaOH, отфильтровывают выпавший осадок гидроксидов железа. Из раствора цинката необходимо по возможности полно осадить $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Осадки растворяют в кислоте и электролитическим путем выделяют из растворов металлы.

Основная цель данной задачи — освоить теоретически и практически процессы электролиза.

540. Возможен следующий логический ход решения задачи:

а) исследуется кислотность растворов

кислого характера нейтрального характера основного характера



б) попарное сливание растворов позволяет обнаружить пары $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ и $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$, а следовательно, дает предварительные данные для последующих выводов. Далее с помощью ионов Cl^- легко обнаруживаются AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наличие BaCl_2 устанавливается с помощью AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а Na_2SO_4 определяется с помощью BaCl_2 .

541. Раствор FeCl_3 дает вытек с характерным голубым коагулятом берлинской лазури (темные четкие пятна гранатового цвета), тогда как раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ равномерно растекается по бумаге без четко выраженного пятна. Первый раствор представляет собой положительно заряженный коллоид (адсорбция ионов Fe^{3+} на мицелле) и коагулирует при соприкосновении с влажной бумагой в результате нейтрализации поверхностного заряда. Второй раствор образует отрицательно заряженный коллоид (адсорбция ферроцианид-анионов на мицелле), при переносе на влажную бумагу весь золь растекается по поверхности фильтровальной бумаги.

542. При правильном проведении опытов интенсивность свечения пламени возрастает в следующем порядке: 1) пламя водорода, 2) «несветящее» пламя газовой смеси, 3) «светящее» пламя газовой горелки, 4) пламя свечи. В этом же порядке падает температура пламени. Нагретый до высокой температуры CaO излучает интенсивный свет, платина или графит «светятся» несколько слабее.

Проведенные наблюдения позволяют сделать вывод, что световое излучение не может быть непосредственно связано с температурой и что свет различной интенсивности излучают различные нагретые твердые частицы. Из этих наблюдений следует, что пламя водорода является несветящим, так как в нем практически нет твердых частиц. В пламени свечи содержится большое количество частиц сажи,

которые в нагретом состоянии и обеспечивают «светимость» пламени. При горении парафина их образуется больше, чем при горении метана.

Вид пламени зависит от характера сопла, через которое выходит газ, и от природы газа. Светящаяся часть пламени содержит большее число частиц сажи, и в ней преобладает восстановительная атмосфера.

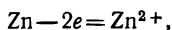
При высокой температуре происходит пиролиз углеводородов с выделением частиц сажи, которые и вызывают свечение пламени. При повышении содержания (притоке) кислорода частицы сажи сгорают и светимость пламени уменьшается. В процессе сгорания парафинов сначала рвутся связи C—H («отгорают водород»), а затем рвутся связи C—C и образуется сажа.

543. Гранулированный цинк достаточно быстро растворяется в разбавленной серной кислоте. Добавление небольших количеств соли Cu^{2+} ускоряет процесс растворения, а добавление соли Hg^{2+} его тормозит. Сама по себе медь в отличие от цинка не растворяется в разбавленной кислоте, при этом только ее поверхность очищается от слоя оксидов.

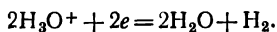
При введении в раствор кислоты тесной пары Zn/Cu водород интенсивно выделяется на поверхности меди и в значительно меньшей степени — на поверхности цинка.

Амальгамирование практически полностью тормозит процесс выделения водорода с поверхности цинка, с поверхности же меди водород продолжает выделяться с прежней интенсивностью. Амальгамирование поверхности меди полностью тормозит процесс растворения цинка, находящегося в контакте с медью.

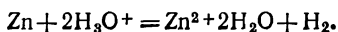
Рассматриваемая система Zn/Cu представляет собой гальванический элемент типа элемента Вольта, при работе которого растворяется цинковый электрод



а на медном электроде происходит восстановление ионов водорода



Суммарно процесс может быть описан уравнением



Этот процесс протекает быстро, поскольку перенапряжение выделения водорода на меди невелико.

Амальгмирование поверхности цинка практически не изменяет действия гальванического элемента, так как окислению подвергается цинк, растворенный в ртути. (Только при образовании толстого слоя амальгамы возникает сопротивление диффузии цинка через ртуть, которое несколько тормозит работу элемента, т. е. немного уменьшает интенсивность выделения водорода на поверхности меди.)

В то же время амальгмирование цинка почти полностью тормозит побочный процесс выделения водорода на поверхности цинка, так как перенапряжение выделения водорода на поверхности ртути или на амальгамах очень велико.

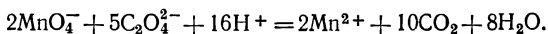
Амальгмирование поверхности меди увеличивает перенапряжение выделения водорода в такой степени, что работа гальванического элемента практически прекращается.

Из рассмотрения модельного опыта становится понятным, как протекают процессы растворения цинка в кислоте при добавлении к раствору солей меди и ртути. В этом случае на поверхности цинка выделяется медь или ртуть и создаются микрогальванические элементы, действующие, как описано в модельном опыте.

Аналогия между ролью соли ртути в проведенных опытах и ролью ртутных электродов в процессах электролиза основывается на высоком перенапряжении выделения водорода на поверхности ртути и амальгамах.

В случае электролиза раствора NaCl с ртутным катодом перенапряжение выделения водорода на катоде приводит к тому, что вместо ионов водорода (или, точнее, молекул воды) на нем разряжаются ионы натрия и выделяющийся металлический натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму.

544. а. Примерный оценочный расчет проводят на основе уравнения



Раствор, содержащий 0,0020 моль/л KMnO_4 , имеет концентрацию 0,01 г-экв/л, следовательно, на титрование $(0,2-0,4 \cdot 10^{-3})$ г-экв оксалата потребуется 20—40 см³ раствора перманганата калия. После прибавления первой

порции (5 см³) окислителя окрашивание раствора исчезает примерно через 24 мин, затем при последующих добавлениях обесцвечивание происходит быстрее. Неопределенность интервалов времени, необходимого для протекания реакции, не позволяет точно установить точку эквивалентности.

6. 1. Время обесцвечивания очередных порций раствора KMnO_4 после добавления (при 18°C) титранта представлено в таблице

Добавленный объем, см ³	1	+1	+1	+1	+1
Время, с	350	88	62	53	42

Повторение опыта дает примерно те же величины (с точностью $\pm 5\%$), что связано с субъективной оценкой момента начала обесцвечивания.

2. Время обесцвечивания при добавлении MnSO_4 (при 18°C) представлено в таблице

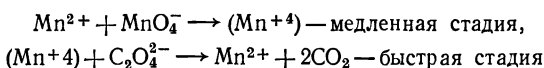
Объем добавлен- ного 0,002 М ра- створа MnSO_4 , см ³	1	2	3	4
Время обесцве- чивания 1 см ³ KMnO_4 , с	90	65	55	40

3. Смешение растворов KMnO_4 и MnSO_4 в эквимольных количествах в нейтральной среде приводит к быстрому появлению суспензии $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Добавление избытка подкисленного раствора оксалата вызывает быстрое (менее чем за 5 с) обесцвечивание перманганата.

4. Повышение температуры на 10°C (по сравнению с опытом 1) показывает, что время, необходимое для обесцвечивания, сокращается в 2—2,5 раза. Поскольку термостатирование проводилось очень грубо, точность измерений не превышает 10%.

в. 1. Сравнение результатов опытов 61 и 62 показывает, что ионы Mn^{2+} оказывают каталитическое действие. Наиболее наглядно зависимость скорости реакции (величины, обратной времени обесцвечивания) от концентрации Mn^{2+} можно представить графически. На графике получается зависимость, близкая к прямолинейной, отклонения связаны с тем, что измерения приходится проводить через достаточно большие интервалы, а не непрерывно. Опыт 63 показывает, что время протекания реакции зависит от способа и последовательности смешения реагентов.

2. На основании полученных результатов можно предложить следующую общую схему механизма:



(схема не отражает стехиометрию процесса). Данная схема объясняет, почему концентрация соли Mn^{2+} оказывает решающее влияние на скорость реакции.

3. Соотношение скоростей реакций в опытах 61 и 64, производимых при различных температурах, равно

$$\frac{v_{t^{\circ}C+10^{\circ}C}}{v_{t^{\circ}C}} \approx 2 - 2,5.$$

г. На основании проведенных опытов можно предложить следующую методику определения оксалатов: пробу подкисляют 25 см³ 4 н. раствора H_2SO_4 и титруют в горячем виде (50—60°C). Добавление сульфата марганца при этом бесполезно, так как он быстро образуется в ходе реакции.

545. 1. Первое добавление водного раствора NH_3 вызывает выпадение осадка, который затем растворяется при дальнейшем добавлении этого раствора. [Осадок считаем гидроксидом меди $Cu(OH)_2$.]

2. Добавление водного раствора $NaOH$ указанной концентрации вызывает выпадение осадка $Cu(OH)_2$, который практически не растворяется при дальнейшем добавлении раствора щелочи.

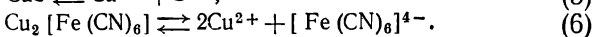
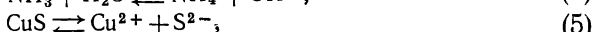
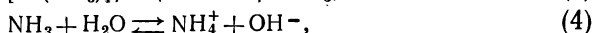
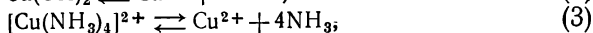
3. Осадок $Cu(OH)_2$ не растворяется в водном растворе NH_4NO_3 , но по мере подщелачивания смеси раствором гидроксида натрия постепенно растворяется. При подкис-

лении полученного раствора происходит сначала выпадение осадка, а затем его растворение.

4. Водный раствор Na_2S выделяет черный осадок сульфида меди, не растворимый в водном растворе NH_3 .

5. Водный раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ образует коричневый осадок гексацианноферрата(II) меди(II), который растворяется в водном растворе NH_3 , но нерастворим в 2 М растворе H_2SO_4 .

а. В исследуемых растворах устанавливаются следующие химические равновесия:



Равновесия характеризуются следующими константами:

1) $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$ — ионное произведение воды,

2) $\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ — произведение растворимости,

3) $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ — константа нестойкости комплекса тетраамминмеди (II),

4) $K_0 = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ — константа основности аммиака (формальная константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

5) $\text{PP}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$ — произведение растворимости CuS ,

6) $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6} = [\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ — произведение растворимости гексацианноферрата(II) меди(II).

б. Качественное описание процессов, протекающих в описанных опытах.

Опыт 1.

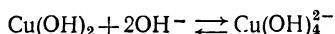
Несмотря на то что равновесие (4) смещено влево и аммиак является слабым основанием, добавление водного раствора аммиака увеличивает концентрацию ионов OH^- в растворе. При достижении предельной концентрации, определяемой $\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$, устанавливается равновесие (2). Затем в результате связывания ионов Cu^{2+} в комплекс тетраамминмеди устанавливается равновесие (3).

«Конкуренция» между равновесиями (2) и (3) сначала ведет к преобладанию реакции (2) и постепенному выпадению осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поскольку последующее добавление

раствора NH_3 увеличивает концентрацию NH_3 в большей степени, чем концентрацию OH^- , то равновесие (3) смещается влево, при этом концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается по сравнению с их концентрацией, определяемой равновесием (2), и осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется.

Опыт 2.

В этом случае наблюдается только выпадение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ как результат смещения равновесия (2) влево. Удаление ионов Cu^{2+} из раствора вследствие установления равновесия

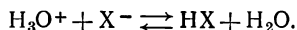


при указанной концентрации щелочи не наблюдается. Тем не менее равновесие подобного типа определяет растворение в избытке щелочи гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Опыт 3.

Процесс выпадения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ аналогичен описанному в опыте 2. В 2 М растворе NH_4NO_3 концентрация NH_3 весьма незначительна и равновесие (3) смещено вправо, концентрация комплекса тетраамминомеди при этом очень мала. Добавление сильной щелочи увеличивает концентрацию OH^- -ионов, что ведет к смещению равновесия (4) влево. Рост концентрации NH_3 смещает равновесие (3) влево, и, как в опыте 1, связывание ионов Cu^{2+} из $\text{Cu}(\text{OH})_2$ смещает равновесие (2), приводя к растворению $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

в. Произведение растворимости $\text{PR}_{\text{CuS}} \ll \text{PR}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$, и концентрация ионов Cu^{2+} над осадком CuS столь мала, что невозможно создать концентрацию NH_3 , необходимую для смещения равновесия (3) влево. Железо(II) гексациановая кислота должна быть достаточно сильной. Возможность растворения труднорастворимых солей типа MX в кислотах основывается прежде всего на смещении равновесий (5) и (6) вправо, что обусловлено связыванием анионов X^- в малодиссоциированные кислоты



Процесс возможен только в том случае, если кислота HX принадлежит к слабым кислотам.

Произведем количественную оценку результатов опытов.

а. Поскольку

$$\begin{aligned} \text{PR}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2, \\ \lg \text{PR}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} &= \lg [\text{Cu}^{2+}] + 2\lg [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

и

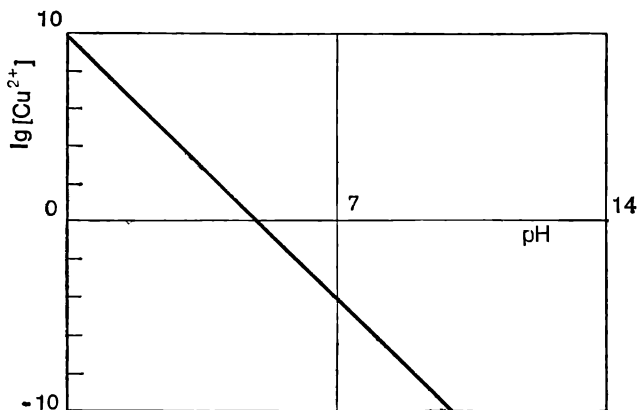
$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14},$$

$$\lg K_{H_2O} = \lg [H^+] + \lg [OH^-],$$

то

$$\lg [Cu^{2+}] = -2pH + 2pK_{H_2O} - p\Pi_{Cu(OH)_2},$$

зависимость выражается прямой линией (рис. 5)



б. Поскольку

$$K_0 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

и

$$pK_0 = pOH - \lg [NH_4^+] + \lg [NH_3],$$

то

$$\lg [NH_3] = pK_0 - pK_{H_2O} + pH + \lg [NH_4^+].$$

Зависимость также выражается прямой линией (рис. 6).

в. Поскольку

$$K = \frac{[NH_3]^4 [Cu^{2+}]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]},$$

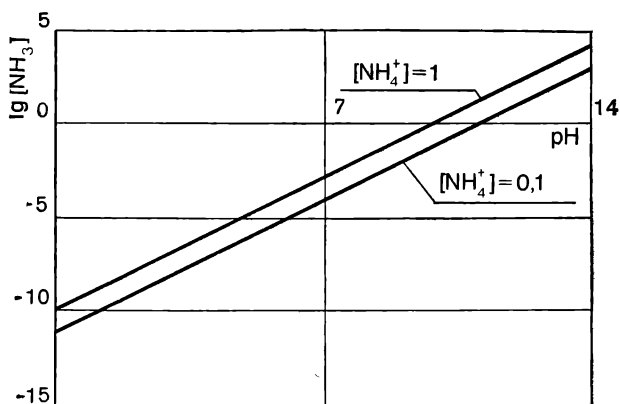
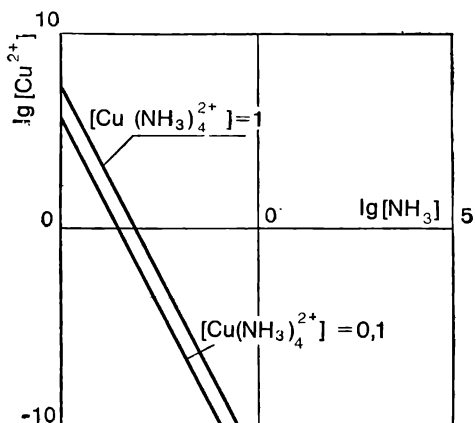
то

$$\lg [Cu^{2+}] = -pK - 4\lg [NH_3] + \lg [Cu(NH_3)_4^{2+}].$$

Зависимость представлена на рис. 7.

Из полученных графиков можно сделать следующие выводы.

1. Выпадение $Cu(OH)_2$ из 1 М раствора $CuSO_4$ начинается при $pH > 4,8$, а из 0,1 М раствора — при $pH > 5,3$.



2. Если раствор, например NH_4NO_3 , имеет $\text{pH}=7$, то концентрация $[\text{NH}_3] \approx 10^{-3}$ моль/л.

3. Для растворения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при подщелачивании раствора NH_4NO_3 необходимо, чтобы концентрация $[\text{Cu}^{2+}]$ в равновесии с комплексом была меньше, чем концентрация $[\text{Cu}^{2+}]$ из осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

pH	lg [Cu ²⁺], равновесные концентрации	
	Из 1 М [Cu (NH ₃) ₄ ²⁺] в присутствии [NH ₄ ⁺]=1 М	Из осадка Cu (OH) ₂
7	—1,5	—4,3
8	—5,5	—6,3
9	—9,5	—8,3
10	—13,5	—10,3
11	—17,5	—12,3

Из таблицы видно, что при рассмотренных условиях растворение осадка Cu(OH)₂ начинается при pH ≥ 8,5.

4. Концентрацию [Cu²⁺] над осадком CuS можно вычислить из величины PR_{CuS} :

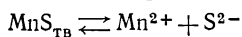
$$[Cu^{2+}] = \sqrt[4]{PR_{CuS}} = 1,8 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

При pH > 7, когда H₂S и HS⁻ полностью диссоциированы с образованием ионов S²⁻, концентрация [Cu²⁺] практически не зависит от pH. Чтобы в таком растворе достичь концентрации комплекса тетраамминомеди хотя бы порядка 10⁻² моль/л, необходимо создать концентрацию

$$[NH_3] = \sqrt[4]{K \cdot \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]}} = \sqrt[4]{\frac{2,14 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-19}}} > 10.$$

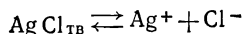
В реальных условиях этой концентрации достигнуть практически невозможно.

5. H₂S относится к очень слабым кислотам. При действии кислоты на осадок сульфида ионы S²⁻ связываются с образованием HS⁻ и H₂S и равновесие



смещается вправо.

HCl принадлежит к сильным кислотам. При действии кислоты на AgCl ионы Cl⁻ не связываются в малодиссоциированную кислоту и равновесие процесса



не смещается вправо.

(Более того, наличие одноименного иона из хорошо диссоциированной кислоты должно понизить растворимость AgCl в растворе HCl по сравнению с его растворимостью в воде.— *Ред.*)

Литература

1. Чуранов С. С., Демьянович В. М. Химические олимпиады школьников.— М.: Знание, 1979.
2. Адамович Т. П., Васильева Л. И., Попкович Г. А., Улазова А. Р. Сборник упражнений и усложненных задач с решениями по химии, изд. 3-е.— Минск: Высшая школа, 1979.
3. Мушкало Н. Н., Брайко В. І. Олімпіадні задачі з хімії, изд. 2-е.— Київ: Радянська школа, 1979 (на украинском языке).
4. Adomėnas P., Bartašrūnas J., Daujotis V., Jašlūnienė R., Lagunavičius J., Sakavičius R. Olimpiadinis Šviesa, 1979 (на литовском языке).
5. Rumba G. Uzdevumi kimijas olimpiādēs.— Rīga: Zvaigzne, 1979 (на латышском языке).

Содержание

Предисловие редактора перевода	5
I. ЗАДАЧИ	11
1. Периодический закон элементов Д. И. Менделеева и основные химические процессы	11
2. Газовые законы	45
3. Растворы	57
4. Вычисление эквивалента и молекулярных масс. Вывод формул	70
5. Ряд напряжений металлов. Электрохимия	97
6. Вычисление процентного состава смесей и их соединений	117
7. Некоторые свойства элементов и их соединений	138
8. Лабораторные задания	153
II. РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ	178
Литература	531

ПОЛЬСКИЕ
ХИМИЧЕСКИЕ ОЛИМПИАДЫ
(Сборник задач)

Научный редактор А. Н. Кондрашова
Мл. научный редактор Л. И. Леонова
Художник Н. Н. Дронова
Художественный редактор Л. Е. Безрученков
Технический редактор В. П. Сизова
Корректор Н. В. Андреева

ИБ № 2005

Сдано в набор 25.01.80. Подписано к печати 07.04.80.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура
латинская. Печать высокая. Объем 8,38 бум. л. Усл. печ.
л. 28,14. Уч.-изд. л. 23,76. Изд. № 12/0550. Тираж 100 000 экз.
Зак. № 641. Цена 1 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Отпечатано в Ленинградской типографии № 2 головном
предприятии ордена Трудового Красного Знамени Ленин-
градского объединения «Техническая книга» им. Евгении
Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном ко-
митете СССР по делам издательств, полиграфии и книж-
ной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский
проспект, 29 с матриц ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени Первой Образцовой
типографии имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28

В 1980 году
в серии
«В МИРЕ НАУКИ И ТЕХНИКИ»
издательство «Мир» выпустит книгу

Уиньон М.
«ЗНАКОМСТВО С ГОЛОГРАФИЕЙ» (пер. с
англ.)

Книга английского физика Майкла Уиньона рассказывает о новейшем методе получения объемных изображений — голографии. Автор в популярной форме излагает основные физические принципы голографии, знакомит читателя с многочисленными приложениями и возможностями этого метода как инструмента научных исследований и изобразительного средства будущего.

Издание рассчитано на широкий круг читателей, интересующихся новейшими достижениями науки и техники.

В 1980 году
в серии
«В МИРЕ НАУКИ И ТЕХНИКИ»
издательство «Мир» выпустит книгу

Реньи А.
«ДИАЛОГИ. ПИСЬМА. ДНЕВНИК» (пер. с
венгр.)

В сборник избранных популярных произведений известного венгерского математика Альфреда Реньи включены ранее выходившие в издательстве «Мир» «Диалоги по математике» и «Письма о вероятности», а также изданный посмертно «Дневник», впервые публикуемый в СССР, и несколько научно-популярных статей. В живой и увлекательной форме книга знакомит читателя с основами современной математики.

Книга представляет интерес для широкого круга читателей.

В 1980 году

в серии

«В МИРЕ НАУКИ И ТЕХНИКИ»

издательство «Мир» выпустит книгу

Катона З.

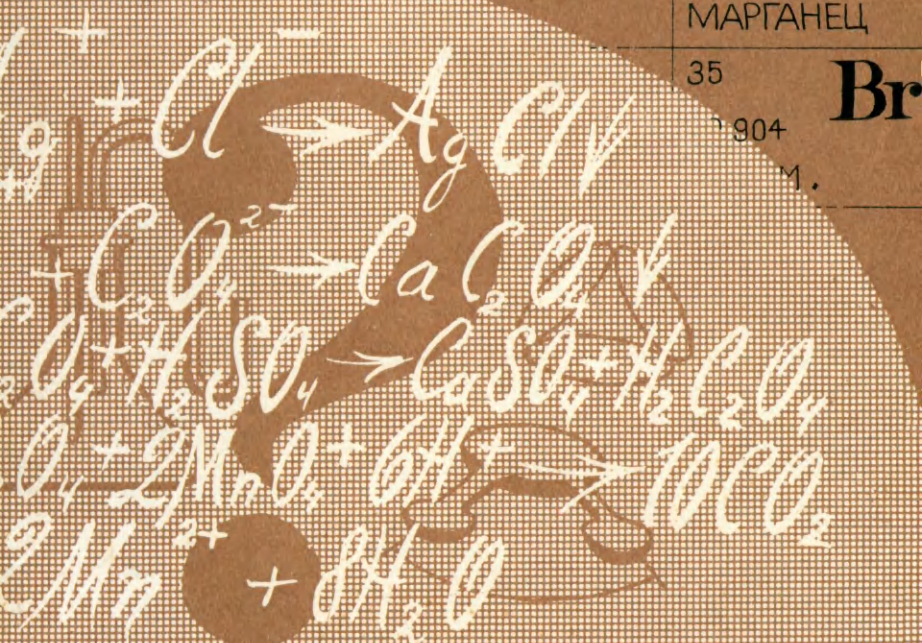
«ТЕХНИКА ЛЕЧИТ» (пер. с венгр.)

Небольшая книга венгерского автора Золтана Катона в доступной форме знакомит читателя с новейшими медицинскими приборами и аппаратурой, которые используются для диагностики ряда заболеваний.

Книга адресована не только медикам и инженерам, работающим с медицинской аппаратурой, но и весьма широкому кругу читателей.

Li 3 6,94 ЛИТИЙ	Be 4 9,012 БЕРИЛЛИЙ	B 5 10,81 БОР	C 6 12,011 УГЛЕРОД
Na 11 22,99 НАТРИЙ	Mg 12 24,305 МАГНИЙ	Al 13 26,982 АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,085 КРЕМНИЙ
K 19 39,098 КАЛИЙ	Ca 20 40,08 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,956 СКАНДИЙ	Ti 22 47,88 ТИТАН
Cu 29 63,54 МЕДЬ	Zn 30 65,38 ЦИНК	Ga 31 69,723 ГАЛЛИЙ	Ge 32 72,64 ГЕРМАНИЙ
Rb 37 85,47 РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 СТРОНЦИЙ	Br 35 79,904 БРОМ	Kr 36 83,80 КРИПТОН
Ag 47 107,868 СЕРЕБРО	Cd 48 112,40 КАДМИЙ	Se 34 78,96 СЕЛЕН	As 33 74,92 АРСЕН
Cs 55 132,905 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,33 БАРИЙ	As 33 74,92 АРСЕН	Se 34 78,96 СЕЛЕН
Au 79 196,967 ЗОЛОТО	Hg 80 200,59 РТУТЬ	Ge 32 72,64 ГЕРМАНИЙ	As 33 74,92 АРСЕН
Fr 87 [223] ФРАНЦИЙ	Ra 88 [226] РАДИЙ	Se 34 78,96 СЕЛЕН	Br 35 79,904 БРОМ

C 7 14,007 АЗОТ	N 8 15,999 КИСЛОРОД	O 9 18,998 ФТОР
Si 15 30,974 ФОСФОР	P 16 32,064 СЕРА	S 17 35,453 ХЛОР
V 22	Cr 23 51,996	Mn 24 54 МАРГАНЕЦ



1р. 40к.



ПОЛЬСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОЛИМПИАДЫ

