

# Раздел I

## Алгоритмы решения расчетных задач

---

### 1. Расчеты без химических реакций

#### 1.1. Аддитивные смеси

Аддитивными назовем смеси, подчиняющиеся общему закону аддитивности:

$$C_1 m_1 + C_2 m_2 + \dots + C_n m_n = C_{\text{см}}(m_1 + m_2 + \dots + m_n), \quad (1)$$

где  $C_1, \dots, C_n$  – «свойства» компонентов смеси, например, теплоемкость, температура, массовые доли вещества в растворе и другие;  $m_1, \dots, m_n$  – «массы» компонентов;  $C_{\text{см}}$  – «свойство» смеси.

Аддитивность результирующего свойства смеси определяется тем, что компоненты не взаимодействуют друг с другом, давая линейную суперпозицию свойств.

По такому пропорциональному соотношению (1) легко рассчитать любой неизвестный параметр смеси по известным остальным.

Разделим задачу на две – нахождение параметров смеси по параметрам компонентов и определение параметров компонента по известным данным.

Обозначим за  $i$  количество компонентов. Тогда

$$C_{\text{см}} = \frac{\sum C_i m_i}{m_{\text{см}}}, \quad C_x = \frac{m_{\text{см}} C_{\text{см}} - \sum m_i C_i}{m_x},$$

где  $C_{\text{см}}$  – свойство смеси,  $m_{\text{см}}$  – масса смеси,  $x$  – компонент с неизвестным параметром,  $m_x = m_{\text{см}} - \sum m_{i-1}$ .

Составим алгоритмы более сложных случаев.

- 1) Смесь из двух компонентов с двумя неизвестными параметрами.
- 2) Смесь произвольного количества компонентов (более двух) с одним неизвестным параметром (не считая одной из масс компонентов или массы смеси, которая легко вычисляется по разности или сумме).

Первый случай – пропорции для аддитивных смесей из двух компонентов с двумя неизвестными.

Для двухкомпонентной смеси соотношение (1) имеет вид

$$C_1 m_1 + C_2 m_2 = C_{\text{см}}(m_1 + m_2). \quad (2)$$

Преобразовываем в отношение  $m_1/m_2$ :

$$\begin{aligned} C_1 m_1 - C_{\text{см}} m_1 &= C_{\text{см}} m_2 - C_2 m_2, \\ m_1(C_1 - C_{\text{см}}) &= m_2(C_{\text{см}} - C_2), \\ \frac{m_1}{m_2} &= \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_{\text{см}}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Представив эту пропорцию в виде «креста», получим так называемое «правило креста»:

$$\begin{array}{c} C_1 \searrow \\ C_2 \nearrow \end{array} C_{\text{см}} \begin{array}{c} \swarrow \\ \nwarrow \end{array} \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_{\text{см}}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Разберем несколько примеров.

**Пример 1.** Чему равно содержание (в %) изотопов неона  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$  в природном неоне, имеющем, в соответствии с Периодической системой элементов, относительную атомную массу 20,2?

**Решение.** Примем за  $x$  число атомов  $^{20}\text{Ne}$  в каждом 100 атомах природного неона, тогда число атомов  $^{22}\text{Ne}$  будет  $(100 - x)$ . Масса  $x$  атомов  $^{20}\text{Ne}$  равна  $20x$ , а масса  $(100 - x)$  атомов  $^{22}\text{Ne}$  равна  $22 \cdot (100 - x)$ . По закону аддитивности:

$$20 \cdot x + 22 \cdot (100 - x) = 20,2 \cdot 100.$$

Решение полученного уравнения дает  $x = 90$  (атомов  $^{20}\text{Ne}$ ) и  $100 - 90 = 10$  (атомов  $^{22}\text{Ne}$ ). Таким образом, содержание  $^{20}\text{Ne}$  составляет 90%, а содержание  $^{22}\text{Ne}$  – 10%.

**Пример 2.** Каково содержание изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  в природном хлоре, имеющем относительную молекулярную массу 70,9? Предложите способы выделения чистых веществ  $^{35}\text{Cl}_2$  и  $^{37}\text{Cl}_2$  из природного хлора и его соединений.

**Решение.** Примем за  $x$  содержание  $^{35}\text{Cl}$  в природной смеси изотопов, тогда:

$$35 \cdot x + 37 \cdot (100 - x) = 35,45 \cdot 100,$$

$$x = 77,5.$$

Ответ: 77,5%  $^{35}\text{Cl}$  и 22,5%  $^{37}\text{Cl}$ .

Способы разделения изотопов природного хлора:

- основанные на различии в массе (центрифугирование и т. п.);
- основанные на различном отношении массы к заряду (для ионов);
- основанные на изотопном эффекте в химических процессах (кинетические).

**Пример 3.** а) Определить массы 10- и 25%-ного растворов гидроксида натрия, при смешении которых получается 200 г 20%-ного раствора.

б) Каковы массы 30%-ного раствора серной кислоты и воды, необходимые для получения 300 г 10%-ного раствора?

**Решение.** Воспользуемся только что выведенным «правилом креста».

$$\text{а) } \frac{10}{25} \begin{array}{l} > \\ < \end{array} 20 \begin{array}{l} < \\ > \end{array} \frac{5}{10} = \frac{m_1}{m_2}, \text{ т. е. } \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, для приготовления 200 г 20%-ного раствора NaOH надо взять  $1 \cdot 200/3 = 66,66$  г 10%-ного раствора и  $2 \cdot 200/3 = 133,33$  г 25%-ного раствора NaOH.

$$\text{б) Аналогично, из } \frac{30}{0} \begin{array}{l} > \\ < \end{array} 10 \begin{array}{l} < \\ > \end{array} \frac{10}{20} = \frac{1}{2}$$

находим массы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воды:  $1 \cdot 300/3 = 100$  г 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $2 \cdot 300/3 = 200$  г воды.

**Пример 4.** а) Сколько миллилитров воды следует взять для растворения 27,8 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , чтобы приготовить 8%-ный (по массе) раствор  $\text{FeSO}_4$ ?

б) Сколько граммов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно добавить к этому раствору, чтобы массовая доля  $\text{FeSO}_4$  возросла до 15%?

**Решения.**

а) *Вариант 1.* В 1 моль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 1 моль  $\text{FeSO}_4$ . Для приготовления раствора взяли 27,8 г, или  $27,8/278 = 0,1$  моль кристаллогидрата. Следовательно, в полученном растворе содержится 0,1 моль, или  $152 \cdot 0,1 = 15,2$  г  $\text{FeSO}_4$ .

Прибавили  $x$  г воды, получили массовую долю  $\omega_1$   $\text{FeSO}_4$  в растворе:

$$\omega_1(\text{FeSO}_4) (\%) = \frac{15,2}{27,8 + x} \cdot 100\% = 8\%; \quad x = 162,28 \text{ (г)} = 162,28 \text{ мл.}$$

*Вариант 2.* Рассматриваем  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  как «квазираствор»  $\text{FeSO}_4$  в собственной кристаллизационной воде. Тогда массовая доля  $\text{FeSO}_4$  в этом «растворе» –  $152/278 \cdot 100\% = 54,7\%$ .

Теперь мы можем применить правило креста для «раствора» с содержанием  $\text{FeSO}_4$  54,7% и 0%:

$$\frac{54,7}{0} > 8 < \frac{8}{46,7}.$$

Отсюда  $x = 27,8 \cdot (46,7/8) = 162,28 \text{ (г)} = 162,28 \text{ мл.}$

б) *Вариант 1.* Если в полученный раствор внести  $y$  г, т.е.  $y/278$  моль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , то масса раствора станет равной  $(27,8 + 162 + y)$  г, а массовая доля  $\text{FeSO}_4$  в этом растворе будет равна

$$\omega_2(\text{FeSO}_4) (\%) = \frac{15,2 + 0,547y}{27,8 + 162,2 + y} \cdot 100\% = 15\%.$$

Отсюда  $y = 33,5$  г.

*Вариант 2.* Применим «правило креста» для реального 8%-ного раствора и 54,7%-ного «квазираствора»:

$$\frac{8}{54,7} > 15 < \frac{39,7}{7} = \frac{162,2 + 27,8}{y}.$$

Отсюда  $y = 33,5$  г.

Таким образом, для увеличения массовой доли  $\text{FeSO}_4$  до 15% к приготовленному по п. а) раствору нужно добавить 33,5 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 6.** Смесь медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и кристаллов соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  содержит 38% связанной воды. Рассчитайте, чему равны массовые доли (в %) каждого вещества в смеси.

**Решение.** Обозначим через  $x$  массовую долю медного купороса в смеси. Тогда в смеси массой  $m$  имеется  $mx$  г медного купороса и  $(m - mx)$  г соды.

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18; \quad M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286.$$

Масса воды в  $m$  г смеси составляет  $(0,38m)$  г.

Масса воды в  $mx$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна  $mx \cdot 5 \cdot 18/250$ , а масса воды в  $(m - mx)$  г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  равна  $(m - mx) \cdot 10 \cdot 18/286$ .

Исходя из того, что масса воды в смеси равна сумме масс воды, входящей в состав медного купороса и соды, запишем уравнение

$$0,38m = mx \cdot 5 \cdot 18 / 250 + (m - mx) \cdot 10 \cdot 18 / 286,$$

$$0,38m = 0,36mx + 0,63m - 0,63mx,$$

$$0,63mx - 0,36mx = 0,63m - 0,38m,$$

$$0,27mx = 0,25m.$$

Состав смеси в процентах: 92,5%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $100 - 92,5 = 7,5\%$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

А теперь давайте рассмотрим этот «расчет без химических реакций» с точки зрения химии. Что будет происходить при смешении медного купороса и соды, из-за чего данная задача становится чисто математической абстракцией?

## 1.2. Определение формулы химического соединения по явно заданным количественным параметрам

Химическая формула вещества определяется мольным соотношением входящих в него элементов (выраженным в целых числах).

Расчет химической формулы вещества по заданным массовым соотношениям сводится к делению «масс» на атомные массы элементов. Под «массовыми» соотношениями подразумеваются как прямое соотношение в граммах, так и массовые доли в процентах, в долях любого вида (не обязательно в долях единицы) и проч.

Пусть задача сформулирована так: «Вещество содержит  $x\%$  элемента X,  $y\%$  элемента Y,  $z\%$  элемента Z. Молекулярная масса вещества  $W$ . Определить его формулу».

Решение: простейшая формула вещества:  $X_n Y_m Z_k$ , а соотношение

$$n : m : k = \frac{x}{M(X)} : \frac{y}{M(Y)} : \frac{z}{M(Z)}$$

представлено в целых числах.

Формула вещества  $(X_n Y_m Z_k)_p$ , где  $p = W/W_{np}$ , а  $W_{np}$  – молекулярная масса, рассчитанная для простейшей формулы.

### Задачи

---

1. Вещество А, содержащее 24,24% С, 4,04% Н и 71,72% Cl, при нагревании с водой в присутствии слабого основания превращается в вещество Б, дающее реакцию серебряного зеркала. Напишите структурные формулы веществ А и Б.

2. Вещество, плотность по водороду которого равна 21, состоит из 85,71% углерода и 14,29% водорода. Определите его молекулярную формулу.

3. Вещество состоит из 34,59% Na, 23,31% P и 42,10% O. Определите его молекулярную формулу.

4. Вещество содержит 15,18% С, 6,33% Н, 17,72% N и 60,76% O. Определите его формулу, класс веществ, к которому его можно отнести.

5. Неорганическое соединение содержит 12,28% азота, 3,50% водорода, 28,07% серы и кислород. Назовите это соединение и кратко охарактеризуйте его свойства.

**6.** Напишите формулу органического соединения, содержащего 29,4% водорода по массе. Как его можно получить? Приведите схему необходимых превращений.

**7.** Изучали взаимодействие оксида меди(II) с ортофосфорной кислотой и аммиаком. Опыты ставились следующим образом: к оксиду меди приливали большой избыток водного раствора кислоты, затем при перемешивании пропускали ток аммиака до установления определенной кислотнo-основной характеристики среды. Оказалось, что при снижении кислотности выпадает светло-голубой осадок А. Если же реакцию среды доводили до нейтральной, то выпадал ярко-голубой осадок Б. Прокаливание каждого из осадков приводило к образованию одного и того же продукта В. Назовите вещества А, Б и В, если известны следующие данные:

Вещество	Элементный состав в массовых долях (%)		
	медь	фосфор	азот
А	40,0	19,4	0
Б	32,8	15,9	7,2

Приведите уравнения реакций образования веществ А, Б и В.

**8.** Неустойчивая неорганическая кислота содержит серу с массовой долей 56,14%, кислород и водород. Определите эту кислоту. Ответ подтвердите расчетом.

**9.** Минерал берилл содержит 31,28% кремния, 53,63% кислорода, а также алюминий и бериллий. Определить формулу берилла. (Использовать приближенные значения атомных масс).

**10.** Смесь карбоната кальция и неизвестного вещества, представляющего собой карбид (соединение металла с углеродом), содержит 21,95% углерода и 29,27% кислорода по массе. Число моль обоих веществ в смеси одинаково. Определите формулу неизвестного соединения.

**11.** Элемент образует два оксида, один из которых содержит 50% кислорода и в 0,8 раз легче другого. Определите формулы оксидов.

**12.** Даны результаты двух опытов по определению молярных масс газов: 1) 0,25 г оксида азота, содержащего 30,4% (масс.) азота, занимают объем 80,3 мл при температуре 25°C и давлении 740 мм рт. ст.; 2) 1,00 г оксида серы, содержащего 40% (масс.) серы, при нагревании в кварцевой ампуле объемом 20 мл создает давление 37,9 атм при температу-

ре 400°С. Найдите молярные массы обоих газов при описанных условиях. Из каких молекул состоят эти газы в условиях экспериментов?

**13.** Некоторые квасцы [кристаллогидрат  $A^{1+}B^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ] содержат 51,76% кислорода и 4,53% водорода. Определите их состав.

**14.** Д. И. Менделеев установил, что если в одном и том же количестве воды растворять одинаковое число молей различных хлоридов металлов, то плотности полученных растворов увеличиваются с возрастанием молекулярной массы хлоридов. Это позволило подтвердить исправленную им атомную массу и валентность одного из элементов на основании следующих измерений: растворы хлоридов калия, магния и упомянутого элемента при концентрации 1 моль соли на 200 моль воды имели плотности соответственно 1,0121; 1,0203; 1,0138.

Используя эти данные, установите, о каком элементе шла речь.

**15** Вещество X может быть получено путем сплавления металла А с серой (веществом В) и любым из веществ В (простое вещество), Г, Д или Е. Массы реагентов, необходимые для синтеза 81,5 г вещества X, сведены в таблицу:

Третий компонент	Расход А, г	Расход В, г	Расход третьего компонента, г
В	61,2	12,8	7,5
Г	61,2	9,6	10,7
Д	61,2	8,0	12,3
Е	61,2	4,8	15,5

Определите вещества X, А, В, Г, Д, Е.

Напишите уравнения протекающих при синтезе вещества реакций.

**16.** Для установления строения трех соединений А, Б, В проведен ряд исследований.

1) Белое кристаллическое вещество А, которое содержит только углерод, водород и кислород, принадлежит к классу карбоновых кислот. Для приблизительной оценки ее молярной массы 10,0 г кислоты растворили в воде, прибавили кусочки льда и при интенсивном встряхивании охладили смесь до  $-2,5^\circ\text{C}$ . Затем куски льда быстро удалили. Масса раствора составила 76,1 г,  $\text{pH} = 1,4$ . Молярное понижение точки замерзания воды (криоскопическая постоянная), равно 1,86.

Для более точного определения молярной массы кислоты 0,120 г ее оттитровали 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. На титрование пошло 23,4 мл раствора щелочи.



2) Вещество Б представляет собой жидкость, растворимую в воде, 10%-ный водный раствор имеет  $pH \sim 4$ . Вещество Б достаточно устойчиво к действию окислителей, но окисляется иодом в иодоформной реакции, при этом на окисление 0,10 г вещества расходуется 1,5 г иода. Из продуктов этой реакции при подкислении выделяется кислота А.

При взаимодействии вещества Б с натрием выделяется водород и образуется натриевое производное соединения Б. Установлено также, что молекулярная масса вещества Б составляет  $\sim 100$ .

3) Электропроводность водного раствора вещества В мало отличается от электропроводности чистой воды. Щелочной гидролиз В приводит к образованию аммиака. Для проведения гидролиза 0,120 г вещества В обработали горячим разбавленным раствором гидроксида натрия, полученный газ пропустили в 50,0 мл 0,1 М хлороводородной кислоты, избыток кислоты оттитровали 10,0 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

При кислотном гидролизе вещества В образуется диоксид углерода. Молекулярная масса вещества В, определенная по понижению точки замерзания раствора, составляет величину от 40 до 70.

При взаимодействии вещества В с этиловым эфиром кислоты А в присутствии катализатора основного характера образуются этанол и соединение Г, в состав которого входит 37,5% (масс.) углерода, 3,1% водорода, 21,9% азота и кислород. Соединение Г обладает кислотными свойствами.

а) Рассчитайте относительную молекулярную массу кислоты А и изобразите ее структурную формулу.

б) Определите вещество Б. Напишите уравнение иодоформной реакции и реакции с натрием для этого вещества.

в) Изобразите структурную формулу вещества В. Напишите уравнения щелочного и кислотного гидролиза этого вещества.

г) Определите вещество Г и изобразите его структурную формулу. Какой атом водорода в этом соединении является «кислотным»? Отметьте его звездочкой.

**17.** Пары неизвестного соединения, содержащего 14,49% углерода и 66,51% хлора, имеют плотность по водороду  $\sim 125$ . Все атомы хлора в этом соединении структурно эквивалентны. Написать структурную формулу и объяснить решение.

**18.** Природное соединение А, выделяемое из растений, содержит 40% углерода, 6,67% водорода и кислород. Водный раствор, содержащий 1,5 г А в 100 мл, кипит при той же температуре, что и 0,92%-ный раствор глицерина (плотность 1,0 кг/л). В присутствии платины 1 моль А присоединяет 1 моль водорода с образованием только одного соеди-

нения В, устойчивого к действию разбавленных растворов кислот и оснований. При мягком окислении В дает смесь исходного А и его изомера С в отношении 1:2. В более жестких условиях все три соединения (А, В и С) окисляются с образованием одной и той же кислоты D, на титрование 0,815 г которой расходуется 18,8 мл раствора одноокислотной щелочи, содержащего 0,67 моль щелочи в литре. При нагревании кислота D легко превращается в винную (2,3-дигидроксибутан-1,4-диоую) кислоту.

Установите строение вещества А и напишите схемы описанных превращений (существованием стереоизомеров пренебречь).

**19.** При проведении элементного анализа органических соединений считается допустимой ошибка по углероду 0,5% и по водороду 0,3% от величин, вычисленных по эмпирической формуле соединения. Установите, начиная с какого члена гомологического ряда предельных углеводородов, соседние члены гомологического ряда не могут быть различены методами элементного анализа при указанной точности определений. Ответ подтвердите расчетом (в общем виде).

## Решения

---

**1.** Простейшая формула А:

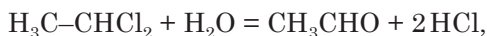
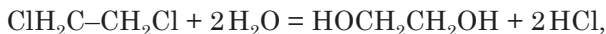
$$v_C : v_H : v_{Cl} = \frac{24,24}{12} : \frac{4,04}{1} : \frac{71,72}{35,5} = 2,02 : 4,04 : 2,02 = 1 : 2 : 1.$$

Молекулярная формула:  $(CH_2Cl)_n$ .

При  $n = 1$  и  $n > 2$  молекулярная формула не соответствует реальному соединению, т. е.  $n = 2$ :  $C_2H_4Cl_2$ . Возможны две структуры:



Гидролиз:



т. е. А – 1,1-дихлорэтан, В – этаналь (ацетальдегид).

**2.** Простейшая формула:

$$v_C : v_H = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 7,14 : 14,29 = 1 : 2.$$

Молекулярная формула  $(CH_2)_n$ , где  $n = 3$ , поскольку молекулярная масса  $21 \cdot 2$  (г/моль) = 42 г/моль. Вещество –  $C_3H_6$  (пропен, циклопропан).

**3. Простейшая формула:**

$$v_{\text{Na}}:v_{\text{P}}:v_{\text{O}} = \frac{34,59}{23} : \frac{23,31}{31} : \frac{42,10}{16} = 1,5:0,75:2,63 = 4:2:7.$$

Молекулярная формула  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

**4. Простейшая формула:**

$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{N}}:v_{\text{O}} = \frac{15,18}{12} : \frac{6,33}{1} : \frac{17,72}{14} : \frac{60,76}{16} =$$

$$= 1,265:6,33:1,265:3,8 = 1:5:1:3.$$

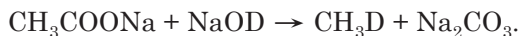
Молекулярная формула  $(\text{CH}_5\text{NO}_3)_n$ . Простейшая формула вещества –  $\text{NH}_5\text{CO}_3$ . Вспоминаем, какая соль не содержит металлов. Это гидрокарбонат аммония,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , относящийся к классу кислых солей и разлагающийся при нагревании по уравнению

**5. Простейшая формула:**

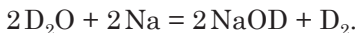
$$v_{\text{N}}:v_{\text{H}}:v_{\text{S}}:v_{\text{O}} = \frac{12,28}{14} : \frac{3,50}{1} : \frac{28,07}{32} : \frac{56,15}{16} = 1:4:1:4.$$

Соединения  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  не существует. Удваиваем формулу, получаем персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который взаимодействует с щелочами с выделением  $\text{NH}_3$ , как и все соли аммония. Является сильным окислителем.

**6.** Содержание водорода в незамещенных углеводородах выше, чем в производных углеводородов. Если искомое вещество – углеводород  $\text{C}_x\text{H}_y$ , то на 1 моль (12 г) атомов углерода в нем приходится  $29,4 \cdot 12/70,6 = 5$  (г) или 5 моль атомов Н. Простейшая формула  $\text{CH}_5$  противоречит валентности углерода. Содержание Н по массе в соединении должно быть выше, чем в метане (25%). Это возможно только том в случае, когда вместо обычного водорода ( $A_r = 1,008$ ) в состав соединения будет входить атом более тяжелого изотопа водорода. Массовая доля водорода в монодейтерометане  $\text{CH}_3\text{D}$  составляет  $(3 + 2)/(12 + 3 + 2) = 0,294$ , или 29,4%. Это соединение может быть получено из ацетата натрия сплавлением с дейтерогидроксидом натрия:



$\text{NaOD}$  можно получить из тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$ :



7. По числовым данным условия задачи найдем молярные отношения химических элементов, образующих соли А и Б. Массовые доли, выраженные в процентах, принимаются за массы элементов в расчете на 100 г искомого вещества.

Вещество А:

$$v_{\text{Cu}}:v_{\text{P}} = \frac{40}{64} : \frac{19,4}{31} = 0,625 : 0,625 = 1 : 1.$$

Такое соотношение характерно для гидрофосфата меди  $\text{CuHPO}_4$ .

Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega_{(\text{H}+\text{O})} = \frac{65 \cdot 40,0}{64} = 40,6\%.$$

Поскольку суммарный элементный состав соли составляет

$$40,0\% + 19,4\% + 40,6\% = 100\%,$$

то формула вещества А определена верно.

Вещество Б:

$$v_{\text{Cu}}:v_{\text{P}}:v_{\text{N}} = \frac{32,8}{64} : \frac{15,9}{31} : \frac{7,2}{14} = 0,513 : 0,514 : 0,513 = 1 : 1 : 1.$$

Такое соотношение характерно для фосфата меди-аммония  $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ .

Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega_{(\text{H}+\text{O})} = \frac{68 \cdot 32,8}{64} = 34,9\%.$$

Суммарный элементный состав соли составляет

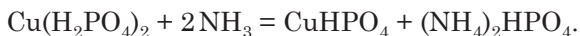
$$32,8\% + 15,9\% + 34,9\% = 90,8\%.$$

В этом случае мы обязаны предположить, что в состав осадка входит 9,2% кристаллизационной воды. По числу молекул воды это составляет

$$\frac{68 \cdot 9,2\%}{32,8\% \cdot 18} = 1.$$

Таким образом, формула вещества Б:  $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – моногидрат фосфата меди-аммония.

Образование веществ:



Б: Процесс идет по вышеприведенной схеме, но дополнительное количество аммиака приводит к дальнейшему превращению медной соли:



Вещество В – пирофосфат меди.

8. Пусть формула кислоты  $\text{H}_a\text{S}_b\text{O}_c$ . Принимаем содержание водорода за  $x\%$ . Тогда соотношение коэффициентов при трех элементах в молекуле:

$$a:b:c = \frac{x}{1} : \frac{56,14}{32} : \frac{43,86 - x}{16}.$$

Пусть  $z$  – степень окисления серы. Молекула должна быть электронейтральна, т. е. сумма произведений количества атомов на их степень окисления должна равняться нулю. Получаем  $a + zb - 2c = 0$  – условие электронейтральности молекулы. В это уравнение можно подставить соотношения  $a, b, c$ :

$$x + 1,75z - 2(2,74 - x/16) = 0,$$

отсюда  $x = 4,87 - 1,55z$ , т. е.  $0 < x < 4,87$ , так как  $z > 0$  и  $x > 0$ . Аналогично, при тех же условиях,  $\%O = (43,86 - x)/16$  и  $39 < \%O < 43,86$ .

Из первого отношения  $1,75:(39/16) < (b:c) < [1,75 \cdot (43,86/16)]$ , или  $(1:1,4) < (b:c) < (1:1,57)$ . Так как  $b$  и  $c$  – числа атомов в молекуле (натуральные числа), очевидно, что  $b:c = 2:3$ . Формула кислоты –  $\text{H}_a\text{S}_2\text{O}_3$  (или  $\text{H}_a\text{S}_4\text{O}_6$ ).

Суммируем содержание серы и кислорода:

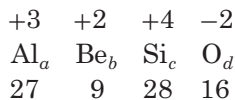
На 2 г-атома серы (64 г) приходится 56,14%.

На 3 г-атома кислорода (48 г) –  $m\%$ .

Вычисляем  $m$  (42,11%), складываем с 56,14% и вычитаем сумму из 100%. Получаем 1,75% водорода.

Подставляя  $x = 1,75$  в соотношение  $a:b = (x/1):(56,14/32)$ , получаем  $a:b = 1$  (или  $2:2$ ). Таким образом, формула кислоты –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

9. Обозначим содержание бериллия в 100 г минерала через  $x$ , тогда содержание алюминия:  $100 - (31,28 + 53,63) - x = 15,09 - x$ . Формулу берилла обозначим как  $\text{Al}_a\text{Be}_b\text{Si}_c\text{O}_d$ . В минерале элементы проявляют характерные степени окисления:



Количества молей элементов в 100 г вещества соответственно:

$$\frac{15,09 - x}{27}, \frac{x}{9}, \frac{31,28}{28}, \frac{53,63}{16}.$$

Исходя из того, что алгебраическая сумма произведения чисел атомов элементов на их степени окисления равна нулю, можно составить уравнение:

$$\frac{15,09 - x}{27} \cdot 3 + \frac{x}{9} \cdot 2 + \frac{31,28}{28} \cdot 4 - \frac{53,63}{16} \cdot 2 = 0; \quad x = 5,03$$

Зная содержание элементов в процентах по массе, находим их соотношение:

$$a:b:c:d = \frac{10,06}{27} : \frac{5,03}{9} : \frac{31,28}{28} : \frac{53,63}{16} = 2:3:6:18.$$

Таким образом, простейшая формула вещества –  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .

10. Формула неизвестного соединения –  $\text{MC}_x$ , его молекулярная масса –  $m$ ; молекулярная масса  $\text{CaCO}_3$  – 100. Тогда

$$\% \text{O} = \frac{16 \cdot 3}{100 + m} \cdot 100 = 29,7; \quad m = 64.$$

$$\% \text{C} = \frac{12 + 12 \cdot x}{164} \cdot 100 = 21,95; \quad x = 2.$$

Следовательно, формула соединения –  $\text{MC}_2$ .

Вычитаем из полученной молекулярной массы 24, получаем 40. Металл – кальций, соединение –  $\text{CaC}_2$ , карбид кальция.

11. Ясно, что первый оксид не может иметь формулу  $\text{ЭO}$ , так как в этом случае атомная масса элемента  $A_{\text{Э}} = 16$ . В оксиде  $\text{Э}_2\text{O}$   $A_{\text{Э}} = 8$ .

Получаем ряд, в котором валентность элемента Э возрастает на 1, а его атомная масса – на 8. В этом ряду только  $A_{\text{Э}} = 32$  соответствует возможной форме оксида  $\text{ЭO}_2$ . Тогда Э – это сера, а оксид –  $\text{SO}_2$ . Вторым оксидом имеет массу  $(64/0,8) = 80$  и содержит  $(80 - 32)/16 = 3$  атома кислорода, т. е. это серный ангидрид  $\text{SO}_3$ .

**12.** 1) Мольное соотношение N : O в исследуемом оксиде равно:

$$v_{\text{N}} : v_{\text{O}} = \frac{30,4}{14} : \frac{69,6}{16} = 2,17 : 4,35 = 1 : 2,$$

следовательно, простейшая формула оксида –  $\text{NO}_2$ .

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,25 \cdot 0,082 \cdot 298}{0,974 \cdot 0,0803} = 78,1 \text{ г/моль.}$$

Определенная экспериментально молярная масса газа больше молярной массы  $\text{NO}_2$  (46 г/моль). Полученный результат объясняется тем, что диоксид азота способен димеризоваться с образованием более тяжелых молекул –  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $M = 92$  г/моль):  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ .

Таким образом, в исследованном образце газа при условиях опыта содержатся молекулы  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

2) Мольное соотношение S : O в исследуемом оксиде

$$v_{\text{S}} : v_{\text{O}} = \frac{40}{32} : \frac{60}{16} = 1,25 : 3,75 = 1 : 3.$$

Следовательно, простейшая формула оксида –  $\text{SO}_3$  ( $M = 80$  г/моль).

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{1,00 \cdot 0,082 \cdot 673}{37,9 \cdot 0,02} = 72,8 \text{ г/моль,}$$

что меньше молярной массы  $\text{SO}_3$ . Полученный результат объясняется тем, что при нагревании  $\text{SO}_3$  частично разлагается:  $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ . При этом число молей вещества увеличивается, а средняя молярная масса уменьшается. Следовательно, при условиях опыта газ представляет собой смесь  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

**13.** Пусть  $a$  – атомная масса А и  $b$  – атомная масса В.

Решение «в лоб» должно исходить из предположения, что водород содержится только в воде. Тогда массовая доля водорода равна  $24/(a + b + 192 + 216) = 0,0453$ , откуда  $a + b = 121,80$ . Массовая доля кислорода равна  $320/(a + b + 408) = 0,5176$ , откуда  $a + b = 210,23$ . Но

суммы должны быть одинаковыми. Значит, ошибочно начальное предположение.

Различные суммы  $a + b$  получились из-за того, что водород содержится, по-видимому, не только в воде, но и в катионе. Таким катионом может быть, например, аммоний  $\text{NH}_4^+$ . Проверим это предположение. Если  $a = 18$ , то  $b = 210 - 18 = 192$ ; и второй катион – иридий  $\text{Ir}^{3+}$ . Следовательно, квасцы аммонийные.

Формула квасцов:  $\text{NH}_4\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**14.** При концентрации 1 моль соли на 200 моль воды:

KCl	1,0121	$M = 74,5$ ;
MgCl <sub>2</sub>	1,0203	$M = 95$ .

Неизвестный хлорид имеет промежуточное положение по плотности – 1,0138. Следовательно, молекулярная масса неизвестного хлорида находится между 74,5 и 95.

Если металл одновалентный,  $M = A + 35,5$ , где  $A$  – атомная масса металла;  $39 < A < 59,5$ , т. е.  $A$  может быть K, Sc, Ta, из которых одновалентный – только калий (во всяком случае, во времена Менделеева).

Если металл двухвалентный,  $M = A + 71$ ;  $3,5 < A < 24$ ;  $A = \text{Mg}, \text{Be}$ .

Калий и магний исключаются по условию задачи, т. е. из двухвалентных – только бериллий,  $A = 9,01$ .

Для трехвалентного металла  $M = A + 106,5$ ; т. е.  $A$  в этом случае имеет отрицательное значение.

Таким образом, единственный возможный хлорид – это хлорид бериллия,  $\text{BeCl}_2$ .

**15.** Из таблицы видно, что во всех случаях сумма масс реагентов равна массе полученного X, следовательно, уравнение реакции выглядит так:



Масса  $A$  постоянна, а масса серы убывает в ряду В–Е, при этом на столько же возрастает масса третьего компонента. Значит, сера входит в состав третьего компонента. Исключение составляет простое вещество В.

Тогда  $\Gamma, \text{Д}, \text{Е}$  – сульфиды. Определим количество серы в их составе. В веществе  $\Gamma$ :

$$m_{\text{S}} = 10,7 - 7,5 = 3,2 \text{ (г)}, \quad \nu_{\text{S}} = 3,2/32 = 0,1 \text{ (моль)}.$$

Аналогично для вещества  $\text{Д}$  получаем 4,8 г (0,15 моль) серы; для  $\text{Е}$  – 8,0 г (0,25 моль) серы. По соотношению числа молей серы ясно, что это сульфиды вида  $\text{B}_x\text{S}_2, \text{B}_x\text{S}_3, \text{B}_x\text{S}_5$ .



Для определения атомной массы В находим массовые доли элементов в сульфиде E:

$$\begin{aligned}\omega_B &= 7,5/15,5 \cdot 100\% = 48,39\%, \\ \omega_S &= 100\% - 48,39\% = 51,61\%, \\ \frac{x \cdot A_B}{5 \cdot 32} &= \frac{48,39}{51,61}; \quad x \cdot A_B = \frac{48,39 \cdot 160}{51,61} = 150.\end{aligned}$$

При  $x$  равных 1, 2, 3, 4 и 5 значения относительных атомных масс В составляют 150, 75, 50, 37,5 и 30 соответственно. Условию задачи удовлетворяет только мышьяк ( $A_{As} = 75$ ). Тогда вещество Г – AsS, Д – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, E – As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (следует отметить, что реальная формула Г – As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>).

Определим число молей серы, реагирующее с веществами А и E при синтезе X.

$$v_S = 4,8 : 32 = 0,15 \text{ (моль)}, \text{ при этом } v_E = 15,5 : 310 = 0,05 \text{ (моль)}.$$

Учитывая эти соотношения, а также аналогию свойств мышьяка и фосфора, запишем уравнение реакции синтеза вещества X:



Продукт реакции – аналог фосфата металла А. Рассчитаем относительную атомную массу А, для чего определим массовые доли компонентов в веществе X:

$$\omega_A = \frac{61,2}{81,5} \cdot 100 = 75,1\%; \quad \omega_{(As+S)} = 100 - 75,1 = 24,9\%;$$

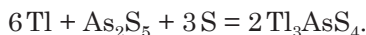
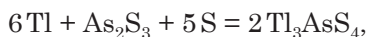
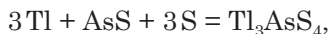
$$aA/(75 + 4 \cdot 32) = 75,1/24,9;$$

$$aA = 75,1(75 + 128)/24,9 = 612,3.$$

По аналогии с формулой фосфата одновалентного металла относительная атомная масса А будет равна 204,1, что соответствует элементу таллию. Если валентность А больше 1, то получаются нереальные атомные массы.

Итак, искомые вещества: А – Tl, Б – S, В – As, Г – AsS, Д – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, E – As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Вещество X – Tl<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

Уравнения реакций:



**16.** Результаты описанных экспериментов позволяют определить молярную массу исходных веществ и установить их химическую природу.

1) Приближенное значение молярной массы кислоты А можно рассчитать по понижению температуры замерзания ее раствора следующим образом. В 76,1 г раствора содержится  $m(A) = 10$  г кислоты А и  $m(H_2O) = 76,1 - 10 \approx 66$  г воды. Отсюда находим, что для получения раствора с такой же концентрацией кислоты в 1000 г  $H_2O$  следует растворить  $m(A) = 10 \cdot 1000/66 = 151,5$  г кислоты А.

Криоскопическая постоянная воды показывает, что понижение температуры замерзания раствора, в котором на 1 моль вещества приходится 1000 г  $H_2O$ , равно  $1,86^\circ C$ . Таким образом, понижение температуры замерзания приготовленного раствора кислоты на  $2,5^\circ C$  соответствует  $v(A) = 2,5/1,86 = 1,34$  моль растворенного вещества.

Следовательно, молярная масса кислоты А равна

$$M(A) = \frac{m(A)}{v(A)} = \frac{151,5}{1,34} \approx 113 \text{ г/моль.}$$

Это значение имеет оценочный характер, т. к. кислота в растворе частично диссоциирована. Степень диссоциации  $\alpha$  кислоты можно определить, рассчитав концентрацию ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg c(H^+) = 1,4; \quad c(H^+) = 10^{-1,4} = 0,04 \text{ моль/л,}$$

$$\alpha = \frac{v(H^+)}{v(A)} = \frac{0,04}{1,34} \approx 0,03 \text{ или } 3\%.$$

Более точное значение молекулярной массы кислоты А можно определить по результатам титрования. На нейтрализацию 0,120 г кислоты пошло 23,4 мл 0,1 М раствора NaOH, что соответствует количеству NaOH, равному

$$v(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 23,4/1000 = 2,34 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Это количество равно числу моль-эквивалентов титруемой кислоты, отсюда эквивалентная масса кислоты А равна:

$$M_{\text{eq}}(A) = \frac{m(A)}{v_{\text{eq}}(A)} = \frac{0,120}{2,34 \times 10^{-3}} = 51,28 \text{ г/моль-экв.}$$

Полученное значение примерно вдвое меньше молярной массы кислоты А, рассчитанной по понижению температуры замерзания ее раствора. Отсюда следует, что кислота А является двухосновной и ее молярная масса равна:

$$M(A) = 2 \cdot M_{\text{eq}}(A) = 2 \cdot 51,28 = 102,6 \text{ г/моль.}$$

Запишем формулу органической двухосновной кислоты в общем виде:  $C_xH_y(COOH)_2$ . Выразим ее молекулярную массу как сумму атомных масс химических элементов, образующих вещество, с учетом числа атомов каждого элемента:

$$\begin{aligned} M(A) &= (x + 2) \cdot A(C) + (y + 2) \cdot A(H) + 4A(O) = \\ &= 12x + 2 \cdot 12 + y + 2 + 4 \cdot 16 = 12x + y + 90 = 102,6. \end{aligned}$$

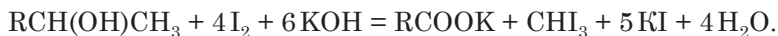
Отсюда  $12x + y = 12,6$ .

Исходя из числа 12,6 (с учетом возможной погрешности опыта), приходим к выводу, что в состав радикала  $C_xH_y$  не может входить более одного атома углерода. Тогда единственно возможной формулой двухосновной кислоты с одним атомом углерода, связывающим две карбоксильные группы, является формула малоновой кислоты

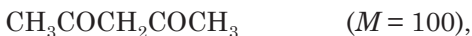


Эта кислота представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления  $135,6^\circ\text{C}$  (с разл.).

2) Йодоформная реакция характерна для органических соединений, имеющих группу  $\text{CH}_3\text{CO}$  или  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ :



Исходя из условия превращения образующейся соли при подкислении в малоновую кислоту, можно предположить, что вещество Б — одно из следующих соединений:



По условию опыта, на окисление 0,10 г вещества Б израсходовано 1,5 г  $\text{I}_2$ , что соответствует следующему количеству иода:

$$\nu(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{1,5}{254} = 5,72 \times 10^{-3} \text{ моль}.$$

Примем, что вещество Б — первое из предполагаемых соединений. На окисление 1 моль этого вещества (содержит две группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ ) требуется 6 моль  $\text{I}_2$ . Отсюда количество вещества Б, окисленного взятым иодом, составит:

$$v(\text{B}) = \frac{v(\text{I}_2)}{6} = \frac{5,72 \times 10^{-3}}{6} = 9,53 \times 10^{-4} \text{ моль.}$$

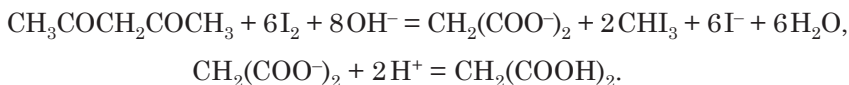
Молярная масса вещества Б будет равна:

$$M(\text{B}) = m(\text{B})/v(\text{B}) = \frac{0,10}{9,53 \times 10^{-4}} = 104,3 \text{ г/моль.}$$

На окисление 1 моль второго из предполагаемых соединений [две группы  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ ] требуется 8 моль  $\text{I}_2$ . Расчет, аналогичный проведенному выше, дает значение  $M(\text{B}) = 139,9$  г/моль.

На окисление 1 моль третьего соединения, в структуре которого имеется по одной группе  $\text{CH}_3\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ , расходуется 7 моль  $\text{I}_2$ , и для него значение  $M$  – среднее между двумя вычисленными, т. е.  $M(\text{B}) \approx 122$  г/моль.

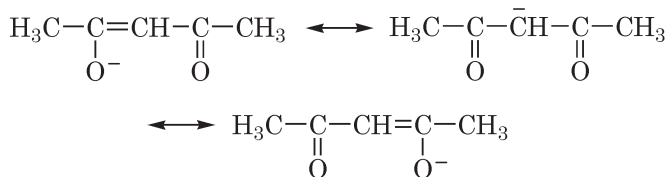
Таким образом, из трех значений рассчитанных молярных масс первое наиболее близко к заданному в условии задачи. Отсюда можно сделать вывод, что вещество Б – пентан-1,3-дион, или ацетилацетон (при обычных условиях жидкость). Его реакция с иодом в щелочной среде с последующим подкислением протекает следующим образом:



Ацетилацетон реагирует с натрием с образованием ацетилацетоната натрия:



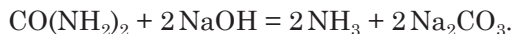
Анион натриевого производного ацетилацетона имеет мезомерное строение.



Возможность протекания этой реакции объясняется влиянием обеих карбонильных групп, которые обуславливают кислотность атомов водорода в группе  $\text{CH}_2$ . Такое влияние также является причиной того, что в водном растворе ацетилацетон обладает слабокислыми свойствами [в растворе с рН 4, содержащем  $\sim 10$  г ацетилацетона в 100 г (или  $\sim 1$  моль в 1 л) раствора, концентрация ионов  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л].

3) Гидролиз вещества В в щелочной среде с образованием аммиака указывает на то, что это вещество – амид или нитрил, а образование диоксида углерода при кислотном гидролизе позволяет предположить, что вещество В является диамидом угольной кислоты (карбамид, мочеви́на):  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$  ( $M = 60$ ). Молекулярная масса карбамида хорошо согласуется с приведенной в условии задачи.

При щелочном гидролизе 1 моль карбамида выделяет 2 моль аммиака:



По условию задачи количество гидролизованного карбамида (вещества В) и соответствующее количество полученного аммиака составляют

$$\begin{aligned} \nu(\text{B}) &= m(\text{B})/M(\text{B}) = 0,12/60 = 2 \times 10^{-3} \text{ моль,} \\ \nu(\text{NH}_3) &= 4 \times 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Аммиак связывается хлороводородной кислотой:



Количество  $\text{HCl}$ , содержащееся в 50 мл 0,1 М раствора кислоты, равно

$$\nu_1(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,05 = 5 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из этого количества  $\text{HCl}$  часть ( $\nu_2$ ) затрачена на реакцию с аммиаком, а избыток ( $\nu_3$ ) нейтрализован:

$$\nu_2(\text{HCl}) = 4 \times 10^{-3} \text{ моль,} \quad \nu_3(\text{HCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

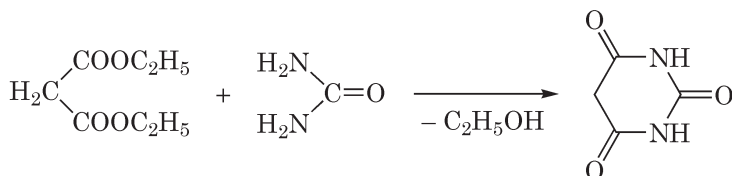
По результатам титрования на нейтрализацию кислоты потребовалось гидроксида натрия:  $\nu(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \times 10^{-3}$  моль. Это количество  $\text{NaOH}$  эквивалентно количеству  $\text{HCl}$ , взятой на титрование, что подтверждает вывод о химической природе вещества В.

Кислотный гидролиз карбамида протекает согласно уравнению:



Карбамид хорошо растворяется в воде, водный раствор имеет нейтральную реакцию и не обладает электропроводностью.

При взаимодействии карбамида с диэтилмалонатом в присутствии катализатора (вещества основного характера) образуется циклический амид малоновой кислоты (малонилмочевина, барбитуровая кислота):



Образующееся по этой реакции вещество Г содержит углерод, водород, азот и кислород; содержание кислорода

$$\omega_{\text{O}} = 100 - 37,5 - 3,1 - 21,9 = 37,5\%.$$

Мольное отношение элементов в этом веществе составляет:

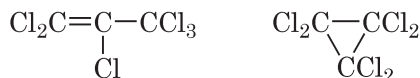
$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{N}}:v_{\text{O}} = \frac{37,5}{12} : \frac{3,1}{1} : \frac{21,9}{14} : \frac{37,5}{16} = 4:4:2:3.$$

Отсюда простейшая формула вещества Г –  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ , и она согласуется с формулой малонилмочевины. В этом соединении атомы водорода группы  $\text{C}\text{H}_2$  обладают кислотными свойствами (влияние карбонильных групп).

**17.** Определение состава вещества ведет к формуле  $(\text{CCl}_2)_n$ :

$$v_{\text{C}}:v_{\text{Cl}} = \frac{14,49}{12} : \frac{85,51}{35,5} = 1,2:2,4 = 1:2.$$

Плотность по водороду 125 дает молекулярную массу 250, и  $n = 3$ , что соответствует формуле  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ . Такой состав могут иметь лишь два изомера:



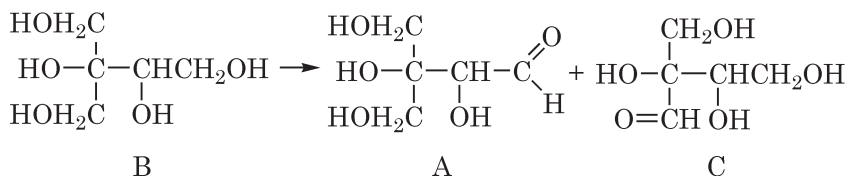
Вторая из этих молекул, гексахлорциклопропан, симметрична и содержит атомы хлора только одного «сорта».

**18.** Простейшая формула А:

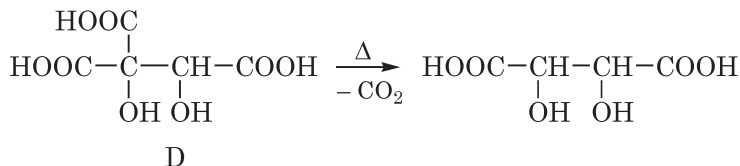
$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{O}} = \frac{40}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 1:2:1 \text{ или } (\text{CH}_2\text{O})_x.$$

Растворы, кипящие при одинаковой температуре, содержат практически одинаковое число растворенных частиц в одинаковых объемах. В 100 мл раствора глицерина содержится  $0,92:92 = 0,01$  моль глицерина, следовательно и 1,5 г соединения А соответствует 0,01 моль. Молекулярная масса А равна  $1,5 \cdot 100 = 150$ , откуда  $x = 150:30 = 5$ , т. е. молекулярная формула А –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Скорее всего, это углевод (выделен из растений). Из формулы  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  следует, что молекула А содержит двойную связь или цикл. Присоединение 1 моль  $\text{H}_2$  к 1 моль А даст соединение В состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$  – один из изомеров пентагидроксипентана («пентита», наличие связей  $\text{O}-\text{O}-\text{C}$  исключается по причине устойчивости к гидролизу).

Скелет изопентана исключаем, т.к. в нем не может быть больше четырех ОН-групп. Окисление пентита с нормальной цепью приведет к альдозе, а затем к двухосновной кислоте с эквивалентной массой для  $\text{HOOC}(\text{CHON})_3\text{COOH}$   $M_{\text{eq}} = 90$  или к кетозе, а затем к одноосновной кислоте  $\text{HOCH}_2(\text{CHON})_2\text{C}(\text{O})\text{COOH}$  с  $M_{\text{eq}} = 166$ . Экспериментально определенный эквивалент для D:  $0,815/(0,0188 \cdot 0,67) = 64,7$ , что не соответствует  $M_{\text{eq}} = 90$  и  $166$ . Соединения А и В имеют скелет изопентана (2-метилбутана), при этом пентит В может окисляться с образованием двух альдоз А и С (в отношении 1:2; вероятность окисления двух эквивалентных групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  вдвое больше, чем третьей):



При дальнейшем окислении из А и из С образуется одна и та же трикарбоновая кислота D,  $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  с эквивалентной массой 64,67, что хорошо согласуется с величиной, определенной экспериментально. Кислота D, как аналог малоновой кислоты, будет легко терять  $\text{CO}_2$  при нагревании, превращаясь в винную кислоту:



**19.** Общая формула гомологического ряда алканов –  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$ . Молекулярная масса члена ряда с числом атомов углерода  $x$  равна  $14x + 2$ , а следующего члена ряда ( $x + 1$ ) соответственно равна  $14x + 16$ . Для того, чтобы соседние члены ряда были при указанной точности анализа различимы, содержание углерода в них должно отличаться не менее, чем на 1%, а водорода – не менее, чем на 0,6%. Следовательно, условия различения:

$$\begin{aligned}
 12(x + 1)/(14x + 16) - 12x/(14x + 2) &> 0,01; \\
 (2x + 2)/(14x + 2) - (2x + 4)/(14x + 16) &> 0,006.
 \end{aligned}$$

Решая полученные неравенства, получаем, что они удовлетворяются при  $x < 2,9$  для углерода и при  $x < 3,8$  для водорода. Следова-

тельно, по углероду неразличимы пропан и бутан, а по водороду – бутан и пентан. При указанной точности методами элементного СН-анализа одновременно по обоим элементам могут быть различены только три первые члена гомологического ряда алканов.

Проверка результата: пропан С – 81,82%, Н – 18,18%; бутаны С – 82,76%, Н – 17,24% ( $\Delta = 0,94\%$  и  $0,89\%$ ); пентаны С – 83,33%, Н – 16,67% ( $\Delta = 0,57\%$  и  $0,57\%$ ).



## 2. Расчеты с использованием уравнений химических реакций

### 2.1. Определение формулы неизвестного вещества по количественным данным о его превращениях

Большая часть химиков в своих исследованиях пользуется разнообразными методами количественного анализа для определения химического состава соединения: экстракцией, хроматографией, всевозможными видами спектроскопии, масс-спектрометрией, элементным анализом. Постараемся показать, как из минимума количественных данных можно получить максимум информации о веществе. Заодно научимся определять формулу неизвестного вещества по продуктам его превращений

Типичный пример такой задачи: при сжигании  $m$  г органического вещества получено  $m_1$  г диоксида углерода и  $m_2$  г воды. Определить формулу вещества.

Что такое простейшая (эмпирическая) формула? Это атомные и, соответственно, молярные соотношения составляющих элементов, т. е. соотношение дробей, в числителе которых масса элемента, а в знаменателе относительная атомная масса.

В исходное органическое вещество могут входить все составляющие продуктов сгорания: водород, углерод, кислород. В 44 г  $\text{CO}_2$  содержится 12 г углерода, в  $m_1$  г  $\text{CO}_2$  –  $x$  г углерода,

$$x = \frac{12m_1}{44} = \frac{3m_1}{11} \text{ г.}$$

В 18 г  $\text{H}_2\text{O}$  содержится 2 г водорода, в  $m_2$  г  $\text{H}_2\text{O}$  –  $y$  г водорода,

$$y = \frac{2m_2}{18} = \frac{m_2}{9} \text{ г.}$$

Масса кислорода равна  $(m - x - y)$  г, так как другие элементы в продуктах сгорания отсутствуют.

Рассчитываем простейшую формулу:

$$\begin{aligned} v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{O}} &= \frac{3m_1}{11 \cdot 12} : \frac{m_2}{9 \cdot 1} : \frac{m - 3m_1/11 - m_2/9}{16} = \\ &= \frac{m_1}{44} : \frac{m_2}{9} : \frac{m - 3m_1/11 - m_2/9}{16}. \end{aligned}$$

Формула вещества:  $[C_{m_1/44}H_{m_2/9}O_{(m-3m_1/11-m_2/9)/16}]_n$ . Здесь  $n = M/M_0$ , где  $M$  – относительная молекулярная масса вещества,  $M_0$  – относительная молекулярная масса, рассчитанная по простейшей формуле.

Сформулируем задачу в более общем виде: при сжигании  $m$  г некоторого вещества получены соединения  $X_pO_q$ ,  $Y_kO_r$ , ...,  $Z_zO_w$  (любой из индексов может равняться нулю), массы которых  $m_1$ ,  $m_2$ , ...,  $m_n$  соответственно. Определить формулу вещества.

Необходимо определить массы элементов X, Y, ..., Z, входящих в сожженное вещество:

$$pM(X) - pM(X) + 16q$$

$$m(X) - m_1$$

$$m(X) = \frac{m_1 p M(X)}{p M(X) + 16q}.$$

Аналогично:

$$m(Y) = \frac{m_2 k M(Y)}{k M(Y) + 16r}, \dots, m(Z) = \frac{m_n z M(Z)}{z M(Z) + 16w}.$$

Масса кислорода в веществе:

$$m(O) = m - \sum m(X), \dots, m(Z).$$

Простейшая формула в дробных числах:

$$\begin{aligned} v_X : v_Y : \dots : v_Z &= \frac{m(X)}{M(X)} : \frac{m(Y)}{M(Y)} : \dots : \frac{m(Z)}{M(Z)} = \\ &= \frac{p m_1}{p M(X) + 16q} : \frac{k m_2}{k M(Y) + 16r} : \dots : \frac{z m_n}{z M(Z) + 16w}, \end{aligned}$$

т. е. формула:  $X_{[p m_1 / (p M(X) + 16q)]} Y_{[k m_2 / (k M(Y) + 16r)]} \dots Z_{[z m_n / (z M(Z) + 16w)]}$ .

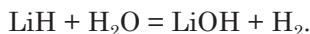
Несовпадение  $m$  и  $\sum m(X), \dots, m(Z)$  означает, что в соединении есть кислород, а молекулярная формула соединения вычисляется аналогично предыдущему случаю.

В этом разделе вы встретите в качестве составных частей рассматриваемого типа задач и те, основные элементы которых мы уже разобрали ранее.

**Пример 1.** При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Какое было вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора?

**Решение.** Выделившийся на аноде водород содержался в веществе в виде  $H^-$ . Значит, анализу подвергли гидрид:  $2H^- - 2e^- = H_2$ .

Водород объемом 11,2 л (н.у.) имеет массу 1 г, т.е. на 1 г водорода в гидриде приходится 7 г металла. Отсюда атомная масса металла  $7n$ , где  $n$  – количество атомов водорода в гидриде. Для  $n = 1-8$  существует три элемента с массой, кратной 7: Li, Si, Fe. Кремний ( $n = 4$ ) отпадает, поскольку  $\text{SiH}_4$  не проводит электрический ток, а степень окисления 8 ( $n = 8$ ,  $M = 56$  г/моль) у железа в данном случае весьма маловероятна. Следовательно, был взят гидрид лития LiH. Электролиз водного раствора LiH провести не удается из-за разложения последнего водой:



**Пример 2.** При сжигании 23 г газообразного вещества с плотностью  $\rho = 2,05$  г/л при н.у. получено 44 г диоксида углерода и 27 г воды. Изобразите структурную формулу этого вещества.

**Решение.** Неизвестный газ – X. Согласно закону для идеальных газов

$$M(X) = \rho xRT/p = 46 \text{ г/моль};$$

$$v(X) = 23/46 = 0,5 \text{ моль}; \quad v(\text{CO}_2) = 44/44 = 1,0 \text{ моль};$$

$$v(\text{C}) = 1 \text{ моль}; \quad m(\text{C}) = 12 \text{ г};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 27/18 = 1,5 \text{ моль}; \quad v(\text{H}) = 3 \text{ моль}; \quad m(\text{H}) = 3 \text{ г}.$$

Соединение содержит также кислород, поскольку

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 12 + 3 = 15 \text{ г} < 23 \text{ г},$$

$$m(\text{O}) = 23 - 15 = 8 \text{ г}; \quad v(\text{O}) = 0,5 \text{ моль};$$

$$v(\text{C}):v(\text{H}):v(\text{O}) = 1:3:0,5 = 2:6:1.$$

Молекулярная формула соединения  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Этой формуле отвечают два соединения:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (этанол) и  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$  (диметиловый эфир), но этанол при обычных условиях жидкость, значит, неизвестный газ – диметиловый эфир.

**Пример 3.** При термическом разложении 1,55 г твердого соединения углерода с фтором образовалось 0,438 г сажи и 265 мл смеси предельных газообразных фторуглеродов. Установить мольное соотношение элементов в исходном соединении.

**Решение.** Поскольку мы не представляем, какие фторуглероды получились при разложении, будем оперировать средней молекулярной массой. 265 мл газов – это 0,0118 моль, а их масса

$1,55 - 0,438 = 1,112$  (г). Соответственно, средняя молярная масса составляет 94 г/моль.

Формула предельного фторуглерода  $C_nF_{2n+2}$ .

$$M = 12n + 2 \cdot 19n + 2 \cdot 19 = 94; \quad n_{\text{ср}} = 1,12.$$

Получаем массу углерода в смеси фторуглеродов:

$$(12 \cdot 1,12/94) \cdot 1,112 = 0,159 \text{ (г)}.$$

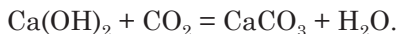
Суммарная масса углерода в исходном соединении: 0,438 (масса сажи) + 0,159 (углерод в предельных фторуглеродах) = 0,597 (г), остальное (0,953 г) – фтор.

Молярное соотношение  $C:F = 0,597/12 : 0,953/19 = 1:1$ . Логичнее всего предположить, что исходное соединение – гексафторбензол  $C_6F_6$ . Возможные варианты предлагаем нарисовать самостоятельно.

**Пример 4.** Газообразный насыщенный нециклический углеводород объемом 224 мл (н. у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л известковой воды с массовой долей вещества 0,148% (плотность 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

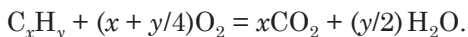
**Решение.** Существует большое число задач с двумя ответами, причем количество баллов за очевидный ответ, например, 2 из 10, а за неочевидный – остальные 8. Определение формулы органического соединения по количеству выпавшего карбоната кальция – самый популярный тип таких задач. Задается неизвестное количество  $Ca(OH)_2$ , и вариантов решения сразу два – с его недостатком и с его избытком. При недостатке щелочи лишней  $CO_2$  растворяет осадок карбоната (точнее, он выпадает лишь частично), при избытке – можно считать по  $CaCO_3$  (если не принимать в расчет заметную растворимость карбоната кальция в воде).

Запишем уравнение реакции:



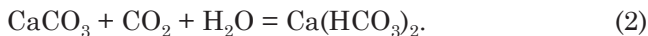
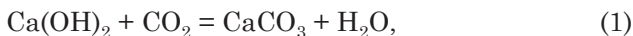
Гидроксида кальция в растворе было  $1000 \cdot 0,148/100 = 1,48$  г или  $1,48/74 = 0,02$  моль. Карбоната кальция образовалось  $1,0/100 = 0,01$  моль.

Пусть гидроксид был в избытке. Тогда при горении углеводорода образовалось 0,01 моль  $CO_2$ , а исходного углеводорода было взято также 0,01 моль (0,224/22,4). Уравнение реакции:



Очевидно, что  $x = 1$ , откуда неизвестный углеводород – метан,  $CH_4$ .

Теперь пусть в избытке будет  $CO_2$ . Уравнения реакций:



По реакции (1) образовалось 0,02 моль  $CaCO_3$ , на что израсходовано 0,02 моль  $CO_2$ . Затем 0,01 моль  $CaCO_3$  растворился согласно реакции (2), на что затрачено 0,01 моль  $CO_2$ . Суммарное количество углекислого газа – 0,03 моль. Из чего следует, что взятый углеводород – пропан,  $C_3H_8$ .

## Задачи

---

1. При сжигании неизвестного вещества в кислороде образовалось 3,6 мл воды и 2,24 л азота (при н. у.). Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 16. Определите молекулярную формулу вещества. Что можно сказать о его свойствах?
2. На растворение навески неизвестного металла потребовалось 109,5 г раствора соляной кислоты с массовой долей 20%. При этом образовался раствор хлорида неизвестного металла с массовой долей 25,7%. Определите, какой металл был растворен в соляной кислоте.
3. При нагревании 12,8 г белого кристаллического вещества оно полностью разложилось на азот и воду. При н. у. объем выделившегося азота составил 4,48 л. Определите, какое вещество было нагрето.
4. При попытке получить изотоп 104-го элемента с массой 260 бомбардировкой мишени из плутония-242 ионами неона-22 было обнаружено образование изотопа 102-го элемента с массой 256. Напишите возможное уравнение ядерной реакции, приводящей к образованию изотопа элемента 102.
5. При сжигании 21,0 г некоторого органического вещества в кислороде образуется 16,8 л  $CO_2$ , 2,80 л  $N_2$  (н. у.), и 4,50 г воды. Определите структурную формулу вещества, если известно, что при действии хлора в присутствии хлорида алюминия оно может образовать два изомерных моноклорпроизводных.

**6.** При прокаливании 80 г безводного сульфата трехвалентного элемента получается его оксид массой на 24 г меньше молярной массы элемента. Определите, какой это элемент.

**7.** При прокаливании 1 моль сульфата двухвалентного элемента получили  $a$  г оксида этого элемента состава MO. При прокаливании  $a$  г этого же сульфата образуется  $b$  г того же оксида, а при прокаливании  $b$  г сульфата – 20 г оксида. Сульфат какого элемента взяли для исследований?

**8.** Реакция двух газов, смешанных в молярном соотношении 1 : 2, в замкнутом объеме приводит к образованию раствора плавиковой кислоты с массовой долей 69%. Что это за газы? Ответ мотивируйте.

**9.** Для полного сгорания некоторого органического вещества потребовалось в 2 раза меньше кислорода, чем для полного сгорания следующего члена гомологического ряда. Какие это могут быть соединения?

**10.** Соль одновалентного металла массой 74,4 г нагрели в закрытом сосуде, при этом получилось 26,8 мл бесцветной жидкости с концентрацией вещества 11,2 моль/л. Определите формулу соли, если известно, что она содержит металл, водород, 25,80% серы и 51,61% кислорода.

**11.** В результате сжигания в атмосфере хлора смеси двух простых веществ образовалась смесь хлоридов с массой, в 8,5 раза превышающей массу исходной смеси. Установите возможный качественный и количественный состав исходной смеси.

**12.** Три одинаковых порции водного раствора соединения А обрабатывали 1,5-молярными растворами различных реагентов. Первую порцию обработали раствором сульфата натрия до прекращения выделения осадка. При этом образовалось 2,58 г белого вещества, и было израсходовано 10,0 мл раствора сульфата натрия. Такое же количество белого осадка образуется при действии 30,0 мл раствора карбоната натрия на вторую порцию раствора. Наконец, под действием избытка гидроксида натрия на третью порцию раствора выпало 1,55 г белого осадка. Определите, о каком соединении идет речь. Напишите уравнения реакций.

**13.** Минерал массой 3,446 г измельчили в порошок и подействовали на него раствором серной кислоты. При этом выделилось 0,448 л (н. у.) газа А, а раствор (Б) стал окрашенным. В него добавили избыток железных опилок, окраска раствора изменилась, а масса опилок увеличилась на 0,231 г. Опилки отделили, остаток упарили досуха. Полу-

чили 8,340 г кристаллического вещества В. Газ А пропустили через раствор гидроксида бария. Выделилось 3,946 г осадка Г, который растворялся в соляной кислоте.

Определите вещества А, Б, В, Г. Установите состав минерала.

**14.** Образец серебряного сплава массой 7,65 г был полностью растворен в 50%-ной азотной кислоте. Голубоватый раствор нейтрализовали оксидом цинка и разбавили до объема 500 мл, разделив затем на пять равных частей.

К первой пробе добавили избыток раствора хлорида калия и получили 1,70 г осадка. Масса внесенной во вторую пробу медной пластинки увеличилась на 0,61 г. Третью пробу встряхивали с порошком железа. Отделенный осадок после обработки разбавленной серной кислотой имел массу 1,53 г. Четвертая проба осаждалась избытком раствора гидроксида натрия. После прокаливания осадка образовался черный порошок массой 1,18 г. Наконец, при действии на пятую пробу избытком водного аммиака выпал белый осадок, нерастворимый в разбавленной серной кислоте, а раствор из голубоватого стал синим.

Объясните (без вычислений) результаты проведенных испытаний. Установите качественный состав сплава и вычислите процентное массовое содержание серебра в этом сплаве. При решении задачи можете ограничиться записью только тех химических уравнений, которые необходимы для расчетов.

**15.** Навеску карбида неизвестного металла массой 3,54 г обработали водой. При этом образовался белый осадок и выделилось 0,896 л газа (н. у.). Этот газ сожгли и получили 0,448 л  $\text{CO}_2$  и 1,08 мл воды.

Определите формулу карбида. Что можно сказать о составе газа, образующегося при разложении взятого карбида водой?

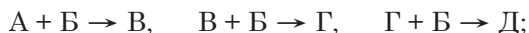
**16.** В атмосфере кислорода сожгли 6 г некоторого вещества. Полученное при сгорании вещество поглотили 38,57 мл 37%-ного раствора едкого натра (плотность 1,40), при этом содержание щелочи в процентах по массе в растворе снизилось вдвое. Образовавшийся раствор может химически связать 11,2 л диоксида углерода (н. у.). Какое вещество было сожжено?

**17.** В результате прокаливания смеси карбоната кальция и неизвестного вещества Х получили 4,48 л газообразных продуктов (н. у.); 20,8 г твердого остатка и 7,2 мл жидкости, плотность паров которой по воздуху равна примерно 0,6. После пропускания газа через избыток раствора щелочи объем газа уменьшился вдвое, причем оставшийся газ не горюч и примерно на 3% легче воздуха. При попытке растворить твердый остаток в воде, взятой в избытке, только 5,6 г вещества пере-

шло в раствор, при этом осталось темно-зеленое вещество, растворимое в растворах кислот и щелочей.

Установите формулу неизвестного вещества X и напишите уравнения реакций, о которых шла речь.

**18.** Один моль вещества А реагирует последовательно с 3 моль вещества В в водном растворе в присутствии в качестве катализатора основания [например,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] по схеме:



гидрирование вещества Д приводит к Е:



Вещество Е имеет следующий состав: 44,18% С; 8,82% Н; 47% О, его относительная молекулярная масса – 136. Учитывая, что 13,6 г Е реагируют с 40,8 г уксусного ангидрида с образованием только вещества Ж и уксусной кислоты, определите вещества А, Б, В, Г, Д, Е и Ж. Напишите уравнения описанных реакций.

**19.** При сгорании 1,26 г некоторого вещества образуется 0,88 г углекислого газа, 0,90 г воды и 224 мл азота (объем измерен при 27°C и давлении 1,1 атм.). Обработка 0,63 г того же вещества щелочным раствором перманганата калия приводит к выделению 224 мл газа с плотностью 0,76 г/л, а подкисление образующегося щелочного раствора соляной кислотой ведет к выделению 224 мл газа с плотностью 1,96 г/л (н. у.). Определите строение неизвестного вещества и предложите способ его получения из доступного природного сырья.

**20.** Первое упоминание о веществе (1809 г.) – «пригорело-уксусный спирт» – бесцветная жидкость, по запаху напоминает перечную мяту и горький миндаль. Смешивается с водой во всех отношениях, легко воспламеняется. Структурная формула установлена А. М. Бутлеровым в 1865 г. Образуется при нагревании ацетата кальция, кроме этого вещества образуется только карбонат кальция. Не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Какое это вещество?

**21.** При прокаливании соли А при 600°C в атмосфере аргона ее масса и цвет не меняются. Приготовили 1%-ные растворы прокаленной и непрокаленной соли А. Оба раствора окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет и образуют осадки с растворами нитратов бария, свинца и серебра. Для полного выделения этих осадков из одних и тех



же количеств приготовленных растворов затрачены следующие объемы растворов осадителей (мл):

	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{AgNO}_3$
1%-ный раствор соли А	18,4	26,3	28,4
1%-ный раствор прокаленной соли А	13,8	26,3	7,1

Определите вещество А, объясните результаты опыта и напишите уравнения реакций.

**22.** На полное сгорание 1 объема газа Х израсходовано 5 объемов кислорода. При этом соотношение масс образовавшихся продуктов (диоксида углерода и воды) составило 4,89:1.

1) Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров Х, укажите, какие из них являются нестабильными и почему.

2) Какое из соединений должно иметь наибольшую кислотность, а какое – наибольшую основность и почему?

**23.** Экологически чистый способ производства известного органического вещества Б заключается в следующем. В электролизер с разделенным катодным и анодным пространством, содержащий раствор  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$  в дихлорметане, добавили 10,0 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  и 9,0 г индивидуального органического вещества А. Раствор подвергли электролизу током 268 мА в течение 10 часов. При этом газы не выделялись. По окончании электролиза из анолита было выделено 12,3 г соединения Б и 1,20 г непрореагировавшей жидкости А. (Постоянная Фарадея 26,8 А·ч/моль).

1) Определите вещества А и Б, приняв выход по току равным 100%.

2) Предложите механизм протекания электрохимической реакции.

3) Какова роль  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$ ?

**24.** При сжигании в токе кислорода 10 г белого кристаллического вещества было получено 3,820 л  $\text{CO}_2$  (н. у.) и 6,591 г желтого порошка. Определите оба соединения, если известно, что желтый порошок представляет собой бинарное соединение переходного металла, содержащее по данным химического анализа 79,30% металла по массе.

**25.** На раствор, содержащий 4,73 г смеси двух галогенидов неизвестного одновалентного металла, подействовали избытком раствора нитрата серебра. При этом выпал осадок массой 4,23 г. Если на тот же раствор галогенидов подействовать избытком раствора нитрата таллия (I), то выпадает осадок галогенидов таллия (I) массой 6,15 г. Определите, какие галогениды входили в состав смеси, если дополнительно известно, что их молярное соотношение в ней равно 1:1.

**26.** Бесцветное кристаллическое вещество А содержит 19,05% углерода и при длительном нагревании при 120 °С образует вещество В. Прокаливание вещества В ведет к полному его разложению с образованием смеси водяного пара и двух газов Х и Y в мольном отношении 1 : 1 : 1. Плотность этой газовой смеси, вызывающей помутнение известковой воды и не изменяющей окраски раствора перманганата калия, при 273 °С и атмосферном давлении равна 0,67 г/л.

Установите формулы веществ А, В, Х и Y.

**27.** Установите структуру некоторого соединения Х, применяемого в качестве ароматизирующей добавки, если известно:

1) соединение Х плохо растворяется в воде и в водном растворе гидроксида натрия, но гидролизует в водном растворе кислоты;

2) если кислый раствор соединения Х нейтрализовать избытком раствора гидроксида натрия, а потом подействовать аммиачным раствором оксида серебра, то из соединения Х можно получить моносодиевую соль Y, в составе которой: 17,65% С, 6,62% Н, 58,82% О. Если же раствор обработать перманганатом натрия, то получится втрое больше соли Y, чем при обработке аммиачным раствором оксида серебра.

**28.** При полном сгорании 0,7 г неизвестного вещества А образуется 0,9 г H<sub>2</sub>O и 2,2 г CO<sub>2</sub>. При реакции с бромоводородом это вещество образует единственный продукт Б с массовой долей брома 38,65%. Предложите структуры веществ А и Б.

**29.** При обработке 1,8 г соединения А, имеющего состав C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, метилмагниййодидом получено 896 мл метана (273 К, 1 атм). Соединение А может быть разделено кристаллизацией на две фракции, одна из которых может быть разделена на оптические антиподы. Напишите возможные пространственные структуры соединения А.

**30.** Установите строение соединения А состава C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Cl, которое взаимодействует с раствором соды или щелочи на холоде. После нейтрализации 1,12 г А под действием 0,4 г гидроксида натрия образуется соединение Б, не содержащее ни хлора, ни натрия. Оно способно прореагировать еще с 0,4 г NaOH, в результате чего образуется вещество В состава C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>Na. Определите вещества А, Б и В. Напишите уравнения их превращений.

**31.** Бесцветная, резко пахнущая жидкость А перегоняется без изменения состава при 100 °С. Плотность паров этой жидкости по водороду зависит от температуры измерения и равна 1,335 при 100 °С и 2,50 при 20 °С. Если жидкость А прибавить к свежесоажденному стехиометрическим количеством щелочи гидроксиду меди, то последний рас-

творяется с образованием голубого раствора. При нагревании 1 г жидкости А с избытком концентрированной серной кислоты выделяется 360 мл газа с плотностью по воздуху 0,966; если же 1 г жидкости А добавить к раствору серной кислоты, содержащему избыток диоксида марганца, то выделяется такой же объем другого газа, в 1,57 раза более тяжелого, чем первый. (Объемы газов приведены к н.у.)

Установите состав жидкости А. Ответ подтвердите необходимыми расчетами и уравнениями реакций. Объясните, почему состав этой жидкости не изменяется при перегонке, и почему относительная плотность ее паров зависит от температуры.

**32.** Оптически активный сложный эфир имеет формулу  $C_6H_{12}O_2$ . Образец эфира массой 11,6 г нагрели с водным раствором гидроксида натрия, взятом в избытке. По окончании реакции щелочную реакцию смесь несколько раз проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Водный раствор, отделенный от эфирной вытяжки, оптической активности почти не проявляет. Эфирные экстракты объединили и высушили сульфатом магния, затем осушитель отфильтровали, отогнали диэтиловый эфир и перегнали остаток. Получено 7,4 г жидкости, кипящей при  $100^\circ C$  (выход вещества количественный).

Изобразите структурную формулу исходного эфира. Какое строение имел бы эфир, если бы водный раствор после щелочного гидролиза был оптически активным? Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза изомеров эфира.

**33.** Органическое вещество А содержит 54,55% углерода, 9,09% водорода и 36,36% кислорода и имеет относительную плотность паров по водороду, равную 22. Это вещество легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. При восстановлении 11 г этого вещества водородом в присутствии платинового катализатора при  $30^\circ C$  и последующем пропускании продукта реакции В над оксидом алюминия при  $350^\circ C$  образуется углеводород В, который обесцвечивает раствор брома в тетрахлорметане, образуя при этом 37,5 г дибромпроизводного Г. Установите структурные формулы веществ А, Б, В и Г и вычислите выход Г в расчете на взятое количество исходного вещества А.

**34.** Вещества А и Б бурно реагируют между собой с образованием продукта В. При обработке В оксидом углерода(IV) образуются вещества Б и Г (Г содержит 8,14% углерода и 32,5% кислорода). Определите вещества А, Б, В и Г, напишите уравнения реакций.

**35.** Вещество А содержит 75% С, 12,5% Н и 12,5% О. Это вещество имеет неразветвленный скелет, нерастворимо в воде, но растворяется в растворе щелочи, причем содержит одинаковые функциональные группы.

Сжигание 0,500 г вещества В в атмосфере кислорода дает 0,2387 г  $\text{CO}_2$ , 0,0815 г воды и вещество Y, которое хорошо растворимо в  $\text{CCl}_4$ , плохо растворимо в воде и спирте. Спиртовой раствор вещества Y медленно обесцвечивается, а полученная бесцветная жидкость при действии раствора нитрата серебра выделяет осадок, частично растворимый в растворе аммиака. Водный раствор Y обесцвечивается как при действии раствора тиосульфата натрия, так и небольшого количества анилина, а при действии раствора иодида калия меняется оттенок окраски раствора.

Данные физико-химических исследований показывают, что молекула вещества В обладает симметричным строением. Взаимодействие В с продуктами реакции А и аммиачного раствора оксида серебра приводит к соединению С, которое идентично веществу, выделяемому из природных веществ биологического происхождения.

Установите строение веществ А, В, С, Y, назовите их по систематической номенклатуре и напишите необходимые уравнения реакций.

**36.** Жидкое вещество А ( $t_{\text{кип}} = 188^\circ\text{C}$ ) при действии щелочей не выделяет водорода и в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  содержит два сигнала (ЯМР  $^1\text{H}$  – ядерный магнитный резонанс на ядрах протия – метод, позволяющий отличить, в частности, структурно неэквивалентные атомы водорода).

После сжигания в потоке кислорода 214,4 мг А масса трубки для поглощения паров воды увеличилась на 184,8 мг, а трубки для поглощения углекислого газа – на 257,9 мг. В лодочке для сжигания осталось 176,0 мг белого порошка Б. Вещество Б по химическим свойствам – оксид, нерастворимый в разбавленных кислотах. По данным элементного анализа содержит 53,28% кислорода.

После прокаливания в потоке углекислого газа 198,6 мг А совместно с избытком  $\text{CuO}$  было собрано над концентрированным раствором  $\text{KOH}$  33,1 мл газа ( $21^\circ\text{C}$ , 752 мм рт.ст., давлением паров воды пренебречь).

786,4 мг вещества А в газообразном состоянии ( $205^\circ\text{C}$ , 752 мм рт.ст.) занимают объем 134 мл.

Установите простейшую и молекулярную формулу соединения А. Предположите его возможные структурные формулы и обоснуйте их.

**37.** Белое кристаллическое вещество А не разлагается при нагревании; 3,783 г этого вещества растворили в сильно разбавленном растворе соляной кислоты, выделился газ Б. Затем воду выпарили, при этом образовались две соли: хлорид натрия и соль В, содержащая 12,06% натрия и 71,32% кислорода, малорастворимая в воде. Нагревая соль В, получили соль Г, которая состоит из 34,94% натрия, 48,63% кислорода и еще одного элемента. При взаимодействии того же количества вещества А с концентрированной серной кислотой образовалось

1,120 л газа Д и газ Б (н. у.). Газ Д сгорает на воздухе с образованием 2,702 г воды и 3,481 г твердого оксида Е, содержащего 68,95% кислорода.

Определите соединения А, Б, В, Г, Д и Е. Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом.

**38.** При нагревании 16,85 г ярко-красного вещества А с 2,23 г порошка железа при 1000 К образовался твердый остаток Б и выделилось 3,04 л паров некоторого вещества Е (1000 К, 101,3 кПа). Длительное сплавление остатка Б с 21,63 г пероксидисульфата калия  $K_2S_2O_8$  при 650 К дало 2,51 л смеси В двух газов (650 К, 101,3 кПа) и 23,54 г твердого остатка Г, водный раствор которого темнеет при добавлении иодида калия.

Смесь В частично поглощается водным раствором аммиака, который сначала темнеет, а потом образует бесцветный раствор Д. При добавлении к этому раствору избытка концентрированной азотной кислоты появился бурый газ и темно-серые кристаллы.

Известно, что вещество А способно при нагревании обратимо изменить свой цвет на желтый.

Определите состав веществ А, Б, В, Г, Д и Е. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните происходящие изменения и подтвердите ответ расчетом.

**39.** Газ А [плотность 1,25 г/л (н. у.)] может быть получен реакцией бинарного солеобразного вещества, содержащего водород, с хлоридом элемента Х. Этот газ выделяет большое количество тепла при сгорании. Газ А обесцвечивает бромную воду; если после этого раствор упарить досуха, в остатке окажется единственное вещество Б – важный антисептический препарат. Эбулиоскопическое измерение (по повышению температуры кипения раствора) относительной молекулярной массы Б дало величину 62. Конденсат, собранный при упаривании, содержит, кроме воды, еще одно вещество, дающее осадок с раствором нитрата серебра. Массовая доля серебра в осадке 57,45%.

Определите, о каких веществах идет речь, ответ обоснуйте. Могут ли существовать другие соединения, включающие те же элементы, что и А? Будет ли зависеть состав продуктов реакции А с бромной водой от ее концентрации?

**40.** Некоторая жидкость перегоняется в интервале температур 34–40 °С. Она мало растворима в воде, не способна к реакции с гидроксидом меди(II), очень медленно реагирует со щелочью на холоде. Навеску этой жидкости массой 1,0000 г сожгли, получив при этом 0,9722 г воды, 0,1718 г хлороводорода и 2,0030 г диоксида углерода. Исследуемую жидкость поместили в колбу с обратным холодильником и обработали

горячим раствором гидроксида натрия. Произошло частичное растворение жидкости, что сопровождалось выделением газа с резким запахом. Оставшуюся нерастворенной часть жидкости отделили и обрабатывали концентрированным раствором иодида водорода, в результате чего она прореагировала с образованием иодэтана.

Определите состав жидкости. Используя все данные задачи, покажите, однозначно ли ее решение. Ответ обоснуйте. Напишите уравнения реакций. Какое вещество обуславливает появление резкого запаха? Предположите механизм образования иодэтана.

**41.** При гидролизе 7,42 г некоторого эфира получено 3,22 г одноосновной карбоновой кислоты и 6,72 г одноатомного спирта. Какой эфир был взят для гидролиза?

**42.** Соединение X состоит из азота и водорода. При сильном нагревании 3,2 г вещества X оно полностью разлагается без образования твердого остатка. Полученная газовая смесь частично абсорбируется серной кислотой (при этом объем газовой смеси уменьшается в 2,8 раза). Неабсорбированный газ, представляющий собой смесь водорода и азота, при нормальных условиях занимает объем 1,4 л и имеет плотность 0,786 г/л. Определите химическую формулу соединения X.

**43.** Для восстановления 3,2 г оксида металла требуется 1,344 л водорода. При растворении полученного металла в избытке соляной кислоты выделяется 0,896 л водорода (объемы газов измерены при н. у.). Определите, какой это металл. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

**44.** При сливании двух растворов, содержащих соответственно 7,77 г некоторой соли угольной кислоты и 3,60 г сульфата двухвалентного металла получилось 6,99 г осадка, причем обе соли прореагировали полностью. Какие вещества находились в исходных растворах?

**45.** При сливании 50 г 10,44%-ного раствора нитрата некоторого металла с 200 г 1,36%-ного раствора хорошо растворимой соли серной кислоты выпало 4,66 г осадка. Определите, какие соли содержались во взятых растворах, если известно, что оба исходных соединения прореагировали полностью.

**46.** Раствор некоторой соли, имеющий щелочную реакцию, при нагревании медленно нейтрализовали хлоридом аммония. На это ушло 2,675 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в результате выделилось 1,70 г газообразных веществ, а сухой остаток после выпаривания полученного раствора представ-

лял собой хлорид натрия. Определите исходную соль, если известно, что она не проявляет окислительных свойств.

**47.** Калиевая соль одноосновной неорганической кислоты, состоящая из трех химических элементов (молекулярная масса  $\leq 220$ ), содержит 31,68% кислорода. Что это за соль? Может ли она быть получена в высококипящем состоянии? С какой целью ее могут использовать в медицине? Можно ли решить эту задачу, если бы было неизвестно число химических элементов, входящих в состав соли?

**48.** Прокалили навеску нитрата неизвестного металла. Масса твердого продукта прокаливания, вещества А, была равна 3,32 г. Вещество А затем нагрели в токе водорода, при этом образовалось простое вещество массой 2,36 г. Летучие продукты прокаливания исходной соли пропустили через 10%-ный раствор гидроксида натрия массой 32 г. При этом гидроксид натрия полностью прореагировал, и масса раствора увеличилась на 8,64 г. Установите состав исходной соли.

**49.** Бесцветная легкокипящая, не смешивающаяся с водой инертная жидкость А содержит 38,65% углерода и 9,66% водорода. При окислении А пероксидом водорода или органическими пероксидами образуется инертная высококипящая жидкость Б без цвета и запаха, растворимая в воде и органических растворителях, и содержащая 30,77% углерода, 7,6% водорода и 20,51% кислорода. При окислении А или Б перманганатом калия образуется бесцветное кристаллическое вещество В, растворимое в воде и органических растворителях, устойчивое к дальнейшему окислению. Оно содержит 25,50% углерода, 6,33% водорода и 34,01% кислорода. Определите вещества А, Б и В. Какие процессы протекали при окислении А и Б? Как можно синтезировать А из природного сырья?

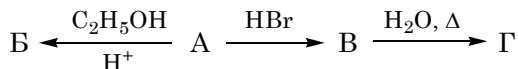
**50.** В избытке кислорода сожгли 1,00 г 10%-ного раствора неизвестного вещества в ледяной уксусной кислоте, причем израсходовано 672 мл кислорода (н. у.), при этом образовались только вода (0,569 мл) и углекислый газ (708 мл при н. у.). Раствор какого вещества сожгли? С какими из предложенных веществ оно способно вступать в химические реакции: гидроксид калия, иодоводородная кислота, бут-2-ен, диметилдисульфид?

**51.** Неизвестный газообразный углеводород объемом 10 мл смешали с 70 мл кислорода, смесь сожгли. После конденсации водяных паров объем газовой смеси составил 65 мл. При пропускании газа в раствор гидроксида калия объем газа уменьшился до 45 мл. Рассчитайте мо-



лекулярную формулу неизвестного углеводорода, считая, что объемы газов измерены при н. у.

**52.** Органическое вещество А, содержащее 41,38% углерода, 3,45% водорода и кислород, является сырьем для получения ряда продуктов по схеме:



Вещество Б содержит 55,81% углерода, 6,97% водорода и кислород; состав вещества Г: 35,82% углерода, 4,48% водорода, остальное – кислород. На нейтрализацию 2,68 г вещества Г расходуется 20 мл 2 М раствора гидроксида калия.

Установите структурные формулы веществ А, Б, В, Г и напишите уравнения реакций, указанных на схеме.

**53.** При электролизе водного раствора медной соли некоторой органической кислоты на катоде выделилось 1,28 г металла, а на аноде было получено 1,57 л газа (20 °С, 745 мм рт. ст.). При пропускании этого газа через раствор гидроксида калия объем газа уменьшается на 62,5%, а пропускание исходного газа через бромную воду ведет к уменьшению его объема на 6,25%. Плотность по водороду непоглощенной части газа составляет соответственно 24,2 и 23,4.

1) Установите молекулярную формулу и название соли, подвергнутой электролизу.

2) Объясните результаты эксперимента. Запишите схемы реакций, протекающих на электродах.

3) Как изменится объем анодного газа, если его пропустить через нейтральный водный раствор перманганата калия?

**54.** Навеска тонкой смеси веществ А и Б массой 15,3 г разделена на три равные части. При внесении первой части в 220 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л при нагревании выделилось 2,016 л газа. При внесении второй части смеси в 200 мл соляной кислоты с концентрацией 2 моль/л выделилось 0,672 л газа. При обработке третьей части смеси водой в осадке осталось вещество Б и образовался раствор вещества А. Во всех трех опытах образовались прозрачные растворы.

После упаривания раствора вещества А, термического разложения остатка и охлаждения продуктов реакции до 0 °С образуется 0,672 л газа, имеющего плотность 1,96 г/л. Если некоторый объем этого газа поместить в замкнутый сосуд, нагреть до 1000 °С, а затем охладить, то давление в сосуде возрастет в 1,5 раза.



Если выделенное из третьей пробы вещество Б нагреть в атмосфере хлора, образуется 13,35 г возгоняющегося хлорсодержащего соединения с плотностью паров по воздуху, равной 9,2, легко и с сильным разогревом растворяющегося в воде.

Объемы и плотности газов приведены к нормальным условиям.

Установите, какие вещества и в каком количестве входили в состав смеси (в массовых процентах). Объясните все количественные результаты опытов.

**55.** К 200 г 15,55%-ного раствора соли ртути состава  $Hg_x(NO_3)_2$  (индивидуальное вещество, где  $x = 1$  или 2), добавили 8,2 г магниевой стружки. После окончания реакции осадок массой 34,7 г может прореагировать с 14 г хлороводорода. Определите, какая соль ртути ( $x = 1$  или 2?) была в растворе.

**56.** Образец тщательно измельченной смеси порошкообразного алюминия с оксидом металла в степени окисления +2, общей массой 6,84 г, внесен в избыток раствора гидроксида калия. При этом выделилось 672 мл газа (н. у.). Оставшаяся нерастворимой часть массой 5,28 г потребовала для перевода в раствор 18,2 мл 29,2%-ной соляной кислоты (плотность 1,1). Во втором опыте образец той же смеси массой 3,42 г был внесен в избыток раствора гидроксида натрия при другой температуре. При этом выделилось 168 мл газа (н. у.), масса нерастворимого остатка составила 1,88 г, и для его растворения было израсходовано 35,1 мл раствора 9,8%-ной серной кислоты (плотность 1,14).

Напишите уравнения проведенных реакций. Установите формулу оксида в исходной смеси и объясните полученные экспериментальные данные.

## Решения

---

**1.** Судя по продуктам сгорания, вещество может содержать водород, азот, кислород. Однако относительная молекулярная масса вещества  $16 \cdot 2 = 32$  ограничивает число атомов кислорода до одного или полностью исключает его.

По условию образовалось 2,24 л азота, что составляет 0,1 моль  $N_2$  или 0,2 моль атомов азота.

Водорода в воде: в 18 г  $H_2O$  – 2 моль, в 3,6 г  $H_2O$  – 0,4 моль.

Соотношение азота и водорода в соединении составляет 0,2:0,4 = 1:2. Простейшая формула вещества –  $NH_2$ .  $M(NH_2) = 16$ ;  $M(N_2H_4) = 32$  совпадает с заданной в условии задачи. Отсюда формула исходного вещества:  $H_2N-NH_2$ . Это гидразин, при комнатной температуре бесцветная жидкость.

**2. Масса хлороводорода в растворе:**

$$m(\text{HCl}) = 109,5 \cdot 0,2 = 21,9 \text{ (г)}.$$

Массы выделившегося водорода и кислотного остатка:

$$m(\text{H}_2) = 21,9 \cdot (1/36,5) = 0,6 \text{ г};$$

$$m(\text{Cl}) = 21,9 - 0,6 = 21,3 \text{ (г)}.$$

Пусть  $a$  г – масса навески. Тогда масса раствора после реакции:

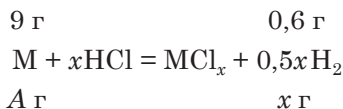
$$m(\text{р-ра}) = 109,5 + a - 0,6 = (108,9 + a) \text{ (г)}.$$

Массу навески находим из соотношения:

$$(a + 21,3)/(a + 108,9) = 0,257.$$

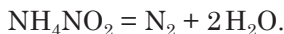
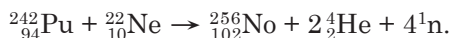
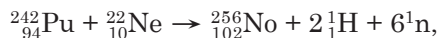
Откуда  $a = 9$ .

Из уравнения реакции, записанного в общем виде, находим металл:



$A = 15x$ . Для  $x = 1$  ( $A = 15$ ) и  $x = 2$  ( $A = 30$ ) металла с такими атомными массами нет. Для  $x = 3$  ( $A = 45$ ) искомым металл – скандий.

**3.** По закону Авогадро выделилось 0,2 моль, или 5,6 г азота. Соответственно, воды выделилось  $(12,8 - 5,6) = 7,2$  (г) или 0,4 моль (0,8 г-ат. Н и 0,4 г-ат. О). Таким образом, в молекуле вещества 0,2 моль (0,4 г-ат.) азота, 0,8 г-ат. водорода, 0,4 г-ат. кислорода. Простейшая формула –  $\text{NH}_2\text{O}$ . Это может быть нитрит аммония  $(\text{NH}_2\text{O})_2$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , разлагающийся по уравнению:

**4. Возможные уравнения реакций:**

**5.** Определим брутто-формулу органического вещества. Для этого считаем соотношение элементов в веществе:

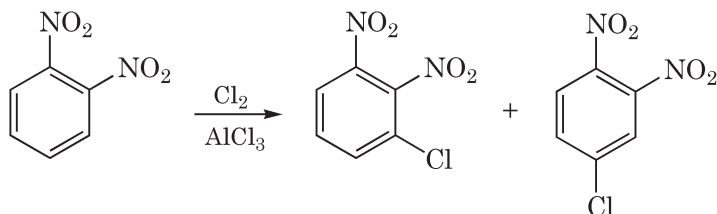
$$\text{C}:\text{N}:\text{H} = \frac{16,8}{22,4} : \frac{2,80 \cdot 2}{22,4} : \frac{4,50 \cdot 2}{18} = 6:2:4.$$

По разности масс продуктов сгорания и исходного вещества находим соотношение для атомов углерода и кислорода:

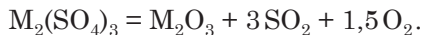
$$\text{C}:\text{O} = \frac{16,8}{22,4} : \left[ 21,0 - \left( \frac{16,8 \cdot 12}{22,4} + \frac{2,80 \cdot 28}{22,4} + \frac{4,50 \cdot 2}{18} \right) : 16 \right] = 6:4.$$

В результате получаем брутто формулу:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ .

Исходя из того, что в реакции с  $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$  образуются только два монохлорпроизводных, органическое вещество – 1,2-динитробензол (другие изомеры дают большее количество монохлорпроизводных).



6. Общее уравнение реакции:



Пусть  $m$  – молекулярная масса металла, тогда:

$$\begin{aligned} (2m + 288) \text{ г сульфата} - (2m + 48) \text{ г оксида}, \\ 80 \text{ г сульфата} - (m - 24) \text{ г}; \end{aligned}$$

$$\frac{2m + 288}{80} = \frac{2m + 48}{m - 24};$$

$$m^2 + 144m - 24m - 144 \cdot 24 = 80m + 80 \cdot 24;$$

$$m^2 + 40m - 5376 = 0;$$

$$m = -20 \pm \sqrt{400 + 5376} = -20 \pm 76;$$

$$m = 76 - 20 = 56 \text{ (г/моль)}.$$

Искомый элемент – железо.

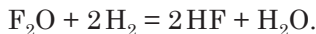
7. Уравнение реакции:



Пусть атомная масса металла равна  $x$ . Тогда из  $x + 96$  (г) сульфата получится  $a = x + 16$  (г) оксида; из  $x + 16$  (г) сульфата получится  $b = (x + 16)^2 / (x + 96)$  (г) оксида; из  $(x + 16)^2 / (x + 96)$  (г) сульфата получится  $(x + 16)^3 / (x + 96)^2 = 20$  (г) оксида.

Решая последнее уравнение, получаем  $x = 64$ , т. е. искомым сульфатом –  $\text{CuSO}_4$ .

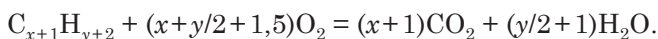
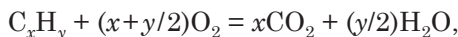
**8.** Поскольку в состав конечной смеси входят только H, F и O, то вариант только один – первоначально в системе были  $\text{F}_2\text{O}_x$  и  $\text{H}_2$ . Объемное соотношение эквивалентных количеств 1 : 2, следовательно  $x = 1$ :



Смесь HF и  $\text{H}_2\text{O}$  в мольном отношении 2 : 1, как нетрудно убедиться, содержит 69% (масс.) HF:

$$2 \cdot 20 / (2 \cdot 20 + 18) \cdot 100 = 69 (\%).$$

**9.** Для окисления группы  $\text{CH}_2$  (гомологической разности) нужно три атома кислорода. Исходное вещество должно быть первым членом гомологического ряда, молекула которого окисляется тремя атомами кислорода – только в этом случае возможно, чтобы молекула следующего члена гомологического ряда окислялась вдвое большим количеством кислорода, т. е. шестью атомами:



Примеры веществ, на полное окисление одной молекулы которых требуется три атома кислорода (первые члены гомологических рядов):

$\text{CH}_3\text{OH}$  – метанол,

$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{COOH}$  – гидроксималоновая кислота,

$\text{CH}_2\text{N}_2$  – диазометан,

$\text{HOCH}_2\text{COOH}$  – гидроксипропановая кислота,

$\text{NOC}(\text{COOH})_3$  – трикарбоксиметанол.

**10.** В растворе содержалось  $0,0268 \cdot 11,2 = 0,3$  моль соли с молярной массой  $74,4 / 0,3 = 248$  г/моль.

Один моль соли содержит:

$$\frac{248 \cdot 25,8}{32 \cdot 100} = 2 \text{ моль атомов S и } \frac{248 \cdot 51,61}{16 \cdot 100} = 8 \text{ моль атомов O}.$$

На металл и водород от величины 248 приходится 56. Из одновалентных металлов, соли которых устойчивы в водных растворах, подходят Li, Na, K (другие отпадают, так как получающиеся тогда брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям). Если металл – Na, тогда соль –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (тиосульфат натрия).

**11.** В реакции  $X + (n/2)Cl_2 = XCl_n$  отношение масс хлорида и неизвестного элемента равно

$$\frac{m(XCl_n)}{m(X)} = \frac{A + 35,5n}{A} = 1 + 35,5n/A,$$

где  $A$  – атомная масса элемента. Перебирая различные значения  $n$  от 1 до 8, можно убедиться, что соотношение

$$m(XCl_n)/m(X) > 8,5$$

выполняется только для бериллия ( $A = 9, n = 2$ ). Следовательно, одно из простых веществ в смеси – бериллий.

Предположим, что в смеси на 1 моль Be приходится  $x$  моль простого вещества Y. Тогда по условию задачи можно составить уравнение:

$$(9 + xM) \cdot 8,5 = 80 + x(M + 35,5m),$$

где  $M$  – атомная масса элемента,  $m$  – его валентность в хлориде. Это уравнение можно упростить и представить в виде:

$$x = 3,5/(7,5M - 35,5m).$$

Этому соотношению удовлетворяет любой элемент, реагирующий с хлором, поскольку для всех элементов, кроме бериллия,

$$7,5M > 35,5m.$$

Если в качестве второго простого вещества взять литий, то  $x = 0,21$  и массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$\omega(\text{Be}) = \frac{1 \cdot 9}{1 \cdot 9 + 0,21 \cdot 7} = 0,86 \text{ или } 86\%,$$

$$\omega(\text{Li}) = 1 - 0,86 = 0,14 \text{ или } 14\%.$$

Таким образом, одно из веществ в смеси – бериллий, другое – любое простое вещество, реагирующее с хлором. Для смеси бериллия с литием  $\omega(\text{Be}) = 86\%$ ,  $\omega(\text{Li}) = 14\%$ .

**12.** Исходя из количества сульфата натрия, необходимого для полного осаждения первого осадка, определим его эквивалент:

$$2,58/(2 \cdot 1,5 \cdot 0,010) = 86 \text{ г.}$$

Очевидно, в его составе сульфат-анион; тогда эквивалент металла (плюс  $n$  моль воды) равен  $86 - 46 = 38$  (г). Если  $n = 1$ , то  $\mathcal{E}_M = 20$  ( $\text{Ca}^{2+}$ );

если  $n = 2$ , то  $\mathcal{E}_M = 2$  (металлов нет); если  $n = 0$ , то  $\mathcal{E}_M = 38$  (металлов нет). Итак, первый осадок –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Если бы второй осадок был карбонатом кальция, его масса отличалась бы от 2,58 г. Значит, карбонат натрия переходит в гидрокарбонат, а соль А – кислая. Эквивалент аниона (плюс  $m$  моль воды) равен  $86 - 20 = 66$  г. Если  $m = 0$ , то  $\mathcal{E}_{\text{An}} = 66$  (нет подходящего аниона), если  $m = 1$ , то  $\mathcal{E}_{\text{An}} = 48$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) если  $m = 2$ , то  $\mathcal{E}_{\text{An}} = 30$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  – не подходит). Учитывая, что А – кислая соль, состав второго осадка –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Тогда исходное соединение –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , в каждой порции содержится по 0,015 моль вещества. В третьем опыте протекает реакция:



Действительно, 0,0075 моль  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  имеют массу 1,55 г.

**13.** Определим количество газа А:

$$0,448 \text{ л} / 22,4 \text{ г/моль} = 0,02 \text{ моль}.$$

Количество осадка Г также 0,02 моль, его молярная масса

$$3,946 \text{ г} / 0,02 \text{ моль} = 197 \text{ г/моль}.$$

Вещество Г –  $\text{BaCO}_3$ . Очевидно, что масса железных опилок увеличилась за счет выпавшего металла, находящегося правее железа в ряду напряжений (и даже правее водорода, который не выделился), а в растворе теперь находится соль железа. Выпаривание такой соли в условиях избытка серной кислоты даст кристаллогидрат сульфата железа, т. е. вещество В –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Его количество равно:

$$8,340 \text{ г} / 278 \text{ г/моль} = 0,03 \text{ моль}.$$

Растворилось 0,03 моль Fe, т. е.  $55,85 \text{ г/моль} \cdot 0,03 \text{ моль} = 1,676 \text{ г}$ . Выделилось:  $1,676 \text{ г} + 0,231 \text{ г} = 1,906 \text{ г}$  металла. Если металл двухвалентный, то его выделилось 0,03 моль:

$$1,906 \text{ г} / 0,03 \text{ моль} = 63,53 \text{ г/моль}.$$

Этот металл – медь, а раствор Б –  $\text{CuSO}_4$ .

Если металл трехвалентный, то его выделилось 0,02 моль:

$$1,906 \text{ г} / 0,02 \text{ моль} = 95,30 \text{ г/моль}.$$

Металла с такой атомной массой нет.

В исходной навеске содержалось: 0,03 моль  $\text{Cu}^{2+}$  и 0,02 моль  $\text{CO}_3^{2-}$ . Остаток составлял:

$$3,446 \text{ г} - (63,54 \text{ г/моль} \cdot 0,03 \text{ моль} + 60,00 \text{ г/моль} \cdot 0,02 \text{ моль}) = 0,34 \text{ г},$$

0,34 г/0,02 моль = 17 г/моль, что соответствует  $\text{OH}^-$ .

Таким образом, состав минерала –  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

**14.** Наличие в сплаве золота и платины исключается, поскольку он полностью растворяется в 50%-ной азотной кислоте. Масса осадка, выпавшего в третьей пробе, практически равна массе растворенного в ней сплава:  $7,65/5 = 1,54$  (г). Отсюда следует, что компоненты сплава могут включать свинец и металлы, следующие за ним в ряду напряжений. Все остальные металлы либо не высаживаются железом, либо растворяются в серной кислоте.

Окраска растворов указывает на присутствие меди. Характер осадка в пятой пробе свидетельствует о присутствии свинца и отсутствии других предполагаемых металлов. Следовательно, в первой пробе образуется осадок хлоридов свинца и серебра. В четвертой – смесь серебра с оксидом меди. Во второй пробе выделилось только серебро.

Содержание серебра проще всего рассчитать по результатам анализа второй пробы. Масса выделившегося из раствора серебра составляет 0,86 г, следовательно, содержание серебра в сплаве:  $0,86/1,54 = 0,56$  или 56%.

Можно также составить систему алгебраических уравнений, учитывая массу образца, а также данные первой и четвертой проб.

Введенный в раствор при его нейтрализации цинк не мешает определениям.

**15.** Определим количество вещества С и Н в продуктах сгорания выделившегося газа:

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

$$\nu(\text{H}) = 1,08 \cdot 2/18 = 0,12 \text{ (моль)},$$

$\nu(\text{H}) : \nu(\text{C}) = 6$ , что больше максимальных 4 (предельные углеводороды), т. е. речь идет о смеси углеводорода и водорода.

Определим состав газа, приняв за неизвестные количества вещества углеводорода и водорода в газе:

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_m) = a, \quad \nu(\text{H}_2) = b,$$

т. е. состав газа  $a \cdot \text{C}_n\text{H}_m + b \cdot \text{H}_2$ . Составим систему уравнений:

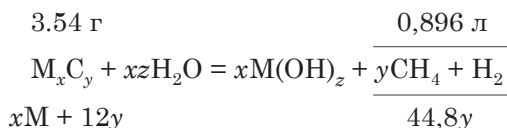
$$a + b = 0,896/22,4,$$

$$am + 2b = 0,12,$$

$$an = 0,02.$$

Решение:  $m = 2n + 2$ . Таким образом, газ содержит только предельные углеводороды. При  $n = 1$ :  $a = 0,02$  и  $b = 0,02$ ; при  $n = 2$ :  $a = 0,01$  и  $b = 0,03$ ; при  $n = 3$ :  $a = 0,0067$  и  $b = 0,033$ .

Здраво рассуждая, что при разложении карбида металла вряд ли выделится этан или пропан, считаем состав исходного карбида по  $n = 1$  (метану), т. е. примем, что  $n = 1$  и выделяющийся газ содержит только метан и водород в соотношении 1 : 1. Представим формулу карбида в виде  $M_xC_y$ ; белый осадок, о котором идет речь в условии, – это гидроксид металла  $M(OH)_z$ . Тогда на основании уравнения реакции разложения карбида водой



можно составить систему уравнений

$$3.54/(xM + 12y) = 0.896/44,8y,$$

$$xz = 6y.$$

Решая эту систему, получим  $M = 27,5z$ , т. е. эквивалент металла равен 27,5 г. Подстановка  $z = 2$  дает молярную массу марганца  $M = 55$  г/моль, а подстановка любого из этих значений в соответствующее уравнение системы приводит к соотношению  $x : y = 3$ . Таким образом, формула карбида  $Mn_3C$ , а уравнение реакции имеет вид:



Выделяющийся газ, как уже было сказано, содержит предельные углеводороды и водород.

**16.** Концентрация раствора едкого натра уменьшается, и это может свидетельствовать о том, что продукт сгорания вещества  $X$  вступает в реакцию с раствором щелочи. Рассчитаем, какая часть щелочи вступила в реакцию.

В исходном растворе (его масса равна  $38,57 \cdot 1,40 \approx 54$  г) содержалось  $54 \cdot 0,37 \approx 20$  г, или 0,5 моль едкого натра. По условию задачи раствор щелочи после реакции может связать химически 11,2 л диоксида углерода:  $NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$ , т. е. он по-прежнему содержит 0,5 моль щелочи. Следовательно, продукт сгорания вещества  $X$  вовсе не реагировал с раствором щелочи, а просто растворялся в нем. И поскольку концентрация щелочи в растворе уменьшилась вдвое, очевидно, что масса поглотившегося вещества равна массе взятого раствора едкого натра.



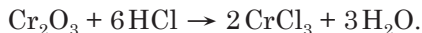
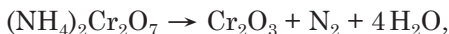
Таким образом, при сгорании 6 г вещества X образуются 54 г продукта сгорания, т. е. продукт сгорания содержит  $54 - 6 = 48$  г кислорода. Эквивалент (количество вещества, реагирующее с 8 г кислорода) неизвестного вещества равен 1. Итак, неизвестное вещество – это водород ( $H_2$ ), эквивалент которого равен 1. Следовательно, продукт сгорания – вода, которая разбавила раствор щелочи вдвое.

**17.** Уравнение термического разложения карбоната кальция:



В твердом остатке (20,8 г) содержится CaO (5,6 г), извлекаемый водой в виде  $Ca(OH)_2$ , и, возможно, зеленый оксид хрома(III), растворимый в кислотах и щелочах (15,2 г или 0,1 моль). Жидкость ( $M = 17,4 \approx 18$  г/моль) может быть только водой (7,2 г воды составляют 0,4 моль). Газообразные продукты содержат 2,24 литра  $CO_2$  (0,1 моль) и 2,24 л газа с  $M = 28$  г/моль (азот, CO,  $C_2H_4$ ), не горит только азот.

Следовательно, при разложении неизвестного вещества получено 0,1 моль азота, 0,4 моль воды и, вероятно, 0,1 моль оксида хрома(III). Формула вещества в таком случае  $N_2H_8Cr_2O_7$  [бихромат аммония,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ], а перечисленные реакции:



**18.** Определим молекулярную формулу вещества E:

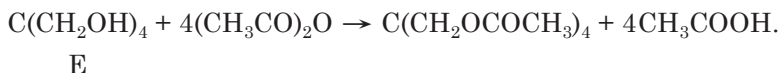
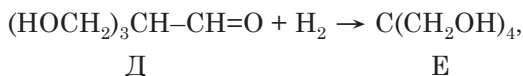
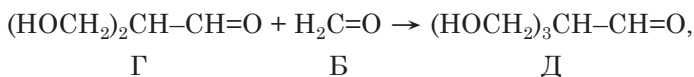
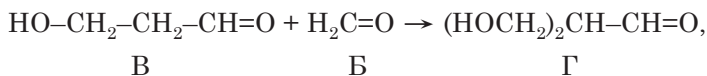
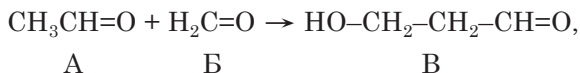
$$44,18/12 = 3,68; \quad 8,82/1 = 8,82; \quad 47/16 = 2,94;$$

$$C : H : O = 3,68/2,94 : 8,82/2,94 : 2,94/2,94 = 1,25 : 3 : 1 = 5 : 12 : 4.$$

Поскольку E взаимодействует с уксусным ангидридом, это может быть одно- или многоатомный спирт. Если бы это был одноатомный спирт, 136 г его реагировали бы со 102 г уксусного ангидрида. В действительности же  $13,6/136 = 0,1$  моль спирта взаимодействует с  $40,8/102 = 0,4$  моль уксусного ангидрида, т. е. E – четырехатомный спирт.

Вещество E образуется при восстановлении D, значит D имеет карбонильную и три гидроксильные группы. Соединение D получено из трех молекул B и одной молекулы A. Условия реакции соответствуют альдольной конденсации. Таким образом, A – ацетальдегид, B – фор-

мальдегид, В и Г – продукты последовательных альдольных конденсаций ацетальдегида с формальдегидом.



19. По условию,

0,88 г  $\text{CO}_2$  (0,02 моль) соответствуют 0,02 моль (0,24 г) С,

0,90 г  $\text{H}_2\text{O}$  (0,05 моль) соответствуют 0,10 моль (0,10 г) Н.

По закону Менделеева–Клапейрона количество и масса 224 мл  $\text{N}_2$  при 27 °С и 1,1 атм.:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,1 \cdot 0,224}{0,082 \cdot 300} = 0,01 \text{ моль } \text{N}_2 = 0,02 \text{ г-ат. (0,28 г) N}.$$

Количество кислорода:

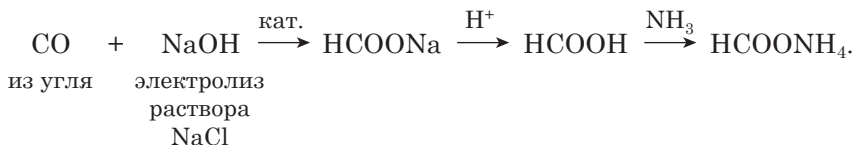
$$0,24 + 0,10 + 0,28 = 0,62 \text{ (г); } 1,26 - 0,62 = 0,64 \text{ (г) или } 0,04 \text{ моль O}.$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 0,02 : 0,10 : 0,02 : 0,04 = 1 : 5 : 1 : 2.$$

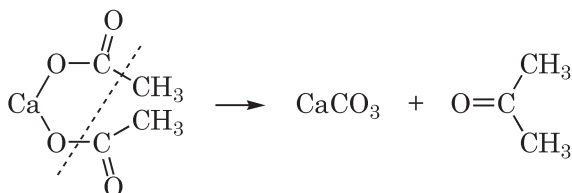
Таким образом, брутто-формула вещества –  $\text{CH}_5\text{NO}_2$ .

При обработке щелочным раствором перманганатом калия 0,63 г вещества X образуют 224 мл газа (0,01 моль) с плотностью 0,76 г/л, т. е.  $M = 0,76 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 17 \text{ г/моль}$  (аммиак,  $\text{NH}_3$ ). Получается также раствор, выделяющий при взаимодействии с  $\text{HCl}$  224 мл газа (0,01 моль) с плотностью 1,96 г/л, откуда  $M = 1,96 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 44$  (диоксид углерода,  $\text{CO}_2$ ).

Итак, неизвестное вещество –  $\text{HCOONH}_4$  (формиат аммония), окисляющийся перманганатом калия до  $\text{CO}_2$ . Формиат аммония легко получить из природного сырья по следующей схеме:



20. Ключ к решению – разложение ацетата кальция.



Из уравнения реакции формула вещества очевидна. Неспособность к окислению под действием  $\text{Ag}_2\text{O}$  указывает на то, что это не альдегид.

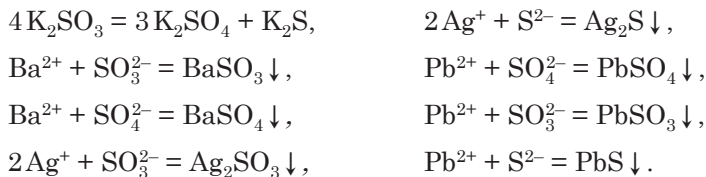
21. Из условия видно, что химический состав соли А после прокаливания изменяется, хотя масса и остается прежней. Так может быть, только если соль А при нагревании диспропорционирует. Определим, в каком соотношении образуются продукты:

$$18,4/13,8 = 4/3; \quad 26,3/26,3 = 4/4; \quad 28,4/7,1 = 4/1.$$

Исходя из полученных данных, запишем:

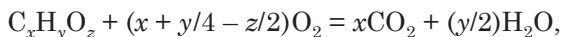


С  $\text{AgNO}_3$  реагируют соединения А и В, с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  – А и Б, с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – А, Б и В. Степени окисления диспропорционирующего элемента, входящего в состав аниона соли А, меняются также в соотношении 1:3. Учитывая способность этих анионов давать осадки с солями Ag, Pb и Ba, исключим из рассмотрения галогены, азот и др. Единственный имеющий смысл вариант – сульфит, т. е.  $\text{A} = \text{K}_2\text{SO}_3$ .



22. Сначала определим молекулярную формулу.

Газ X содержит углерод, водород и, возможно, кислород. Уравнение сгорания X имеет вид:



отсюда

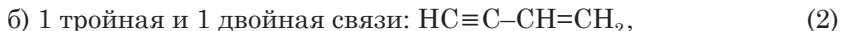
$$x + y/4 - z/2 = 5 \quad (1)$$


$$\frac{44x}{18 \cdot y/2} = 4,89 \text{ или } 44x = 44y, \text{ т. е. } x = y. \quad (2)$$

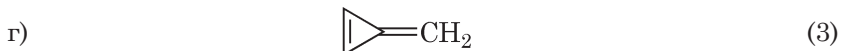
Подставив  $x = y$  в (1), получим  $1,25x - z = 5$ . Неизвестные  $x, y, z$  принимают только целые значения: если  $z = 0$ , то  $x = y = 4$ ; если  $z = 1, 2, 3$  или  $4$ , то  $x, y$  – нецелые числа; если  $z = 5$ , то  $x = y = 8$ . Соединение с формулой  $C_8H_8O_5$  – наверняка не газ. Таким образом, значения  $z > 5$  не имеет смысла рассматривать.

Условиям задачи отвечают коэффициенты  $x = y = 4, z = 0$ , т. е. газ X имеет молекулярную формулу  $C_4H_4$ .



Определим возможные структурные изомеры. В углеводороде состава  $C_4H_4$  на 6 атомов водорода меньше, чем в формуле предельного  $C_4H_{10}$ , следовательно степень ненасыщенности состава равна 3, т. е. сумма числа  $\pi$ -связей и циклов в молекуле любого изомера равна 3. Рассмотрим возможные варианты:





в) 2 двойные связи и 1 цикл: , но циклобутadiен является антиароматическим соединением, его стабильное существование возможно лишь в виде лиганда в металлокомплексе (с никелем, например);

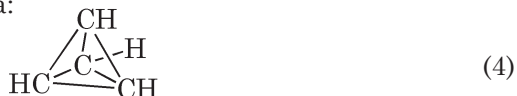


реально существующее весьма реакционноспособное вещество.

д) 1 тройная связь и 1 цикл:  или  -  $CH_3$  – не могут существовать по стерическим причинам, так как при *sp*-гибридизации углерода с тройной связью угол  $C-C \equiv C$  должен быть близок к  $180^\circ$ ;

е) 1 двойная связь и 2 цикла:  или  – существование невозможно по стерическим причинам (запрет двойной связи в голове мостика бициклического соединения – правило Бредта);

ж) 3 совмещенных цикла:

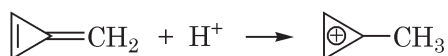


Тетраэдран – реально существующая молекула.

Таким образом, реальными являются лишь 4 соединения. Рассмотрим их кислотные и основные свойства.

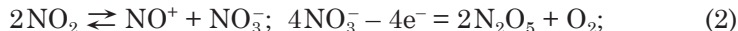
По Брэнстеду, кислота – это донор протонов, основание – акцептор протонов. Наиболее сильной кислотой среди изомеров (1)–(4) будет бут-3-ен-1-ин (винилацетилен) (2), поскольку известно, что алкины с концевой СН-группой способны реагировать с натрием с выделением водорода и обменивать  $\text{H}^+$  на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  (пример – ацетилениды серебра и меди).

Наиболее сильным основанием будет изомер (3):



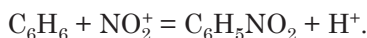
Присоединение протона приводит к метилциклопропенильному катиону, устойчивость которого обусловлена его ароматичностью. Действительно, число  $\pi$ -электронов равно 2, что отвечает правилу Хюккеля.

**23.** При электролизе на аноде возможны реакции:



В реакции (2) выделяется кислород, следовательно, возможны лишь процессы (1) и (3). Определим эквивалент А:  $268 \text{ mA} \cdot 10 \text{ ч} = 2,68 \text{ A} \cdot \text{ч} = 0,1 \text{ Ф}$ . Прореагировало 7,8 г А (9,0 г – 1,2 г), значит, эквивалент А равен 78 г.

Разность эквивалентов А и Б составляет  $123 - 78 = 45$ , что соответствует группе  $\text{NO}_2$ . Это позволяет предположить, что А – бензол, Б – нитробензол, а протекающая электрохимическая реакция – обычное нитрование с электрохимической генерацией электрофила  $\text{NO}_2^+$ :



О роли  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$  как электролита, заодно являющегося катализатором межфазного переноса, рекомендуем прочесть в классическом четырехтомнике Марча (см. список литературы).

**24.** Очевидно, что бинарное соединение, образующееся при сжигании в токе кислорода, – это оксид. Обозначим через  $x$  молекулярную массу металла, тогда можно составить уравнение:  $x/(x + 16n) = 0,793$ , где

$n$  – число атомов кислорода. Перебором  $n$  находим, что при  $n = 3$  величина  $x = 183,9$ , что соответствует вольфраму. Таким образом, исходное белое кристаллическое вещество содержит вольфрам, углерод и кислород.

Рассчитаем соотношение элементов:

$$W : C : O = \frac{6,591 \cdot M(W)}{10,00 \cdot M(WO_3)} : \frac{3,820 \cdot M(C)}{22,4 \cdot 10,00} :$$

$$\left[ \left( 10,00 - \frac{6,691 \cdot M(W)}{M(WO_3)} - \frac{3,820 \cdot M(C)}{22,4} \right) / 10,00 \right] = 1 : 6 : 6.$$

Простейшая формула вещества  $WC_6O_6$ , что соответствует карбонилу вольфрама –  $W(CO)_6$ .

**25.** Разность масс смесей галогенидов серебра и таллия(I) обусловлена разностью атомных масс этих элементов ( $204 - 108 = 96$ ) и равна  $6,15 - 4,23 = 1,92$  (г).

Из соотношения: 26 г – 1 моль,  
1,92 –  $x$  моль

находим, что количество серебра в смеси галогенидов составляет 0,02 моль или 2,16 г. На долю галогенов в смеси галогенидов серебра приходится  $4,23 - 2,16 = 2,07$  (г), тогда сумма молярных масс галогенов равна  $2,07 \cdot 2 / 0,02 = 207$  (г/моль), что соответствует сумме молярных масс брома и иода, так как молярное соотношение галогенидов в смеси 1:1.

На долю металла в исходной смеси приходится  $4,73 - 2,07 = 2,66$  (г), что составляет 0,02 моль. Молярная масса металла:  $2,66 / 0,02 = 133$  г/моль, что соответствует цезию.

Итак, смесь состояла из бромида и иодида цезия.

**26.** При  $273^\circ\text{C}$  моль газа имеет объем 44,8 л и  $M_{\text{cp}} = 0,67 \cdot 44,8 = 30$  г/моль. Отсюда

$$18 \cdot 0,33 + M_X \cdot 0,33 + M_Y \cdot 0,33 = 30 \text{ и } M_{X+Y} = 36.$$

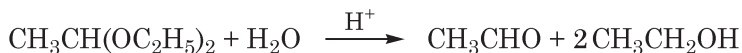
Помутнение известковой воды вызывает диоксид углерода, значит газ  $X - CO_2$ . Из уравнений следует, что молярная масса второго газа равна 28 г/моль, что соответствует  $N_2$ ,  $CO$  или  $C_2H_4$ . По условию задачи газ  $Y$  не может быть азотом или этиленом, следовательно, это  $CO$  и формула вещества  $B - H_2C_2O_4$ . Это щавелевая кислота  $(COOH)_2$ , при прокаливании она образует оксиды углерода и воду. Содержание углерода в щавелевой кислоте 26,67%, значит исходное вещество  $A$ , содержащее 19,05% углерода, – дигидрат  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .

**27.** Соль Y содержит 17,65 % углерода, 6,62 % водорода, 58,82 % кислорода и 16,91 % натрия.

$$\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{Na} = \frac{17,65}{12} : \frac{6,62}{1} : \frac{58,82}{16} : \frac{16,91}{23} = 2:9:5:1.$$

Такое соотношение соответствует ацетату натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Оксидом серебра легко окисляются альдегиды, поэтому продукт гидролиза X – альдегид. Перманганатом натрия окислялся спирт, при этом получили ацетат натрия. Следовательно, продуктом гидролиза 1 моль X являются 2 моль этанола. Отсюда X – ацеталь, 1,1-диэтоксигетан:



**28.** В воде массой 0,9 г содержится 0,1 г водорода, в 2,2 г оксида углерода(IV) содержится 0,6 г углерода. Поскольку  $0,1+0,6 = 0,7$ , то вещество A – углеводород,  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Из уравнения  $0,12x/y = 0,6/0,1$  находим  $x/y = 1/2$ , уточненная формула углеводорода  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$ . Тогда вещество A – либо циклоалкан, либо алкен. И в том, и в другом случае возможно присоединение только одной молекулы HBr, формула продукта реакции  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Br}$ . Его относительная молекулярная масса составляет  $14x + 81$ . Из уравнения  $14x + 81/80 = 100/38,65$  получаем  $x = 9$ , следовательно, формула вещества A –  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ .

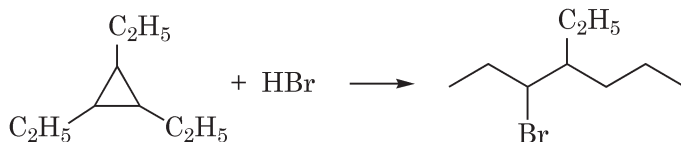
Рассмотрим возможные структуры вещества A. Если это алкен с двойной связью в середине цепи, то из-за нечетного числа углеродных атомов присоединение будет приводить к двум изомерам. Если двойная связь находится на конце цепи, то присоединение HBr протекает по правилу Марковникова, и образуется в основном алкилгалогенид с атомом брома в  $\beta$ -положении:



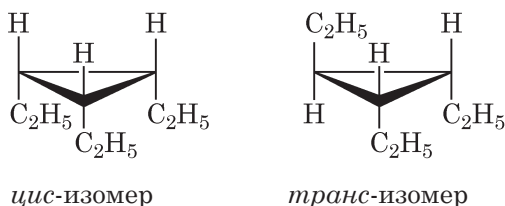
Однако это решение не является вполне строгим, так как в подобных реакциях всегда образуется в небольших количествах и изомерный продукт.

Итак, вещество A не может быть алкеном. Известно, что среди циклоалканов присоединять HBr способны лишь производные циклопропана, и эта реакция сопровождается раскрытием трехчленного цикла. Условие образования единственного продукта заключается в том, чтобы циклопропан был 1,2,3-тризамещенным, и заместители были одинаковыми. Тогда вещество A – триэтилциклопропан, а присоеди-

нение бромоводорода приводит к образованию вещества В – 3-бром-4-этилгептана:

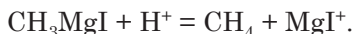


Однако заметим, что 1,2,3-триэтилциклопропан существует в виде *цис*-, *транс*-изомеров:



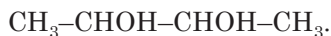
В свою очередь, 3-бром-4-этилгептан из-за наличия двух хиральных центров существует в виде пары диастереомеров. Очевидно, что только один из этих диастереомеров будет получаться только в том случае, когда все связи в исходном трехчленном цикле эквивалентны. Значит, А – *цис*-изомер 1,2,3-триэтилциклопропана.

**29.** Реакция с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  указывает на то, что соединение А содержит активный водород:

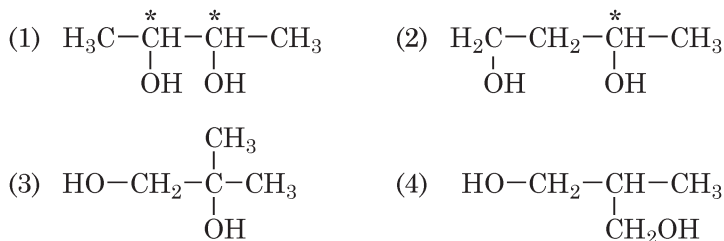


Метана выделяется  $0,896/22,4 = 0,04$  моль.

Соединение А содержит активный водород в количестве 1 г-ат./45 г или два атома в молекуле  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Кроме двухатомного спирта, никаких других вариантов придумать нельзя. Структура А:

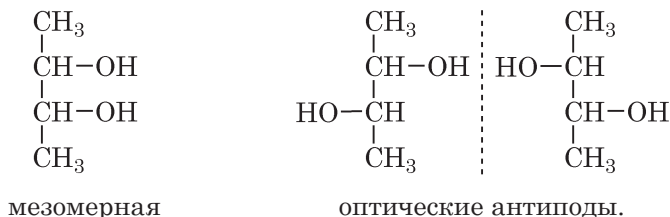


Почему именно такая? Изобразим все возможные изомеры, обозначив асимметрические атомы:

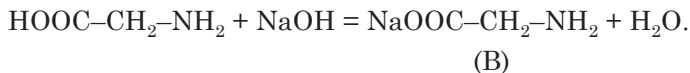
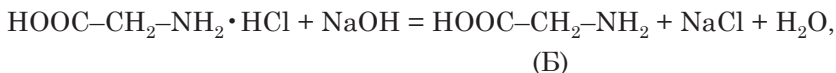




Что же разделили кристаллизацией? Оптические изомеры просто так не разделить. Значит, разделены две формы изомера (1):

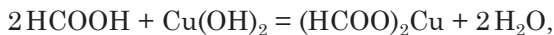
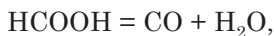


**30.** Вещество А:  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (эквивалентная масса составляет  $40/0,4 \cdot 1,12 = 112$ ). Реагирует с  $\text{NaOH}$ :



**31.** Молярная масса газа, образующегося при действии концентрированной серной кислоты на жидкость А, равна  $M_1 = 0,966 \cdot 29 = 28$  (г/моль), что соответствует  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Второй газ имеет молярную массу  $M_2 = 28 \cdot 1,57 = 44$  (г/моль), такую молярную массу имеют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и пары  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Сопоставление формул веществ и условий образования этих газов позволяет выбрать пару  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , которые образуются при разрушении и окислении органических соединений. Исходная жидкость А обладает кислотными свойствами (растворение гидроксида меди с образованием голубого раствора соли меди). Жидкость А содержит муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$ , реагирующую по уравнениям:

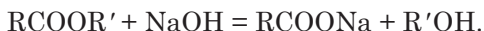


В результате превращений муравьиной кислоты было получено  $n = 0,36/22,4 = 0,0161$  (моль)  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что соответствует наличию в жидкости  $0,0161 \cdot 46 = 0,74$  (г)  $\text{HCOOH}$  ( $M = 46$  г/моль).

Наиболее вероятное объяснение постоянства состава жидкости при перегонке заключается в том, что исследованию была подвергнута азеотропная (нераздельнокипящая) муравьиная кислота, содержащая 74% муравьиной кислоты. Азеотропные смеси имеют постоянный при постоянном давлении состав и не разделяются перегонкой.

Молярная масса паров жидкости, меняющаяся от  $M_3 = 1,335 \cdot 29 = 38,7$  при  $100^\circ\text{C}$  до  $M_4 = 2,5 \cdot 29 = 72,5$  при  $20^\circ\text{C}$ , соответствует смеси паров димерных молекул  $(\text{HCOOH})_2$  ( $M = 92$ ) и мономерных молекул ( $M = 46$ ) с парами воды ( $M = 18$ ). Средняя молярная масса паров, содержащих 74 %  $\text{HCOOH}$  и 26 %  $\text{H}_2\text{O}$  равна  $1/(0,74/46 + 0,26/18) = 32,8$  г/моль, то есть даже при  $100^\circ\text{C}$  муравьиная кислота частично димеризована.

**32.** Щелочной гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  ( $M = 116$  г/моль) протекает согласно общему уравнению:



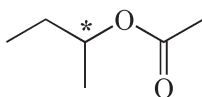
По условию задачи количество сложного эфира, взятого для гидролиза, и полученного спирта составляет соответственно:

$$v(\text{RCOOR}') = 11,6/116 = 0,1 \text{ моль}; \quad v(\text{R}'\text{OH}) = 0,1 \text{ моль}.$$

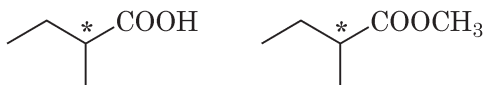
Молярная масса спирта

$$M(\text{R}'\text{OH}) = m(\text{R}'\text{OH})/v(\text{R}'\text{OH}) = 7,4/0,1 = 74 \text{ г/моль}.$$

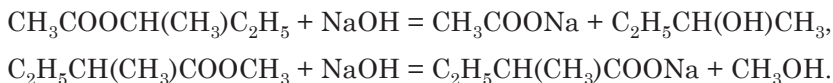
Такую молярную массу имеют изомерные бутиловые спирты  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Исходя из заданной формулы сложного эфира, можно сделать заключение, что он является одним из изомеров бутилацетата  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ . Единственный из изомерных бутиловых спиртов, имеющий хиральный центр (асимметрический атом углерода), это бутанол-2. Следовательно, исследуемый эфир – *втор*-бутилацетат:



Бутанол-2 слабо растворим в воде, поэтому водный экстракт проявляет небольшую оптическую активность. Если бы после гидролиза оптическую активность проявлял не эфирный экстракт, а водный раствор, то это означало бы, что хиральный центр имеется в радикале кислоты. Первой из органических кислот насыщенного ряда, имеющей хиральный центр, является метил(этил)уксусная (2-метилбутановая) кислота; и тогда исходное вещество представляло бы собой метиловый эфир этой кислоты:



Уравнения щелочного гидролиза обоих сложных эфиров:

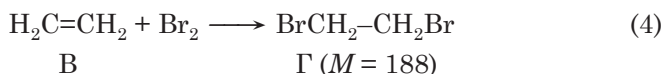
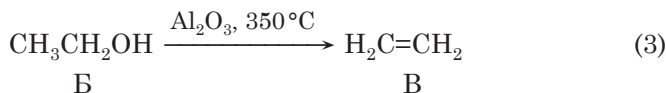
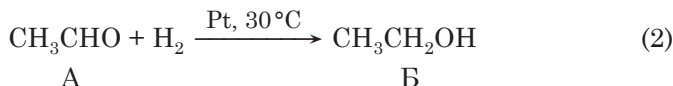


**33.** Молекулярная формула А в общем виде –  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ . По условию

$$x:y:z = \frac{54,55}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,36}{16} = 4,54:9,09:2,27 = 2:4:1.$$

Простейшая формула вещества А:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ( $M_0 = 44$  г/моль), а его молекулярная формула  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ . Поскольку  $M = 2 \cdot 22 = 44$  (г/моль), то  $n = 1$ , и простейшая формула совпадает с молекулярной. Итак, А имеет формулу  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

Восстановление аммиачного раствора оксида серебра, присоединение водорода при  $30^\circ\text{C}$  указывает на наличие альдегидной группы СНО; в этом случае А – ацетальдегид (этаналь)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Его превращения описывают следующие уравнения:

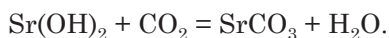
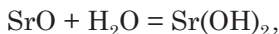


Для превращений было взято  $\nu_1 = 11/44 = 0,25$  (моль)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . По уравнениям (2), (4) могло быть получено  $\nu_2 = \nu_1 = 0,25$  моль  $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$  массой  $m_1 = 188 \cdot 0,25 = 47$  (г). В результате опытов получено  $37,5$  г  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , следовательно, его выход в расчете на взятый  $\text{CH}_3\text{CHO}$  составляет  $37,5/47 = 0,8$  или  $80\%$ .

**34.** Определим молярную массу вещества, содержащего 1 моль атомарного углерода:  $12/0,0814 = 147,4$  г/моль. На кислород в полученном веществе приходится  $147,4 \cdot 0,325 = 48$  г. Очевидно, в составе вещества имеется карбонат-ион.

В случае одновалентного металла его молярная масса равна  $(147,4 - 60)/2 = 43,7$  г/моль, такого металла нет. Если металл двухвалентный, его молярная масса равна  $147,4 - 60 = 87,4$  г/моль, что соответствует стронцию.

Полученный продукт Г –  $\text{SrCO}_3$ , тогда А –  $\text{SrO}$ , Б –  $\text{H}_2\text{O}$ , В –  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .  
Уравнения реакций:



35. Установим элементарную формулу А:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{75,0}{12} : \frac{12,5}{1} : \frac{12,5}{16} = 8 : 16 : 1, \text{ т.е. } \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}.$$

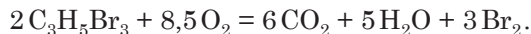
Поскольку А содержит кислород, единственная функциональная группа может быть спиртовой, альдегидной/кетонной, эфирной (простой эфир). Ни одна из этих групп не подходит как по формуле, так и по свойству растворимости в щелочи. Делаем вывод о том, что формула вещества А – как минимум удвоенная, а само вещество – сложный эфир  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .

Определим вещество В. При его сжигании получено  $238,7/44 = 5,43$  моль  $\text{CO}_2$  и  $81,5/18 = 4,53$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Соотношение  $\text{C} : \text{H} = 3 : 5$ , т.е. молярная масса В равна  $500 \cdot 3/5,43 = 500 \cdot 5/9,06 = 278$ . При сгорании образуется также окислитель, неполярный, сильнее иода.

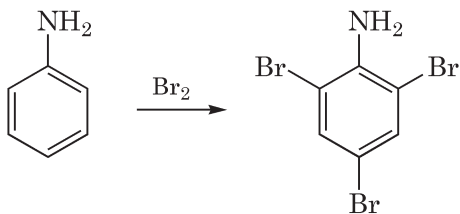
Ион серебра  $\text{Ag}^+$  дает частично растворимые осадки с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и др. Более сложные анионы отвергаем, поскольку как продукты сгорания такие анионы маловероятны. Предположим, что Y – бром. При молярной массе 278 г/моль в молекуле имеется три атома брома:

$$n(\text{Br}) = \frac{278 - (12 \cdot 3 + 5)}{80} = \frac{278 - 41}{80} \approx 3,$$

т.е. вещество В – это  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ , трибромпропан. С учетом симметричности строения В – 1,2,3-трибромпропан,  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ :

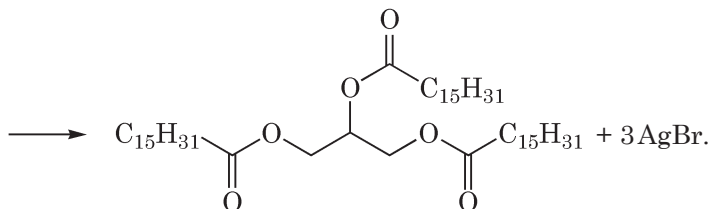
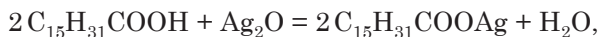


Спиртовой раствор брома медленно обесцвечивается из-за окисления спирта в альдегид или кислоту; водный, содержащий  $\text{HBr}$ , дает осадок с  $\text{AgNO}_3$ , частично растворимый в аммиаке. С анилином бром образует триброманилин:



тиосульфат-анион окисляет:  $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ , а оттенок цвета раствора после реакции с иодом меняется за счет более глубокой окраски выделившегося иода:  $2I^- \rightarrow I_2$ .

Вещество А реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Окисляться может, например, эфир муравьиной кислоты, но при этом получится растворимый в воде продукт. Если же А – карбоновая кислота  $C_{15}H_{31}COOH$  (пальмитиновая), все становится на свои места:



Таким образом, вещество С – жир, сложный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты.

**36.** Рассчитаем эквивалент элемента в оксиде:

$$\mathcal{E}_O = \mathcal{E}_O \frac{100\% - \omega_O}{\omega_O} = 8,000 \frac{100\% - 53,28\%}{53,28\%} = 7,015 \text{ (г-экв)}.$$

Такой эквивалент имеют Li(I) и Si(IV), но  $Li_2O$  растворим в кислотах. Следовательно, оксид Б –  $SiO_2$ .

Газ, полученный при прокаливании второй навески, – азот.

$$v_2(N_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 752}{760} \cdot \frac{0,0331}{8,31 \cdot 294} = 1,36 \text{ (ммоль)}.$$

Количество азота в первой навеске:

$$v_1(N_2) = v_2(N_2) \cdot \frac{m_1}{m_2} = 1,36 \cdot \frac{214,4}{198,6} = 1,47 \text{ (ммоль)}.$$

Вещество А состоит из Si, N, C, H и, возможно, O. Мольные отношения элементов

$$Si:N:C:H = \frac{0,1760}{60,08} : \frac{2 \cdot 0,00147}{1} : \frac{0,2579}{44,01} : \frac{2 \cdot 0,1848}{18,02} = 1 : 1 : 2 : 7.$$

Находим количество кислорода по разности:

$$m_{\text{O}} = m_{\text{в-ва}} - (m_{\text{Si}} + m_{\text{N}} + m_{\text{C}} + m_{\text{H}}) = 0.$$

Таким образом, простейшая формула вещества А –  $\text{SiNC}_2\text{H}_7$ . Определим его молекулярную массу:

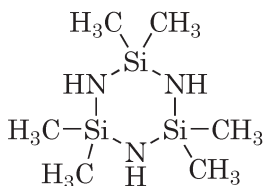
$$M = m \frac{RT}{pV} = 0,7864 \cdot \frac{8,31 \cdot 473}{101,3 \cdot (752/760) \cdot 0,134} = 233 \text{ (г/моль)}.$$

Молекулярная формула А –  $(\text{SiNC}_2\text{H}_7)_x$ , откуда

$$x = \frac{233}{28,09 + 14,01 + 2 \cdot 12,01 + 7 \cdot 1,008} = \frac{233}{73,17} = 3,18.$$

Отличие значения  $x$  от целого обусловлено неидеальностью газа, следовательно,  $x = 3$  и молекулярная формула А –  $\text{Si}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_{21}$ .

Установим структурную формулу. Так как в реакции со щелочью водород не выделяется, связей Si–H в соединении нет. Атомы водорода могут принадлежать либо атомам углерода, либо азота, либо и тем и другим. По меньшей мере одна валентность атомов С и N должна затрачиваться на связь со скелетом молекулы. Но 3 группы  $\text{NH}_2$  содержат 6 атомов водорода, а 6 групп  $\text{CH}_3$  – 18 атомов H. Поэтому атомы водорода должны быть связаны как с углеродом, так и с азотом, причем для согласия с ЯМР  $^1\text{H}$  спектром группы, содержащие азот, и группы, содержащие углерод, должны быть одинаковыми. Этому условию удовлетворяют только 3 группы NH и 6 групп  $\text{CH}_3$ . Поскольку они должны быть структурно идентичными, получаем структурную формулу гексаметилтрисилазана:



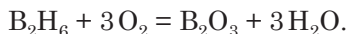
Однако нужно заметить, что прямое подтверждение структурной формулы дает только рентгеноструктурный анализ.

### 37. Формула оксида E – $\text{X}_n\text{O}_m$ .

$$nM_{\text{X}} = m \cdot 16/0,6895 - m \cdot 16.$$

При  $n = 2$ ,  $m = 3$ ,  $M_{\text{X}} = 10,81$ . При других значениях  $m$ ,  $n$  решений нет, следовательно X – бор. Таким образом, получилось  $3,481/69,62 =$

= 0,05 моль оксида Е ( $B_2O_3$ ), при этом выделилось  $1,12/22,4 = 0,05$  моль газа Д и  $2,702/18,01 = 0,15$  моль воды. Газ Д –  $B_2H_6$ :

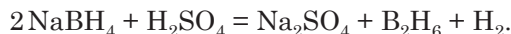
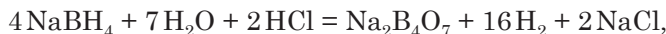


Вещество А содержит Na, B, H; а соль В – Na, B, H, O; соль Г – Na, B, O. Формула Г –  $NaBO_2$ , поскольку

$$Na : B : O = \frac{34,94}{22,99} : \frac{16,43}{10,81} : \frac{48,63}{16,00} = 1 : 1 : 2.$$

Масса вещества А, содержащего 1 моль бора,  $3,783/0,1 = 37,83$  (г). Тогда разность масс  $37,83 - 10,81 - 22,99 = 4,03$  (г);  $4,03/4 = 1,008$ , что соответствует водороду.

Таким образом, вещество А –  $NaBH_4$ , вещество В –  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Уравнения реакций:



### 38. Определим количества данных веществ.

железо:  $2,23/55,8 = 0,0400$  моль,

пероксидисульфат калия:  $21,63/270,4 = 0,0800$  моль,

$$\text{вещество Ж: } \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 3,04}{8,31 \cdot 1000} = 0,037 \text{ моль,}$$

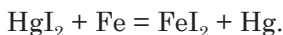
$$\text{вещество В: } \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 2,51}{8,31 \cdot 650} = 0,0471 \text{ моль.}$$

Поскольку вещество Е образуется из вещества А, отношение количеств вещества Е и вещества А должно быть небольшим целым числом, и разницу в количествах газов ( $0,0471 - 0,0371 = 0,0100$  моль) нельзя связать имеющимся количеством железа. В исходную смесь входят только железо и пероксидисульфат калия, являющийся при нагревании сильным окислителем, вещество Г, вероятно, сульфат железа(III). На это указывает выделение иода из раствора иодида калия (потемнение раствора). Одним из веществ в смеси В может быть иод, который с раствором аммиака после гидролиза образует  $NH_4I$  (Д). Это согласуется с реакцией с концентрированной азотной кислотой.



Следовательно, вещество А содержит иод.

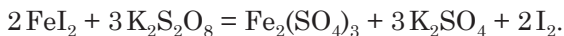
Красный иодид, который при нагревании обратимо становится желтым, – иодид ртути(II). При нагревании исходных веществ протекает реакция:



Таким образом, вещество Е – это ртуть. Масса вещества А ( $\text{HgI}_2$ )  $0,0371 \cdot 454,3 = 16,85$  (г) соответствует условиям задачи.

На восстановление ртути из иодида расходуется 0,0371 моль железа, столько же образуется иодида железа(II) (вещество Б) и остается  $0,0400 - 0,0371 = 0,0029$  моль свободного железа.

При нагревании остатка Б с пероксидисульфатом калия протекает реакция:



В соответствии с уравнением количество сульфата железа(III) составляет  $0,5 \cdot 0,0371 = 0,0185$  моль, а сульфата калия  $1,5 \cdot 0,0371 = 0,0556$  моль.

Железо тоже окисляется:



Общее количество сульфата железа(III):  $0,0185 + 0,0015 = 0,0200$  моль, а его масса –  $0,0200 \cdot 399,9 = 7,998$  г.

Общее количество сульфата калия:  $0,0556 + 0,0044 = 0,0600$  моль, а его масса –  $0,0600 \cdot 174,2 = 10,452$  г.

Пероксидисульфата калия осталось  $0,0800 - (0,0556 + 0,0044) = 0,0200$  моль. При нагревании он разлагается:



Масса образовавшегося пиросульфата калия  $0,0200 \cdot 254,3 = 5,086$  г.

Сумма масс сульфата железа(III), сульфата калия и пиросульфата калия (остаток Г):  $7,998 + 10,452 + 5,086 = 23,54$  (г), что соответствует условиям задачи.

Сумма количеств паров иода и кислорода (смесь газов В) ( $0,0371 + 0,0100 = 0,0471$  моль) тоже соответствует данным задачи.

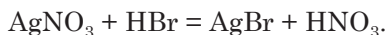
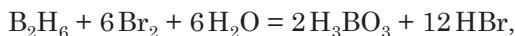
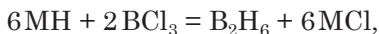
**39.** Солеобразное вещество, состоящее из двух элементов, один из которых водород, – это гидрид, т. е. соединение с  $\text{H}^-$ . Соединение с  $\text{H}^+$  обладало бы кислотными свойствами. Ясно, что второй элемент гидрида более электроположительный, чем водород, и будет реагировать с  $\text{XCl}_3$  с отщеплением хлора. Тогда оставшиеся ионы в соединении друг с другом будут иметь формальные заряды  $\text{X}^{3+}$  и  $\text{H}^-$ . Поскольку А – газ, элемент Х – это легкий элемент из группы IIIA периодической таблицы. Можно предположить, что газ А – например, гидрид бора.



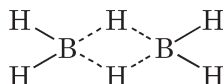
Соединение Б по условию не содержит брома  $M = 62 < 80$ , т. е. это либо продукт окисления А, либо продукт его гидролиза. Вполне логично предположить, что Б содержит водород и кислород. Антисептические свойства Б указывают на борную кислоту  $H_3BO_3$ . Осадок с массовой долей серебра 57.45% –  $AgBr$ .

Таким образом, в конденсате была бромоводородная кислота, т. е.  $Br_2$  восстанавливается соединением А в  $Br^-$ . Это также указывает на то, что А – гидрид. На основании полученных данных можно предположить, что А – это  $BH_3$ , однако приведенная в условии задачи плотность 1,25 г/л соответствует  $M(A) = 28$ ; поэтому полученную формулу гидрида необходимо удвоить –  $B_2H_6$ .

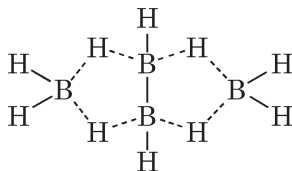
Уравнения упомянутых в условиях задачи химических реакций:



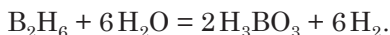
Структуру диборана  $B_2H_6$  можно изобразить только с «мостиковыми атомами водорода:



Такая структура предполагает возможность существования триборана, тетраборана и других высших гомологов. Приведем в качестве примера структуру тетраборана:



Реакция диборана с бромной водой протекает неоднозначно; может идти побочная реакция с водой, которая становится преобладающей по мере разбавления бромной воды:



**40.** Из данных элементного анализа можно рассчитать соотношение числа атомов в молекуле соединения. В 1 г жидкости содержится

$$2,003 \cdot 12,011 / 44,01 = 0,5467 \text{ (г) углерода,}$$

$$0,9722 \cdot 2,016 / 18,014 + 0,1718 \cdot 1,008 / 36,45 = 0,1135 \text{ (г) водорода,}$$

$$0,1718 \cdot 35,453 / 36,45 = 0,1671 \text{ (г) хлора,}$$

$$1,0000 - 0,1135 - 0,5467 - 0,1671 = 0,1727 \text{ (г) кислорода.}$$

Определим брутто-формулу:

$$\text{C:H:Cl:O} = \frac{0,5467}{12,011} : \frac{0,1135}{1,008} : \frac{0,1671}{35,453} : \frac{0,1727}{15,999} = 9,685 : 23,96 : 1 : 2,298.$$

Соотношение атомов должно быть целочисленным, но подобрать такое соотношение в нашем случае не представляется возможным. Вероятнее всего, жидкость представляет собой смесь, на что указывает и температура ее кипения.

Предположим сначала, что смесь состоит из двух компонентов, тогда возможны два варианта.

1) Cl и O содержатся в одном соединении, при этом:

- хлорзамещенные спирты и кислоты ассоциированы (водородная связь), кипят при высокой температуре и растворяются в воде;
- хлорзамещенные альдегиды реагируют с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- $\alpha$ -хлорзамещенные эфиры гидролизуются на холоде под действием  $\text{NaOH}$ ;
- $\beta$ -хлорзамещенные эфиры имеют высокие температуры кипения.

Подобрать такое соединение не представляется возможным.

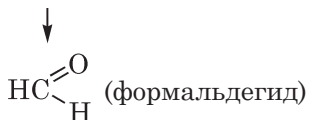
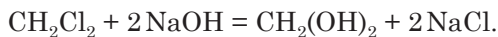
2) Cl и O содержатся в различных соединениях, тогда:

- спирты, кислоты и альдегиды можно исключить по тем же причинам, что и в предыдущем варианте;
- сложные эфиры не подходят, так как реагируют с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с образованием формиатов;
- из кислородсодержащих соединений подходят только простые эфиры, а иодэтан может получиться только из диэтилового эфира.

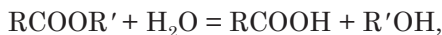
Для  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  соотношение атомов C:H:O = 4:10:1, что соответствует 9,192:22,98:2,298.

Вычитая из суммарных соотношений, получим для второго вещества C:H:Cl = 0,493 : 0,98 : 1 или 1 : 2 : 2. Из хлорсодержащих соединений подходят  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$ , однако соединения с  $n > 1$  исключаются, так как температуры кипения соединений выше, чем у дихлорметана  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 °C), т. е. не соответствуют условию задачи.

Что касается резкого запаха, то это, очевидно, продукт реакции дихлорметана со щелочью:

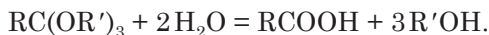


**41.** При гидролизе эфира прореагировало  $3,22 + 6,72 - 7,42 = 2,52$  (г) или 0,14 моль воды. Если гидролизуется сложный эфир  $\text{RCOOR}'$ :



то его также было 0,14 моль. Отсюда молярная масса эфира  $7,42/0,14 = 53$  (г/моль). Сумма молярных масс  $M(\text{R}) + M(\text{R}')$  получается вычитанием молярной массы фрагмента  $\text{COO}$  из молярной массы эфира:  $53 - 44 = 9$  (г/моль). Сложного эфира с такой малой молярной массой не существует.

Предположим, что в продуктах гидролиза число кислотных групп не равно числу спиртовых, и гидролизовался эфир общей формулы  $\text{RC}(\text{OR}')_x$ . При  $x = 3$ :



При этом молярная масса эфира  $7,42/0,07 = 106$  (г/моль). Получено 0,07 моль кислоты с  $M = 3,22/0,07 = 46$  (г/моль) и 0,21 моль спирта с  $M = 6,72/0,21 = 32$  (г/моль), что соответствует  $\text{НСOON}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Таким образом, исходный эфир –  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}$  (ортомуравьиный эфир).

**42.** Исходя из объема и плотности газовой смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ , оставшейся после прохождения продуктов разложения вещества  $\text{X}$  через серную кислоту, ее масса  $m_1 = 1,4 \cdot 0,786 = 1,1$  (г), а молярная масса  $M_1 = 22,4 \cdot 0,786 = 17,6$  (г/моль). Если 1 моль этой смеси содержит  $x$  моль  $\text{N}_2$  и  $(1 - x)$  моль  $\text{H}_2$ , то  $28x + 2(1 - x) = 17,6$ . Отсюда  $x = 0,6$  моль и соотношение  $\text{N}_2 : \text{H}_2$  в смеси равно 3:2.

Масса газообразных продуктов разложения вещества  $\text{X}$ , абсорбированных серной кислотой, равна  $m_2 = 3,2 - 1,1 = 2,1$  (г), объем  $V_2 = 1,4 \cdot 2,8 - 1,4 = 2,52$  (л), молярная масса  $22,4 \cdot 2,1/2,52 = 18,67$  (г/моль).

Исходя из указанного элементного состава вещества  $\text{X}$  и его способности разлагаться без образования твердого остатка, можно предположить, что вещество  $\text{X}$  – аммиак  $\text{NH}_3$  ( $M = 17$  г/моль) или гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $M = 32$  г/моль). Поскольку молярная масса полученной при разложении  $\text{X}$  газовой смеси больше 17 г/моль, то в ней должен содержаться не только аммиак, но и гидразин. Если 1 моль газовой смеси, поглощаемой кислотой, состоит из  $a$  моль  $\text{NH}_3$  и  $(1 - a)$  моль  $\text{N}_2\text{H}_4$ , то

$17a + 32(1 - a) = 18,67$ . Отсюда  $a = 0,889$  моль и соотношение  $\text{NH}_3 : \text{N}_2\text{H}_4$  равно  $0,889 : 0,111 = 8 : 1$ .

Следовательно, первоначальная газовая смесь, полученная при термическом разложении вещества X, характеризуется мольным соотношением:



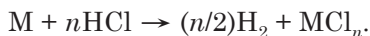
что отвечает атомному соотношению:

$$v(\text{N}) : v(\text{H}) = (8 + 2 + 6) : (24 + 4 + 4) = 16 : 32 = 1 : 2.$$

Таким образом, исходное вещество X – гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , который разложился при нагревании:

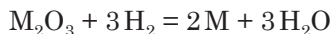


**43.** Запишем общие уравнения реакций:



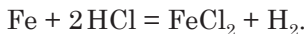
По условию  $y \neq n/2$ , т. е. степени окисления металла в оксиде и хлориде неодинаковы.

Соотношение объемов водорода равно  $1,344 : 0,898 = 3 : 2$ , откуда металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдаст 2 электрона. Уравнение реакции:



Было  $1,344/22,4 = 0,06$  моль водорода, восстановившего  $0,02$  моль оксида с молярной массой  $3,2/0,02 = 160$  (г/моль). Атомная масса металла  $(160 - 3 \cdot 16)/2 = 56$ . Искомый металл – железо.

Реакция растворения железа в избытке соляной кислоты:

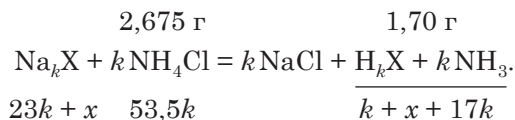


**44.** Ответ:  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{MgSO}_4$ .

**45.** Ответ:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KHSO}_4$  (а не  $\text{CaSO}_4$ ).

**46.** Поскольку сухой остаток состоял только из  $\text{NaCl}$ , а исходная соль обязательно содержит кислотный остаток, то газы, выделившиеся в реакции, – это аммиак и гидрид кислотного остатка (кислота в газообразном состоянии).

Пусть  $k$  – валентность кислотного остатка X, а  $x$  – его молярная масса, тогда уравнение реакции можно записать так:



Масса выделившегося аммиака  $2,675 \cdot 17/53,5 = 0,85$  (г). Составим пропорцию

$$53,5k \text{ (г) NH}_4\text{Cl} \text{ — } 18k + x \text{ (г) газов}$$

$$2,675 \text{ г NH}_4\text{Cl} \text{ — } 1,70 \text{ г газов,}$$

отсюда  $53,5 \cdot 1,70k = 2,675(18k + x)$  или  $16k = x$ . Величина  $k$  принимает значения 1, 2, 3, ..., а единственное возможное решение  $x = 32$ ,  $k = 2$ . Таким образом, соль –  $\text{Na}_2\text{S}$ , уравнение реакции:



**47.** Согласно расчету, неизвестная соль может содержать не более четырех атомов кислорода в молекуле:

$$\frac{220 \cdot 31,68}{100 \cdot 16} = 4,36.$$

Запишем формулу соли в виде  $\text{KX}_a\text{O}_n$  ( $n = 1, 2, 3$  или  $4$ ) и составим пропорцию:

$$68,32\% \text{ массы приходятся на } 39 + ax \text{ (г) (K + X}_a\text{),}$$

$$31,68\% \text{ массы приходятся на } 16n \text{ (г) (nO),}$$

откуда

$$\frac{68,32}{ax + 39} = y; \quad \frac{31,68}{16} = 1,98; \quad \frac{1,98}{y} = n; \quad x = \frac{(68,32 \cdot n/1,98) - 39}{a}.$$

Составим таблицу значений  $x$ .

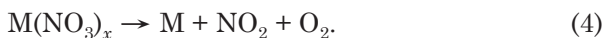
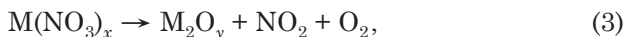
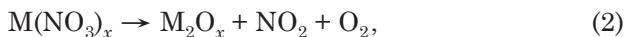
$a \backslash n$	1	2	3	4
1	0	30,1	64,95 (Cu)	99 (Tc)
2	0	15	32,25 (S)	49,5
3	0	10	21,5	33
4	0	7,5	16 (O)	25

Соединения  $\text{KCuO}_3$ ,  $\text{KS}_2\text{O}_3$  и  $\text{KO}_5$  не существуют, следовательно, искомая соль – пертехнат калия  $\text{KTcO}_4$ . Она не может быть получена в вы-

сокочистом виде, так как технеций – радиоактивный элемент, и в соли накапливаются продукты его распада, а также продукты радиолитизации соли. В медицине эта соль может применяться как источник радиоактивного излучения.

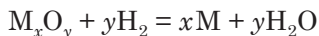
Задачу также можно решить, если неизвестно число элементов, входящих в состав соли. Такое решение потребует большого объема расчетов при подборе и может быть не единственным.

**48.** Возможны следующие схемы уравнений реакций разложения нитратов:



В случае кристаллогидрата дополнительно может выделяться кристаллизационная вода.

Согласно условию задачи, твердый продукт прокаливания может восстанавливаться водородом до простого вещества, поэтому исходный нитрат мог разлагаться согласно схемам (2) или (3) и вещество А – оксид. Из схемы уравнения реакции



следует, что в оксиде содержалось  $3,32 - 2,36 = 0,96$  (г) кислорода.

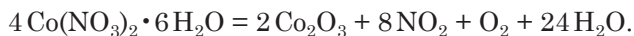
Определим атомную массу металла. Если формула оксида  $M_2O$ ,  $m(M) = 2,36 \cdot 16 / 0,96 = 39,33$  (г),  $A(M) = 19,665$  г/моль. В случае оксида  $MO$   $A(M) = 39,33$  г/моль. В случае трехвалентного металла формула оксида  $M_2O_3$  и  $A(M) = [(2,36 \cdot 48) / (0,96 \cdot 2)] = 59$  (г/моль). Искомый металл – кобальт. При восстановлении оксида образовалось  $2,36 / 59 = 0,04$  (моль) кобальта.

В растворе содержалось 3,2 г или 0,08 моль NaOH. Согласно уравнению реакции



с гидроксидом натрия прореагировал оксид азота(IV) массой  $0,08 \cdot 46 = 3,68$  (г) и кислород массой  $0,02 \cdot 32 = 0,64$  (г), что в сумме составляет 4,32 г. Поскольку по условию задачи масса раствора увеличилась на 8,64 г, в состав летучих продуктов входили водяные пары массой 4,32 г, что соответствует 0,24 моль.

Отношение количеств  $\text{Co}:\text{NO}_2:\text{H}_2\text{O}$  равно 1:2:6, из чего следует, что состав искомой соли  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и уравнение реакции разложения нитрата:



49. Из условия задачи следует, что помимо углерода, водорода и кислорода в веществах А, Б, В присутствует еще элемент Х. Состав этих веществ:

Вещество	С (%)	Н (%)	Х (%)	О (%)
А	38,65	9,66	51,69	
Б	30,77	7,69	41,03	20,51
В	25,50	6,38	34,11	34,01

Относительное содержание С:Н:Х в этих веществах остается постоянным:

$$\frac{38,65}{51,69} = \frac{30,77}{41,03} = \frac{25,50}{34,11} = 7,48 \text{ для С:Х,}$$

$$\frac{38,65}{9,66} = \frac{30,77}{7,69} = \frac{25,50}{6,38} = 4,00 \text{ для С:Н.}$$

Следовательно, скорее всего, при окислении скелет молекулы не разрушается, а кислород присоединяется к нему. Определим брутто-формулы неизвестных веществ.

$$\text{С:Н} = \frac{38,65}{12} : \frac{9,66}{1} = 1:3,$$

простейшая формула вещества А –  $\text{CH}_3\text{X}_x$ .

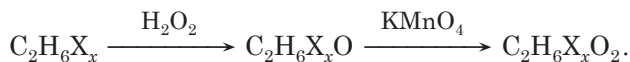
$$\text{С:Н:О} = \frac{30,77}{12} : \frac{7,69}{1} : \frac{20,51}{16} = 2:6:1,$$

простейшая формула вещества Б –  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OX}_x$ .

$$\text{С:Н:О} = \frac{25,50}{12} : \frac{6,38}{1} : \frac{34,01}{16} = 1:3:1,$$

простейшая формула вещества В –  $\text{CH}_3\text{OX}_x$ .

Поскольку молекула вещества Б содержит минимум два атома углерода, простейшие формулы веществ А и В тоже нужно удвоить. Таким образом,



Пусть  $A(X)$  – атомная масса элемента X. Тогда при определении брутто-формулы вещества Б запишем:

$$\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{X} = 2,56:7,69:1,28:[41,03/A(X)]/1.28 = 2:6:1:x,$$

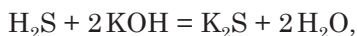
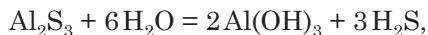
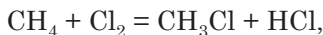
где  $x = \dots, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, \dots$ . Составим таблицу:

$x$	$A(X)$	Элемент
5	6,4	Li
4	8	—
3	10,7	B
2	16	O
1	32	S
1/2	64	Cu

$x$	$A(X)$	Элемент
1/3	96	Mo
1/4	128	Te
1/5	160	—
1/6	192	Ir
1/7	224	—
1/8	256	Fm

Соединения А, Б и В, содержащие Fm, Ir, Te, Mo, Cu, Li или B, не существуют или не соответствуют по физическим и химическим свойствам. Кислород уже есть в составе Б и В, поэтому X – не кислород. Следовательно, X – сера. Тогда вещество А –  $\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$  (диметилсульфид), вещество Б –  $\text{CH}_3\text{—SO—CH}_3$  (диметилсульфоксид) и вещество В –  $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_3$  (диметилсульфон).

Возможная схема синтеза вещества А из природного сырья:



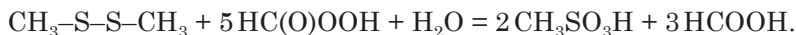
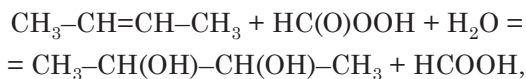
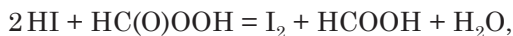
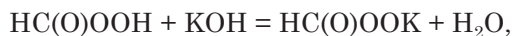
**50.** Согласно условию задачи, раствор состоит из 0,90 г уксусной кислоты и 0,10 г неизвестного вещества. В соответствии с уравнением реакции



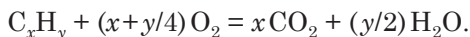


на сжигание 0,90 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  требуется  $(0,90/60) \cdot 2 = 0,03$  (моль)  $\text{O}_2$  или 0,672 л. Таким образом, весь кислород израсходован на сжигание уксусной кислоты, при котором образуется  $0,03 \cdot 18 = 0,540$  (г) воды и 0,672 л углекислого газа.

Неизвестное вещество разлагается с образованием  $0,569 - 0,540 = 0,029$  (мл) воды (1,61 ммоль) и  $0,708 - 0,672 = 0,036$  (л)  $\text{CO}_2$  (1,61 ммоль). Из мольного соотношения продуктов разложения 1:1 простейшая формула вещества  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Однако, это не угольная кислота, так как  $\text{CO}_2$  в кислой среде малорастворим, и 10%-ный раствор угольной кислоты в уксусной кислоте не существует. Разумную структуру  $(\text{H}_2\text{CO}_3)_n$ , где  $n > 1$ , подобрать не удастся, следовательно, это надмуравьиная кислота (пероксид). Она реагирует со всеми четырьмя предложенными веществами:



**51.** Пусть неизвестный углеводород имеет формулу  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Запишем уравнение реакции:



По условию задачи  $\nu(\text{C}_x\text{H}_y) = 0,010/22,4$  (моль). До реакции  $\nu(\text{O}_2) = 0,070/22,4$  (моль); после реакции и поглощения  $\text{CO}_2 - 0,045/22,4$  (моль); следовательно, в реакцию вступило  $0,025/22,4$  (моль)  $\text{O}_2$ .

Поскольку количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  ( $0,020/22,4$  моль) равно количеству кислорода, вступившего в соединение с углеродом углеводорода, оставшиеся  $0,005/22,4$  моль  $\text{O}_2$  соединились с водородом углеводорода, при этом было получено  $0,010/22,4$  моль воды.

Таким образом,

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = \nu(\text{CO}_2) : 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.$$

Из всех возможных ответов ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $[\text{C}_3\text{H}_3]$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ , ...) условию задачи удовлетворяет только  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Итак, неизвестный углеводород – ацетилен.

**52.** По известным массовым долям углерода, водорода и кислорода для веществ А, Б и Г вычислим мольные отношения атомов элементов, составляющих эти соединения:

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{41,38}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{55,17}{16} = 1:1:1 \text{ для вещества А,}$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{55,81}{12} : \frac{6,97}{1} : \frac{37,22}{16} = 2:3:1 \text{ для вещества Б,}$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{35,82}{12} : \frac{4,48}{1} : \frac{59,70}{16} = 4:5:6 \text{ для вещества Г.}$$

По результатам нейтрализации вещества Г гидроксидом калия находим количество КОН, вступившее в реакцию:

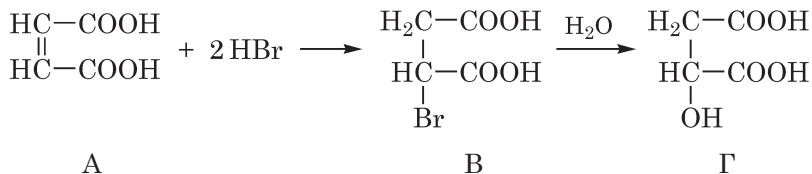
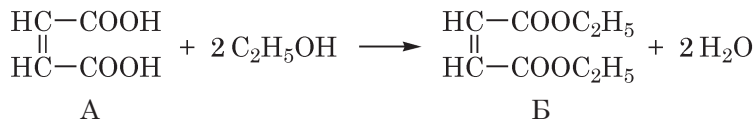
$$v(\text{KOH}) = 0,02 \text{ л} \cdot 2 \text{ моль/л} = 0,04 \text{ моль.}$$

Количество прореагировавшего вещества Г составит  $0,04/x$  моль, где  $x$  – эквивалентное число, равное 1, 2, 3, ..., т.е. мольные отношения Г:КОН могут составлять 1:1, 1:2, 1:3 и т.д.). Отсюда  $M(\text{Г}) = 2,68x/0,04 = 67x$  (г/моль).

Сопоставляя возможные значения молярной массы вещества Г с простейшей формулой  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  ( $M = 134$  г/моль), отвечающей рассчитанному выше мольному отношению атомов, находим, что истинная формула вещества Г –  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ,  $x = 2$ , т.е. вещество Г – двухосновная кислота.

Исходя из формулы вещества Г, схемы превращений, приведенной в условии задачи, и рассчитанных мольных отношений для веществ А и Б, устанавливаем формулы веществ А, Б и В:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ .

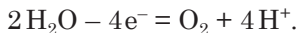
Из схемы превращений следует, что двухосновная кислота Г получается при гидролитическом расщеплении В – монобромпроизводного двухосновной кислоты, которое, в свою очередь, образуется при гидробромировании непредельной двухосновной кислоты А. Таким образом, наличие двух карбоксильных групп и двойной связи определяет структуру кислоты А и продуктов ее превращений.



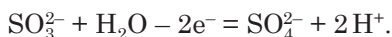
**53.** Запишем схему электрохимической реакции на катоде:



На аноде во многих случаях при электролизе раствора соли неорганической кислородсодержащей кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) обычно окисляются молекулы воды с выделением кислорода:

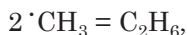
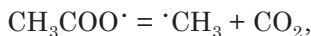
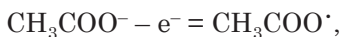


Если в составе аниона находится элемент не в высшей степени окисления, то возможно его окисление, например:



Эти две реакции не соответствуют условиям задачи, поскольку выделяющийся на аноде газ частично поглощается раствором щелочи (кислотные свойства) и частично – бромной водой (свойства восстановителя).

Электролиз ацетатов происходит по схеме:



что соответствует суммарному уравнению для ацетата меди:



При этом образовании 1 моль меди отвечает образование 3 моль газовой смеси, в которой  $2/3$  приходится на диоксид углерода.

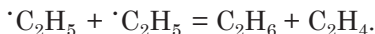
Согласно условию задачи, в ходе электролиза образовалось  $1,28/64 = 0,02$  (моль) меди и  $v = pV/RT = 1,57 \cdot 745 / (0,082 \cdot 293 \cdot 760) = 0,064$  (моль) газов, что не согласуется с количественным соотношением для ацетата меди(II).

В этой газовой смеси содержится  $0,064 \cdot 0,625 = 0,04$  (моль)  $\text{CO}_2$ , что соответствует количеству выделившейся меди, и  $0,064 - 0,04 = 0,024$  (моль) смеси предельных и непредельных углеводородов, о чем свидетельствует частичное поглощение компонентов смеси бромной водой.

Количество непредельного соединения  $0,064 \cdot 0,0625 = 0,004$  (моль). Тогда алканов  $0,024 - 0,004 = 0,02$  (моль), что соответствует как количеству меди, так и количеству  $\text{CO}_2$ .

По плотностям смесей газов определим их среднюю молярную массу:  $2 \cdot 24,2 = 48,4$  (г/моль) для смеси алканов и алкенов,  $2 \cdot 23,4 = 46,8$  (г/моль) для смеси алканов. Единственный газообразный алкан

с  $M > 47$  г/моль – бутан ( $M = 58$  г/моль). Он мог образоваться из двух этильных радикалов, возникающих при электролизе соли пропиононовой кислоты. Вместе с бутаном в смеси алканов может находиться этан, образующийся в ходе реакции



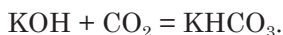
Пусть анодный газ содержит  $x$  моль бутана,  $y$  моль этана, 0,004 моль этилена и 0,04 моль  $\text{CO}_2$ , тогда

$$58x + 30y + 0,04 \cdot 44 = 0,06 \cdot 46,8,$$

$$58x + 30y + 0,004 \cdot 28 = 0,024 \cdot 48,4.$$

Отсюда  $x = 0,016$  и  $y = 0,004$ , то есть количество этана эквивалентно количеству этилена. Итак, исходная соль – пропионат меди(II),  $\text{Cu}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ .

При взаимодействии анодной газовой смеси с  $\text{KMnO}_4$  будут протекать реакции:



Всего поглотится 0,004 моль этилена и 0,0027 моль  $\text{CO}_2$ . В результате объем газа уменьшится на  $100\% \cdot 0,0067/0,064 = 10,5\%$ .

**54.** Масса каждой пробы составляет 15,3 г/3 = 5,1 г.

В третьей пробе вещества разделились, газ X имеет молярную массу  $1,96 \cdot 22,4 = 44$  г/моль. Это могут быть  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . При  $1000^\circ\text{C}$  только  $\text{N}_2\text{O}$  разлагается так, что давление возрастает в 1,5 раза. Он получен термическим разложением А, т. е. А – нитрат аммония:



Поскольку получено  $0,672/22,4 = 0,03$  (моль)  $\text{N}_2\text{O}$ , то количество  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  составляло также 0,03 моль, что соответствует массе 2,4 г. Масса вещества В в навеске была  $5,1 - 2,4 = 2,7$  (г).

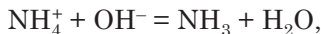
Из 2,7 г вещества Б получено 13,35 г хлорсодержащего вещества. Можно предположить, что это хлорид, а Б – простое вещество. В 13,35 г хлорида содержится  $13,35 - 2,7 = 10,65$  (г) хлора, откуда эквивалент Б = 9. Следовательно, вещество Б – это Al, хлорид –  $\text{AlCl}_3$ . По плотности паров  $M = 9,2 \cdot 29 = 266,8$  (г/моль). Молярная масса  $\text{AlCl}_3$  равна 133,5 г/моль, в парах  $\text{AlCl}_3$  димеризуется.

Таким образом, состав исходной смеси:

$$2,4 \cdot 3 = 7,2 \text{ г (0,09 моль; 47\%)} \text{ NH}_4\text{NO}_3,$$

$$2,7 \cdot 3 = 8,1 \text{ г (0,3 моль, 53\%)} \text{ Al}.$$

В первом опыте навеску (0,1 моль Al, 0,03 моль  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) обрабатывали раствором, содержащим 0,66 моль NaOH. Запишем уравнения реакций.



выделилось 0,03 моль или 0,672 л  $\text{NH}_3$ , израсходовано 0,03 моль NaOH.

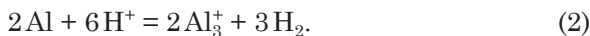
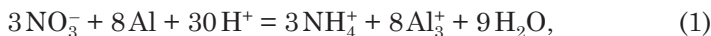


выделилось еще 0,03 моль  $\text{NH}_3$  (0,672 л), израсходовано 0,08 моль Al и 0,05 моль NaOH; осталось  $0,63 - 0,05 - 0,03 = 0,58$  (моль) NaOH и  $0,1 - 0,08 = 0,02$  моль Al.



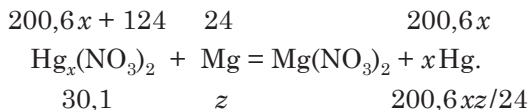
Образовалось 0,03 моль (0,672 л) водорода. Всего выделилось 0,09 моль газов (2,016 л).

Во втором опыте такую же навеску (0,1 моль Al, 0,03 моль  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) обрабатывали раствором, содержащим 0,40 моль HCl.



В реакции (1) израсходовано 0,08 моль Al и 0,3 моль HCl, в реакции (2) – 0,02 моль Al и 0,06 моль HCl (HCl хватает на обе реакции), при этом выделилось 0,3 моль  $\text{H}_2$  (0,672 л).

**55.** По условию задачи, магний взят в избытке. Полагаем, что остатки магния и выделившаяся ртуть содержатся в осадке:

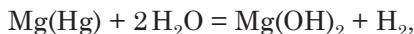


Отсюда  $z = 30,1 \cdot 24 / 200,6x + 124$ . Масса осадка:

$$8,2 - \frac{30,1 \cdot 24}{200,6x + 124} + \frac{30,1 \cdot 200,6x}{200,6x + 124} = 34,7 \text{ (г)}.$$

Получаем  $x = 1,5$ , чего быть не может.

Наверное, что-то не учли? Например, что металлические магний и ртуть образуют амальгаму, которая активно реагирует с водой:



т. е. в осадке – ртуть и гидроксид магния, который реагирует с HCl:



Пересчитывая количественные соотношения, получаем  $x = 1$ .

Искомая соль –  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

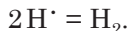
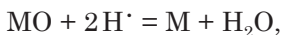
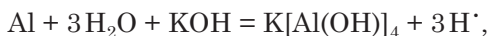
**56.** При взаимодействии алюминия с раствором щелочи выделяется водород:



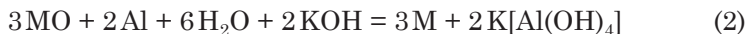
В первом опыте было получено  $v_{11}(\text{H}_2) = 0,672/22,4 = 0,03$  (моль) водорода. Согласно уравнению (1) это количество  $\text{H}_2$  соответствует  $v_{01}(\text{Al}) = 0,02$  моль  $\text{Al}$  массой  $m_{01}(\text{Al}) = 0,54$  г. Однако, в этом случае масса неизвестного оксида  $m_{01}(\text{MO}) = 6,84 - 0,54 = 6,3$  (г), что не согласуется с данными условий задачи.

Во втором опыте аналогичный расчет дает  $v_{21}(\text{H}_2) = 0,168/22,4 = 0,0075$  (моль), что по уравнению (1) соответствует  $v_{02}(\text{Al}) = 0,005$  моль и  $m_{02}(\text{Al}) = 0,135$  (г). При этом оказывается, что  $m_{02}(\text{MO}) = 3,42 - 0,135 = 3,285$  (г) вместо величины 1,88 г, полученной экспериментально.

Для устранения имеющихся противоречий можно предположить, что оксид металла  $\text{MO}$  подвергается частичному восстановлению до металла. Вероятно, восстановление происходит на поверхности смеси атомарным водородом:



Степень этого превращения:



зависит от температуры реакционной смеси.

Пусть в исходной смеси было  $x$  моль  $\text{Al}$  [ $A(\text{Al}) = 27$ ] и  $y$  моль оксида  $\text{MO}$  [ $M(\text{MO}) = A(\text{M}) + 16$ ]. Общая масса смеси в первом опыте:

$$m_{11}(\text{смеси}) = 27x + [A(\text{M}) + 16]y = 6,84 \text{ (г)}.$$

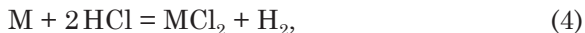
Часть алюминия [ $v_{11}(\text{Al})$ ] вступила в реакцию с оксидом по уравнению (2), при этом восстановилось  $v_{12}(\text{MO}) = 1,5v_{11}(\text{Al})$  моль  $\text{MO}$  и образовалось  $v_{13}(\text{M}) = 1,5v_{11}(\text{Al})$  моль металла.

Масса полученного твердого остатка:

$$m_{13}(\text{остатка}) = A(\text{M}) \cdot 1,5v_{11}(\text{Al}) + [A(\text{M}) + 16][y - 1,5v_{11}(\text{Al})] = 5,28 \text{ (г)}.$$

Остальное количество  $v_{14}(\text{Al}) = x - v_{11}(\text{Al})$  (моль) согласно уравнению (1) выделит  $v_{11}(\text{H}_2) = 1,5[x - v_{11}(\text{Al})] = 0,02$  (моль) водорода.

В соответствии с уравнениями реакций



как  $\nu$  моль оксида MO, так и  $\nu$  моль металла M реагируют с  $2\nu$  моль HCl. В первом опыте на растворение остатка было израсходовано кислоты

$$\nu_{15}(\text{HCl}) = 18,1 \cdot 1,1 \cdot 0,292 / 36,5 = 0,16 \text{ моль},$$

что по уравнениям (3) и (4) соответствует

$$\nu_{16}(\text{M} + \text{MO}) = 0,5\nu_{15}(\text{HCl}) = 0,08 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, при  $y = 0,08$ :

$$m_{11}(\text{смеси}) = 27x + 0,08A(\text{M}) = 5,76 \text{ (г)},$$

$$\nu_{11}(\text{H}_2) = 0,08A(\text{M}) - 24\nu_{11}(\text{Al}) = 4,00 \text{ (г)},$$

откуда  $x = 0,04$  (моль),  $\nu_{11}(\text{Al}) = 0,02$  (моль) и  $A(\text{M}) = 56$  (Fe).

Итак, в исходной смеси было 0,08 моль FeO ( $M = 72$  г/моль) массой  $m_{14}(\text{MO}) = 5,76$  г, что составляет  $\omega_1 = 0,842$  или 84,2% FeO.

В первом опыте  $\nu_{12}(\text{FeO}) = 1,5\nu_{11}(\text{Al}) = 0,03$  (моль) подверглось восстановлению,  $\nu_1 = \nu_{12}(\text{FeO})/y = 0,03/0,08 = 0,375$  или 37,5%.

Во втором опыте при навеске вдвое меньшей массы нерастворившегося остатка получилось в  $5,28/1,88 = 2,8$  раза меньше, чем в первом опыте. Следовательно, восстановилось еще больше FeO и выделилось меньше  $\text{H}_2$ .

На растворение остатка во втором опыте израсходовано  $\nu_{25}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,1 \cdot 1,14 \cdot 0,098 / 98 = 0,04$  (моль) серной кислоты:



Согласно уравнениям (5) и (6)  $y = \nu_{25}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04$  (моль), т. е. количество FeO уменьшилось пропорционально уменьшению навески вдвое.

Для подтверждения значения  $A(\text{M})$  и выяснения степени превращения  $n_2$  следует составить аналогичным образом систему уравнений:

$$27x + 0,04A(\text{M}) = 2,78 \text{ (г)},$$

$$0,04A(\text{M}) - 24\nu_{11}(\text{Al}) = 1,88 \text{ (г)},$$

$$1,5[x - \nu_{11}(\text{Al})] = 0,15 \text{ (моль)},$$

решение которой дает значения  $A(\text{M}) = 56$  (г/моль),  $x = 0,02$  (моль),  $\nu_{11}(\text{Al}) = 0,015$  (моль). Следовательно, в самом деле был взят оксид железа(II) и во втором опыте восстановлению подверглось  $\nu_{22}(\text{FeO}) = 0,0225$  (моль) FeO из 0,04 моль и  $n_2 = 0,0225/0,04 = 0,565$  или 56,5%.

В реальных опытах степень восстановления оказывается меньше (порядка 3–7%); в условиях задачи для наглядности и упрощения расчетов эти величины умышленно увеличены.

## 2.2. Расчет по одному уравнению реакции

### 2.2.1. Простая пропорция с явно заданными количественными параметрами

Прочитав условие задачи, прежде всего следует составить схемы всех химических реакций, о которых идет речь. Затем эти схемы реакций надо превратить в уравнения, определив стехиометрические коэффициенты. После этого можно искать подход к решению задачи.

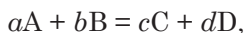
В условии задачи, как правило, требуется найти массы (или количества) известного вещества, получаемого либо расходуемого в результате химических реакций. Вне зависимости от сложности предлагаемой задачи определяемый параметр (масса, количество) будем обозначать как  $x$ , и по мере возможности воздержимся от введения дополнительных или промежуточных неизвестных, вычисление которых не требуется. Необходимо стараться свести решение задачи к составлению одного пропорционального соотношения, даже если в условии описана цепочка превращений.

В общем случае условие задачи, тип которой рассматривается в настоящем параграфе, формулируется следующим образом: «Происходит химическое превращение (или несколько химических превращений) заданных известных веществ. Дана масса (количество) одного из исходных веществ, причем обязательно указывается или подразумевается, что второе вещество находится в избытке. Требуется определить массу (количество) одного из продуктов».

Перечислим последовательность операций, которые необходимо проделать для решения сформулированной подобным образом задачи.

1. Составить уравнения всех упомянутых в условии задачи реакций.
2. Обозначить через неизвестное  $x$  параметр, который подлежит определению.
3. Установить, достаточно ли данных для нахождения неизвестного параметра.
4. Вычислить неизвестное  $x$ , для чего: а) рассчитать молярные массы соединений; б) составить пропорции; в) решить составленные пропорции относительно неизвестного  $x$ ; г) проверить результат на качественное и количественное соответствие условию задачи.

Описанный очевидный алгоритм подходит для решения задачи с простейшим пропорциональным соотношением. Напишем уравнение реакции:





где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – коэффициенты, А и В – известные исходные вещества, С и D – продукты, которые могут быть известны или их требуется определить.

Пусть задано количество вещества А ( $v$  моль), вещество В – в избытке. Требуется найти количество продукта С. Решается такая задача просто:

$$\begin{aligned} &\text{из } a \text{ моль А получается } c \text{ моль С,} \\ &\text{из } v \text{ моль А} \quad \text{—} \quad x \text{ моль С,} \\ &x = vc/a. \end{aligned}$$

Расчет в молях проще расчета в граммах, в чем легко убедиться, решив такую задачу: «Задана масса вещества А ( $m_A$ ), а вещество В взято в избытке. Требуется найти массу продукта реакции С ( $m_C$ ).»

Составим пропорцию ( $M_A$ ,  $M_C$  – молярные массы веществ,  $a$  и  $c$  – их количества):

$$\begin{aligned} &\text{из } a \cdot M_A \text{ (г) А образуется } c \cdot M_C \text{ (г) С,} \\ &\text{из } m_A \text{ (г) А} \quad \text{—} \quad m_C \text{ (г) С,} \\ &m_C = \frac{m_A \cdot c \cdot M_C}{a \cdot M_A} \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Рассмотрим два возможных варианта приведенной задачи.

**Вариант I.** Известен объем  $V_A$  газообразного вещества А, необходимо определить массу  $m_C$  продукта С.

$$\begin{aligned} &\text{Из } a \cdot 22,4 \text{ (л) А получается } c \cdot M_C \text{ (г) С,} \\ &\text{из } V_A \text{ (л) А} \quad \text{—} \quad m_C \text{ (г) С,} \\ &m_C = \frac{V_A \cdot c \cdot M_C}{a \cdot 22,4} \text{ (г)}. \end{aligned}$$

**Вариант II.** Известен объем  $V_A$  газообразного вещества А, необходимо определить объем  $V_C$  газообразного продукта С.

$$\begin{aligned} &\text{Из } a \cdot 22,4 \text{ (л) А получается } c \cdot 22,4 \text{ (л) С,} \\ &\text{из } V_A \text{ (л) А} \quad \text{—} \quad V_C \text{ (л) С,} \\ &V_C = \frac{V_A \cdot c \cdot 22,4}{a \cdot 22,4} \text{ (л)}. \end{aligned}$$

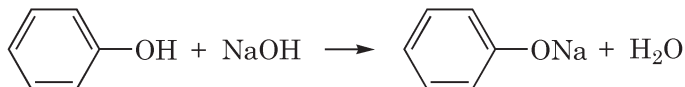
Все приведенные пропорции пригодны также для решения задач, в которых известно количество продукта, а определить нужно коли-

чество исходного реагента. В полученных формулах в качестве неизвестных выступают  $v_A$ ,  $m_A$  или  $V_A$  вместо  $v_C$ ,  $m_C$  и  $V_C$  соответственно.

При решении любой задачи следует также помнить, что везде, где только это возможно, решать задачу нужно в молях. Составителю важно ваше умение решать химическую задачу, а не навыки работы с калькулятором, так что в большинстве задач массы веществ кратны их молярным массам. Решение в молях упрощает расчеты и уберегает от многих арифметических ошибок.

**Пример 1.** Определить массу гидроксида натрия, необходимого для реакции с 9,4 г фенола.

**Решение.** Уравнение реакции:



с 94 г фенола реагирует 40 г NaOH,

с 9,4 г фенола —  $x$  г NaOH,

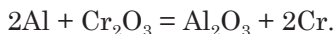
$$x = 9,4 \cdot 40 / 94 = 4 \text{ (г)}.$$

Решение в молях: 9,4 г фенола составляют 0,1 моль. С 1 моль фенола реагирует 1 моль щелочи, а с 0,1 моль фенола, соответственно, 0,1 моль щелочи или  $0,1 \cdot 40 = 4$  (г).

В данном простейшем случае не имеет значения, решать задачу в граммах или молях.

**Пример 2.** Навеску алюминия какой массы (г) нужно ввести в реакцию с 7,6 г оксида хрома(III), чтобы получить чистый хром?

**Решение.** Уравнение реакции алюмотермии:



С 152 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  реагируют  $2 \cdot 27$  г Al,

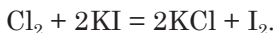
с 7,6 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  —  $x$  г Al,

$$x = 7,6 \cdot 27 \cdot 2 / 152 = 2,7 \text{ (г)}.$$

Решение (в молях): 7,6 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — это 0,05 (7,6/152) моль. На 1 моль  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  требуется 2 моль Al, на 0,05 моль  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,1 моль Al или 2,7 г.

**Пример 3.** 1 л воздуха с примесью хлора пропускали через избыток раствора иодида калия, при этом выделилось 0,127 г иода. Определить объемную долю хлора в газовой смеси.

**Решение.** Кислород не реагирует с KI в данных условиях. Уравнение реакции:



254 г иода выделяется при реакции с 22,4 л  $\text{Cl}_2$ ,

0,127 г иода — при реакции с  $x$  л  $\text{Cl}_2$ ,

$$x = 0,127 \cdot 22,4 / 254 = 0,0112 \text{ (л) или } 1,12\%$$

Решение в молях: 0,127 г  $\text{I}_2$  – это 0,0005 моль. Такое же количество  $\text{Cl}_2$  занимает объем  $0,0005 \cdot 22,4 = 0,0112$  (л). Объемная доля хлора в данном образце воздуха равна 0,0112 или 1,12%.

## Задачи

1. Сколько граммов натрия необходимо добавить к 1 л воды, чтобы образовался раствор гидроксида натрия с массовой долей вещества 1%? Плотность воды принять равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
2. Какова масса осадка, выпадающего при прибавлении раствора, содержащего 16,4 г нитрата кальция, к избытку раствора карбоната натрия?
3. Над раскаленным порошком оксида меди(II) пропустили избыток водорода. Затем образец охладили и взвесили. Во сколько раз изменилась его масса?
4.  $A$  г оксида кальция внесли в  $B$  мл воды, получили прозрачный раствор. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.
5. Смесь водорода и хлора в закрытом сосуде облучали рассеянным светом при постоянной температуре. Через некоторое время содержание хлора уменьшилось на 20% по сравнению с исходным, а объемные доли компонентов смеси в этот момент стали следующими: 60% хлора, 10% водорода и 30% хлороводорода. Каким был количественный состав исходной смеси газов? Как получают хлор, водород, хлороводород?
6. Какой объем воздуха (объемная доля кислорода 21%) необходим для полного сгорания 1 л сероводорода? Какая масса 4%-ного раствора гидроксида натрия потребуется для поглощения продуктов сгорания? Объемы газов измерены при нормальных условиях.

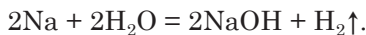
7. Сульфат калия массой 20 г растворили в 150 мл воды и провели электролиз раствора. После электролиза массовая доля сульфата калия составила 15%. Какие объемы водорода и кислорода были получены при температуре 20 °С и давлении 101325 Па?

8. Как изменится давление к моменту наступления равновесия реакции синтеза аммиака, протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре, если начальные концентрации азота и водорода в смеси равны соответственно 2 и 6 моль/л, а равновесие наступает, когда прореагировало 10% азота.

9. Металлический цезий какой массы можно получить из 14,2 г цезиевых квасцов (они по составу подобны калиевым) по приводимому способу: «Н. Бекетов (1894 г.) приготовил цезий из его алюмината накаливанием с порошком магния, и весь цезий получился в металлическом виде... Алюминат цезия был приготовлен через осаждение цезиевых квасцов едким баритом через выпаривание полученного раствора» (Д. И. Менделеев, «Основы химии»)?

## Решения

1. Составим уравнение реакции:



Обозначим искомую массу натрия через  $x$ . Масса 1 л (1000 см<sup>3</sup>) воды равна 1000 г. Из  $x$  г натрия образуется  $2 \cdot (40/23)x$  г гидроксида натрия и  $(2/46)x$  г водорода. В результате масса раствора NaOH равна

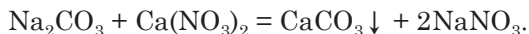
$$x + 1000 - (2/46)x \text{ (г)}.$$

Связывая массы раствора и растворенного вещества, получаем уравнение

$$(x + 1000 - 2x/46) \cdot 0,01 = (80/46)x,$$

откуда  $x = 5,78$  (г).

2. Уравнение реакции, приводящей к образованию осадка:

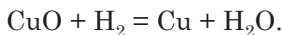


Из 164 г нитрата кальция образуется 100 г осадка,

$$\text{из } 16,4 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г},$$

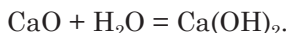
$$x = 16,4 \cdot 100/164 = 10 \text{ (г) осадка карбоната кальция.}$$

3. Составим уравнение реакции:



Из 80 г CuO получается 64 г Cu. Значит, масса образца после пропускания над ним водорода уменьшается в  $80/64 = 1,25$  раза.

4. Составим уравнение реакции:



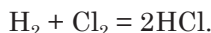
Из 56 г CaO образуются 74 г Ca(OH)<sub>2</sub>,

из A г CaO —  $(74/56)A$  г Ca(OH)<sub>2</sub>.

Таким образом, в растворе будет содержаться 1,32A г Ca(OH)<sub>2</sub>. Так как масса раствора (исходя из уравнения реакции) равна сумме масс исходных веществ и составляет (A + B) г, то, считая вещество полностью растворившимся (нет осадка), получим

$$\omega = \frac{132A}{A + B} (\%).$$

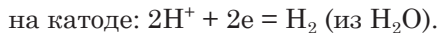
5. Запишем уравнение реакции:



30 объемных частей HCl получаются из 15 объемных частей Cl<sub>2</sub>, следовательно, состав исходной газовой смеси:

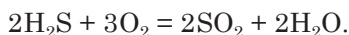
$$60 + 15 = 75 (\%) \text{Cl}_2, \quad 10 + 15 = 25 (\%) \text{H}_2.$$

Хлор и водород можно получить, например, электролизом водного раствора хлорида натрия:



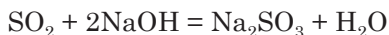
Хлороводород можно получить взаимодействием водорода с хлором.

6. Уравнение происходящей реакции:



Для сгорания 1 л H<sub>2</sub>S требуется 1,5 л O<sub>2</sub> или  $1,5/0,21 = 7,15$  л воздуха. Выделится 1 л SO<sub>2</sub>, или  $1/22,4 = 0,0447$  моль SO<sub>2</sub>.

Для поглощения оксида серы по реакции

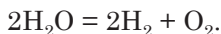


потребуется  $2 \cdot 0,0447 = 0,0894$  моль или  $0,0894 \cdot 40 = 3,58$  (г) NaOH. Таким образом, потребуется  $3,58/0,04 = 89,4$  (г) 4%-ного раствора гидроксида натрия. Для поглощения  $\text{SO}_2$  по реакции



необходимо взять 44,7 г 4%-ного раствора NaOH.

**7.** При электролизе разлагается только вода, соль служит электролитом, т. е. количество сульфата калия в растворе не меняется:



Масса воды в растворе до электролиза  $m(\text{H}_2\text{O}) = 150$  г; после электролиза:  $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{K}_2\text{SO}_4) = (20/0,15) - 20 = 113,3$  (г). Масса воды, разложившейся при электролизе:

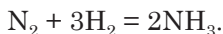
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 150 - 113,3 = 36,7 \text{ г, т. е. } \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2,04 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}_2) = 2,04 \text{ моль, } \nu(\text{O}_2) = 1,02 \text{ моль.}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2)RT}{P} = \frac{2,04 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{101325} = 0,049 \text{ (м}^3\text{)} = 49 \text{ л.}$$

$$V(\text{O}_2) = 0,5 V(\text{H}_2) = 0,0245 \text{ (м}^3\text{)} = 24,5 \text{ л.}$$

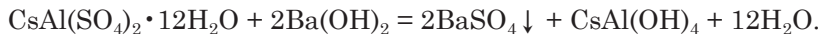
**8.** Составим уравнение реакции:



К моменту наступления равновесия прореагировало 10%  $\text{N}_2$ , или для 1 л смеси:  $2 \cdot 0,1 = 0,2$  моль  $\text{N}_2$  и 0,6 моль  $\text{H}_2$ , всего 0,8 моль газов. По уравнению реакции 4 объема газа до реакции образуют 2 объема после реакции, или 0,4 моль.

Таким образом, в смеси осталось:  $2 + 6 - 0,4 = 7,6$  (моль/л) газов. Давление уменьшится в  $7,6/8,0 = 0,95$  раза.

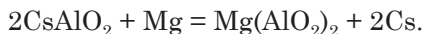
**9.** Гидроксид бария (едкий барит) позволяет легко превратить цезиевые квасцы в гидроксоалюминат:



При выпаривании раствора:



Реакция с магнием приводит к образованию летучего продукта – металлического цезия, и равновесие смещается вправо:



Всего из  $14,2/568 = 0,025$  (моль) цезиевых квасцов образуется  $0,025$  моль или  $0,025 \cdot 133 = 3,33$  (г) металлического цезия.

### 2.2.2. Избыток (недостаток) одного из реагентов

Во всех предыдущих задачах либо одно из веществ (А или В), реагирующих по уравнению  $aA + bB = cC + dD$ , было задано в избытке, либо вещества, по условию задачи, были взяты в эквивалентных количествах. А как быть, если одновременно даны массы веществ А и В, и неизвестно, по какому из реагентов вести расчет? Очевидно, по тому веществу, которое израсходуется полностью, т. е. находится в недостатке; второе прореагирует лишь частично.

Условие задачи можно сформулировать следующим образом: «Смешали вещество А массой  $m_A$  с веществом В массой  $m_B$ ; произошла реакция, образовались вещества С и D. Требуется найти массу  $m_C$  вещества С».

Рассмотрим решение задачи в общем виде. Количество вещества А  $\nu_A = m_A/M_A$  (моль), а количество вещества В  $\nu_B = m_B/M_B$  (моль). Согласно уравнению реакции,  $a$  моль А реагирует с  $b$  моль В, т. е. если  $\nu_A/\nu_B > a/b$ , то в недостатке реагент В, а если  $\nu_A/\nu_B < a/b$ , то в недостатке вещество А.

## Задачи

---

1. Через последовательно соединенные электролизеры с инертными электродами пропускали электрический ток. Первый электролизер содержал раствор хлорида бария, второй – раствор сульфата калия с одинаковыми количествами веществ. Электролиз остановили, когда в первом электролизере прекратилось повышение концентрации гидроксильных ионов, а на аноде этого электролизера выделилось 11,2 л газа. Полученные в результате электролиза растворы смешали. Определите состав и массу выделившегося осадка.

2. К 1 л смеси этана и этилена добавили 1 л водорода, полученную смесь пропустили над никелевым катализатором. После этого объем смеси составил 1,3 л. Установить объемный состав исходной смеси.

3. Газ, образовавшийся при сжигании 3,2 г серы, пропущен через 46,3 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,08). Най-

ти молярную концентрацию образовавшегося раствора (принять, что объем раствора увеличился на 3,7 мл).

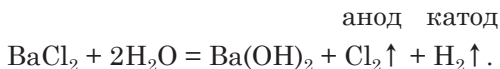
**4.** К 50 г 35,6%-ного раствора галогенида щелочного металла прибавили 10 г раствора нитрата серебра. После выпадения осадка концентрация исходного галогенида уменьшилась в 1,2 раза. Определите формулу галогенида.

**5.** При постепенном добавлении 100 г раствора соляной кислоты (при перемешивании) к 100 г раствора карбоната натрия образуется 198,9 г раствора продуктов реакции. Если смешивать эти же растворы в обратном порядке, масса полученного раствора составит 197,8 г. Объясните происходящие процессы и определите концентрации исходных растворов.

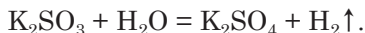
**6.** К 1000 мл раствора сульфата серебра прибавили 1000 мл раствора иодида бария, при этом выпало 21,09 г осадка. К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавили 120 мл раствора нитрата свинца с концентрацией 0,1 моль/л и при этом получили 4,61 г осадка. Определите концентрации (в моль/л) взятых растворов солей серебра и бария.

## Решения

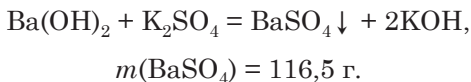
**1.** Из условия следует, что реакция в первом электролизере прошла полностью:



Выделение 11,2 л  $\text{Cl}_2$  (0,5 моль) на аноде означает образование 0,5 моль  $\text{Ba(OH)}_2$  в растворе после электролиза. Количество электричества, прошедшее через второй электролизер, такое же, из чего следует, что там прошла реакция с образованием 0,5 моль  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :

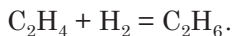


При электролизе  $\text{K}_2\text{SO}_3$  кислород не выделяется, пока сульфит не окислится. При смешении растворов выпадает осадок сульфата бария:



**2.** Поскольку на гидрирование 1 объема этилена требуется 1 объем водорода, можно сделать вывод, что этилен прореагировал полностью:



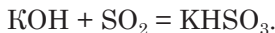


Пусть в смеси было  $x$  л этилена, тогда этана было  $(1 - x)$  л. Прореагировало  $x$  л  $\text{H}_2$  (по уравнению реакции), осталось  $(1 - x)$  л  $\text{H}_2$ .

В реакции гидрирования образовалось  $x$  л  $\text{C}_2\text{H}_6$ , прореагировало 0,7 л водорода (разница объемов до и после реакции), следовательно, всего в результирующей смеси содержится 1 л этана и 0,3 л водорода. Таким образом, исходная смесь состояла из  $x = 0,7$  л (70%) этилена и 0,3 л (30%) этана.

**3.** Определим массу раствора KOH:  $46,3 \text{ мл} \cdot 1,08 \text{ г/мл} = 50 \text{ г}$ . Масса KOH в  $50 \cdot 11,2/100 = 5,6$  (г), что составляет 0,1 моль.

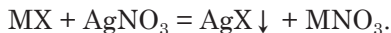
Сожгли 3,2 г, или 0,1 моль серы:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ . При поглощении  $\text{SO}_2$  в растворе протекает реакция:



Полученный раствор объемом  $46,3 + 3,7 = 50$  мл содержит 0,1 моль  $\text{KHSO}_3$ , т. е. концентрация равна  $0,1 \text{ моль}/0,05 \text{ л} = 2 \text{ моль/л}$ .

**4.** Пусть  $A_M$  и  $A_X$  – атомные массы металла и галогена в исходном галогениде MX.

В исходном растворе было  $36,5 \cdot 50/100 = 17,8$  (г) галогенида, при добавлении  $\text{AgNO}_3$  протекает реакция



Пусть  $\omega$  – доля прореагировавшей соли, тогда масса выпавшего осадка  $\text{AgX}$

$$\frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

В растворе осталось  $17,8(1 - \omega)$  г исходного галогенида MX. Масса раствора:

$$50 + 10 - \frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

Отсюда содержание MX в растворе после добавления  $\text{AgNO}_3$ :

$$\frac{[17,8(1 - \omega)]}{60 - 17,8\omega(108 + A_X)/(A_M + A_X)} = 35,6/1,2.$$

Решая и преобразовывая уравнение, получаем  $A_M + 0,7A_X = 32$ , где  $A_M$  и  $A_X$  определяется с помощью периодической системы элементов: X – не фтор, так как  $\text{AgF}$  в осадок не выпадает; бром и иод не подходят

(для них  $A_M < 0$ ). Значит, X – хлор ( $A_X = 35,5$ ). Тогда  $A_M = 7$ , т. е. M – литий. Исходная соль – хлорид лития LiCl.

5. Уменьшение массы раствора происходит за счет выделения углекислого газа. В первом случае его выделилось 1,1 г, во втором – 2,2 г. Количество выделившегося углекислого газа определяется веществом, которое прореагировало полностью.

Соляная кислота с карбонатом натрия реагирует в две стадии:



далее избыток соляной кислоты реагирует с гидрокарбонатом натрия:



Для первого случая соотношение  $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 2$ , в противном случае в реакцию с соляной кислотой вступил бы весь получившийся на первой стадии гидрокарбонат, а углекислого газа бы выделилось не меньше, чем во втором случае. Это соотношение является условием недостатка соляной кислоты в реакции (1).

Во втором случае соляная кислота прореагировала полностью. По схеме  $2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2$  определим общее количество соляной кислоты, прореагировавшей во втором случае:

73 г HCl образуют 44 г CO<sub>2</sub>,

$x$  г HCl — 2,2 г CO<sub>2</sub>,

$$x = 73 \cdot 2,2/44 = 3,65 \text{ (г)}.$$

Определим количество HCl, прореагировавшей на второй стадии:

36,5 г HCl образуют 44 г CO<sub>2</sub>,

$y$  г HCl — 1,1 г CO<sub>2</sub>,

$$y = 36,5 \cdot 1,1/44 = 0,91 \text{ (г)}.$$

Таким образом, на первой стадии израсходовано  $3,65 - 0,91 = 2,74$  (г) HCl.

Определим количество карбоната натрия по реакции (1):

36,5 г HCl реагируют с 106 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

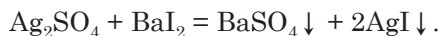
2,74 г HCl —  $z$  г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

$$z = 2,74 \cdot 106/36,5 = 7,95 \text{ (г)}.$$

Итак, были взяты 3,65%-ный раствор HCl и 7,95%-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

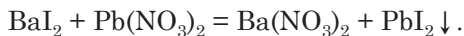
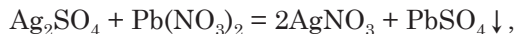
**6.** Самое сложное в этой задаче – определить, какой осадок выпал при добавлении соли свинца, т. е. какой из исходных реагентов был в избытке.

При взаимодействии сульфата серебра и иодида бария одновременно образуются два осадка:



При этом из 1 моль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и 1 моль  $\text{BaI}_2$  образуется 703 г смеси осадков. По условию задачи выпало 21,09 г смеси нерастворимых солей, что соответствует  $21,09/703 = 0,03$  моль прореагировавших  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaI}_2$ .

Одна из солей была взята в избытке, и, в зависимости от того, какая именно, могли происходить следующие реакции с нитратом свинца:



В растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  содержалось  $0,12 \cdot 0,1 = 0,012$  (моль) соли. Если бы нитрат свинца полностью вступил в реакцию с оставшимся в растворе сульфатом серебра, то могло бы выпасть  $0,012 \cdot 303 = 3,63$  (г) осадка  $\text{PbSO}_4$ , что меньше указанной в условии задачи массы выпавшей соли. Следовательно, в избытке не мог быть сульфат серебра.

А вот если в растворе оставался иодид бария, то при его реакции с нитратом свинца максимально могло бы выпасть  $0,012 \cdot 461 = 5,53$  (г)  $\text{PbI}_2$ . По условию задачи, масса осадка во втором случае составила 4,61 г, что соответствует образованию  $4,61/461 = 0,01$  моль  $\text{PbI}_2$ , при этом нитрат свинца оказывается в избытке.

Таким образом, исходный раствор содержал 0,03 моль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $0,03 + 0,01 = 0,04$  моль  $\text{BaI}_2$ . Концентрация раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,03/1 = 0,03$  моль/л, а концентрация раствора  $\text{BaI}_2 - 0,04$  моль/л.

### 2.2.3. Неявно заданные количественные параметры

Рассмотрим случай, когда исходные данные задаются в неявном виде, т. е. перед использованием этих данных для решения задачи и подстановки их в основную пропорцию необходимо провести дополнительные преобразования.

Вспомним еще раз формулировку задачи, которая представлена в начале раздела 2.

*При реакции вещества А с избытком вещества В образуются вещества С и D. Относительные молекулярные массы даны. Требуется определить массу вещества С, если известно, что А находилось в виде:*

*а)  $m_1$  г раствора (или смеси) с массовой долей компонента  $\omega(A)\%$ .*

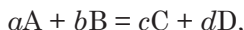
Предварительно преобразуем массу вещества А к явно заданному виду:

в 100 г раствора А содержится  $\omega(A)$  г,

в  $m_1$  г раствора А —  $m(A)$  г,

$$m(A) = \omega m_1 / 100.$$

Запишем уравнение реакции:



далее (см. 2.1.) имеем:

$$m(C) = \frac{m(A) \cdot cM(C)}{aM(A)} = \frac{m_1 \omega(C) M(C)}{100 \cdot aM(A)}.$$

б)  $V_1$  (л) газа, измеренного при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ .

Приведем объем  $V(A)$  вещества А к явно заданному виду (н. у.):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V(A)}{T_0},$$

где  $p_0$  и  $T_0$  — давление и температура при н. у. Отсюда

$$V(A) = \frac{p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1}.$$

Составим пропорцию:

из  $a \cdot 22,4$  л А образуется  $cM(C)$  г вещества С,

из  $V(A)$  л А —  $m(C)$  г вещества С,

$$m(C) = \frac{cM(C) V(A)}{a \cdot 22,4} = \frac{cM(C) p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1 a \cdot 22,4}.$$

**Пример 1.** В запаянной колбе объемом 1 л, содержащей воздух (давление 1000 Па при 0°C, несколько суток прокаливали при 900°C 10 г медных опилок. Какое давление будет в колбе после охлаждения до 0°C? Что можно сказать о составе газовой и твердой фаз, содержащихся в колбе? Объемом твердых веществ пренебречь. Как изменится решение, если вместо меди взять 10 г магния?

**Решение.** Определяем исходные количества вещества газов и металлов:

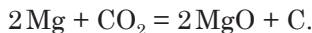
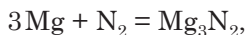
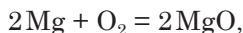
$$p(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} \cdot 0,21 = \frac{1 \cdot 100}{8,31 \cdot 1000 \cdot 273} \cdot 0,21 = 9,25 \times 10^{-5} \text{ (моль) O}_2.$$

$$v(\text{Cu}) = 10/64 = 0,156 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{Mg}) = 10/24 = 0,417 \text{ (моль)}.$$

Все металлы взяты в избытке.

Реакции, происходящие при прокаливании:



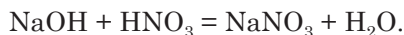
Состав воздуха в процентах по объему:  $\text{N}_2$  – 78%;  $\text{O}_2$  – 21%;  $\text{CO}_2$  – 0,03%; благородные газы ~0,93%.

При прокаливании меди состав содержимого колбы: газы –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , благородные газы; твердые вещества – оксид меди(II) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Давление в колбе ~790 Па.

При прокаливании магния: благородные газы, оксид магния  $\text{MgO}$ , нитрид магния  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , сажа (углерод). Давление в колбе 9,3 Па.

**Пример 2.** К раствору, содержащему 20 г гидроксида натрия, прибавили 70 г 30%-ного раствора азотной кислоты. Какой цвет будет иметь лакмус в полученном растворе?

**Решение.**



1 моль    1 моль

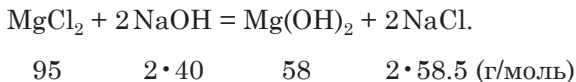
20 г  $\text{NaOH}$  составляют 0,5 моль; 70 г 30%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  содержат  $70 \cdot 0,3 = 21$  (г) кислоты, что составляет 0,33 моль. Таким образом, гидроксид натрия содержится в избытке ( $0,5 > 0,33$ ).

Полученный раствор будет иметь щелочную реакцию, лакмус окрасится в синий цвет.

**Пример 3.** К  $a$  граммам  $c\%$ -ного раствора хлорида магния прибавлено эквивалентное (т.е. строго необходимое для проведения реакции, без избытка) количество  $n\%$ -ного раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок отфильтрован и промыт  $b$  мл воды. Определить мас-

совую долю хлорида натрия в растворе, полученном смешиванием фильтрата и промывной воды.

**Решение.** Уравнение реакции:



Определим массу образовавшегося осадка:

$$\begin{aligned} 95 \text{ г MgCl}_2 & \text{ дают } 58 \text{ г Mg(OH)}_2, \\ 0,01c \cdot a \text{ (г) MgCl}_2 & \text{ — } x \text{ г Mg(OH)}_2, \\ x & = 58 \cdot 0,01ca / 95 = 0,061ca \text{ (г) Mg(OH)}_2. \end{aligned}$$

Массу образовавшегося NaCl находим аналогично:

$$\begin{aligned} 95 \text{ г} & \text{ — } 258,5 \text{ г}, \\ 0,01ca & \text{ — } y \text{ г}. \end{aligned}$$

Получим  $0,0123ca$  (г) NaCl.

Определим массу раствора гидроксида натрия, взятого для реакции:

$$\begin{aligned} \text{на } 95 \text{ г MgCl}_2 & \text{ требуется } 80 \text{ г NaOH}, \\ \text{на } 0,01ca \text{ (г)} & \text{ — } z \text{ г NaOH}, \\ z & = \frac{0,01ca \cdot 80}{95} = 0,0084ca \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Масса взятого  $n\%$ -ного раствора NaOH составляет

$$\begin{aligned} 0,0084ca \text{ (г)} & \text{ — } n\%, \\ q \text{ г} & \text{ — } 100\%, \\ q & = 0,84ca/n \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Тогда масса всего раствора после реакции и промывки составит

$$a + 0,84ca/n + b - 0,061ca \text{ (г)}.$$

Массовая доля NaCl в растворе составит (%)

$$\frac{0,0123ca}{a + b + 0,84ca/n - 0,061ca} \cdot 100.$$

**Пример 4.** Жженые квасцы  $KAl(SO_4)_2$  массой  $a$  г растворили в  $b$  мл воды. С каким объемом  $c\%$ -ного раствора хлорида бария (плотность  $\rho$ ) может прореагировать  $m$  г раствора квасцов?

**Решение.**

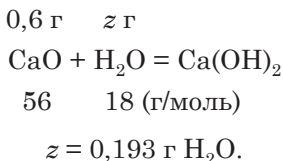
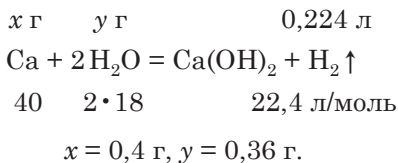


В  $m$  г раствора квасцов содержится  $ma/(a + b)$  г или  $(m/258) \times a/(a + b)$  моль квасцов. С таким количеством квасцов может прореагировать  $(m/258) \cdot a/(a + b)$  молей или  $(m/258) \cdot a/(a + b) \cdot 208$  г хлорида бария, которые содержатся в  $(m/258) \cdot a/(a + b) \cdot 208 \cdot 100/c = 161ma/[(a + b)c]$  г или  $b \cdot 161ma/[(a + b)c\rho]$  мл  $c\%$ -ного раствора.

- *Вариант косвенного задания массы: масса одного из компонентов определяется в виде разности между массой смеси двух веществ и массой второго компонента.*

**Пример 5.** Имеется 5 г смеси кальция и оксида кальция. Какова масса оксида кальция в смеси, если при реакции 1 г смеси с водой выделилось 224 мл водорода (н.у.)? Какова масса воды, прореагировавшей с 1 г смеси?

**Решение.** Пусть в 1 г смеси было  $x$  г Ca и  $(1 - x)$  г CaO.

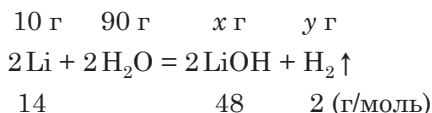


Следовательно, в 5 г смеси содержится 2 г Ca и 3 г CaO; с 1 г смеси прореагировало  $0,36 + 0,193 = 0,553$  (г) воды.

**Пример 6.** Какой станет массовая доля вещества в растворе, если к 100 г раствора гидроксида лития с массовой долей 10% добавить 10 г металлического лития? Ответ подтвердите расчетами и уравнениями реакций.

- *Общее указание ко всем задачам на определение свойств смеси компонентов: очевидно, что массу смеси нужно определять сложением масс всех компонентов независимо от происходящих реакций, вычитая массу выделившегося газа или отфильтрованного осадка, если таковые образуются в результате реакции.*

**Решение.** Уравнение реакции:

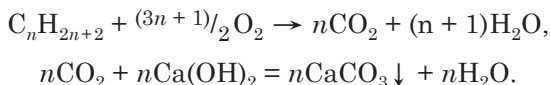


В 100 г раствора содержится 10 г LiOH и 90 г воды; при прибавлении 10 г лития выделится в виде газа  $y = 2 \cdot 10/14 = 1,43$  (г) водорода. Масса раствора составит  $110 - 1,43 = 108,57$  (г). В этом растворе  $10 + x = 10 + 48 \cdot 10/14 = 44,30$  (г) LiOH.

Таким образом, массовая доля LiOH в растворе составит  $44,30/108,57 = 0,4080$  или 40,80 (%).

**Пример 7.** Газообразный предельный нециклический углеводород объемом 224 мл (н.у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л 0,148%-ной известковой воды (плотность 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

**Решение.** Уравнения происходящих реакций:

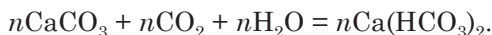


Раствор известковой воды содержал  $0,148 \cdot 1000/100 = 1,48$  (г) или  $1,48/74 = 0,02$  моль  $\text{Ca(OH)}_2$ . Осадок – 1,0 г  $\text{CaCO}_3$  – составляет  $1,0/100 = 0,01$  (моль)  $\text{CaCO}_3$ .

Существуют два варианта решения задачи, причем второй совсем не очевиден:

*Вариант 1.*  $\text{Ca(OH)}_2$  – в избытке. Тогда на осаждение  $\text{CaCO}_3$  потребовалось 0,01 моль  $\text{CO}_2$ , т.е.  $v(\text{CO}_2) = 0,01$  моль, а  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  также взято  $0,224/22,4 = 0,01$  моль. Следовательно,  $n = 1$ , искомый углеводород – метан,  $\text{CH}_4$ .

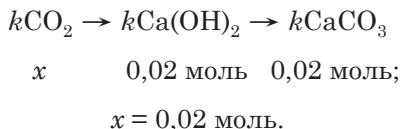
*Вариант 2.*  $\text{Ca(OH)}_2$  – в недостатке. Тогда осадок массой 0,1 г является результатом двух реакций – осаждения и частичного растворения по уравнению:



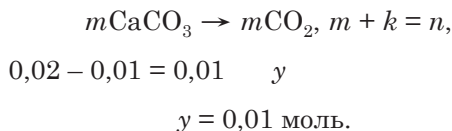


При осаждении получается 0,02 моль  $\text{CaCO}_3$ , остается 0,01 моль  $\text{CaCO}_3$ , т.е. 0,01 моль  $\text{CaCO}_3$  вступил в последнюю реакцию. Рассчитаем количество  $\text{CO}_2$ .

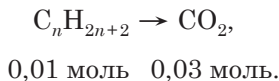
а) Для осаждения:



б) Для растворения:



Всего углекислого газа 0,03 моль,



Следовательно,  $n = 3$ , т.е. углеводород – пропан,  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

## Задачи

---

1. Кислород какой минимальной массы (г) необходим для полного в нем сгорания 32 г серы? Выберите правильный ответ: а) 16; б) 22; в) 28; г) 32.

2. В качестве азотных удобрений можно применять нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и карбамид  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . 1 кг карбамида стоит  $a$  рублей, а 1 кг нитрата аммония –  $b$  рублей, причем  $a > b$ . Считая, что растения усваивают азот полностью, определите, при каком соотношении  $a : b$  применение нитрата аммония станет более выгодным.

3. Оксид меди(II) массой 8 г обработали 20 мл 4,9%-ного раствора серной кислоты (плотность  $1,03 \text{ г/см}^3$ ). Полученный раствор отфильтровали, фильтрат упарили при  $100^\circ\text{C}$ . Какое вещество было получено? Какова его масса?

4. Какой объем (л) оксида углерода(IV), измеренный при н.у., выделится при взаимодействии 1,8 г гидрокарбоната калия с 65 г 10%-ной серной кислоты?

5. Смесь аммиака и кислорода объемом 28 л прореагировала в присутствии катализатора. После реакции осталось 6 л кислорода. Определите состав исходной смеси. Измерения проводились при одинаковых условиях.

6. Определите массовую долю (в процентах) вещества в растворе, полученном при сливании  $m_1$  (г) раствора гидроксида бария с массовой долей  $C_1$  (%) и  $m_2$  (г) раствора серной кислоты с массовой долей  $C_2$  (%).

7. Гексен-1 массой 8,4 г смешали со 120 г 10%-ного раствора брома в тетрахлориде углерода. Определите количественный состав полученного раствора.

8. В литровую склянку, содержащую 100 мл 10%-ной соляной кислоты, при 21 °С было помещено 3,25 г цинка, после чего склянка была тотчас закупорена. Какое давление установится в склянке после окончания реакции, если температура не меняется (плотность кислоты принять равной 1 г/см<sup>3</sup>, начальное давление  $p_0 = 1$  атм, а изменением объема жидкости и твердого вещества можно пренебречь).

9. Ток силой 625 мА в течение 10 мин пропускали через разбавленный раствор серной кислоты. Объем собранного на катоде газа составил 46,5 мл (при температуре 21 °С и давлении 743 мм рт. ст.). На основании этих данных определите заряд электрона.

10. Органическое вещество А обладает следующими свойствами. Сгорание 2,324 г А дает 7,73 л смеси двух газов ( $T = 100$  °С,  $P = 1$  атм), охлаждение которой до 23,5 °С ( $P = 1$  атм.) приводит к уменьшению объема в 1,74 раза. Вещество А реагирует с  $\text{KMnO}_4$ , давая единственный органический продукт Б, но не обесцвечивает раствора брома в  $\text{CCl}_4$ . Если к полученному соединению Б добавить избыток гидроксил-амина ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), то образуется хорошо выделяемое вещество В, причем из 2,324 г А можно получить не более 2,758 г В.

- 1) Определите А и нарисуйте его структурную формулу.
- 2) Поясните результаты описанных химических экспериментов.
- 3) Запишите уравнения описанных реакций.

## Решения

---

1. Уравнение реакции:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ . Ответ: г) 32 г.

Однако возникает закономерный вопрос: а что, собственно, имеется в виду под «полным сгоранием»? Если следовать школьному учебнику, то ответ верен. Но, поскольку условия реакции не указаны, то при полном сгорании, например, в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$  или в озоне образуется  $\text{SO}_3$ .

2. Применение нитрата аммония будет экономически оправданным, когда часть стоимости, приходящейся на содержащийся в нем 1 кг азота, меньше стоимости 1 кг азота из  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

Стоимость 1 кг азота из нитрата аммония равна

$$b \cdot \frac{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2A(\text{N})} = \frac{80}{28} \cdot b.$$

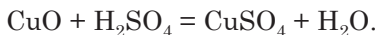
Стоимость 1 кг азота, содержащегося в карбамиде, равна

$$a \cdot \frac{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})}{2A(\text{N})} = \frac{60}{28} \cdot a.$$

Применение нитрата аммония становится более выгодным при соотношении

$$\frac{20}{7} \cdot b < \frac{15}{7} \cdot a \text{ или } a : b > 4 : 3.$$

3. Уравнение реакции:



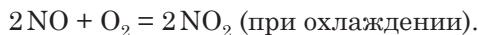
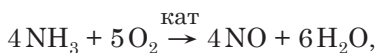
8 г CuO составляют  $8/80 = 0,1$  моль,  $20 \cdot 1,03 \cdot 4,9/100 = 1,01$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляют 0,0103 моль. Таким образом, серная кислота в недостатке. Было получено 0,0103 моль  $\text{CuSO}_4$ . При упаривании образовался медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) массой  $0,0103 \cdot (160 + 90) = 2,575$  (г).

4. Одно из возможных уравнений реакции:

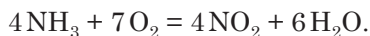


1,8 г  $\text{KHCO}_3$  составляют  $1,8/100 = 0,018$  моль, 65 г 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержат 6,5 г кислоты, что составляет 0,066 моль. Таким образом, гидрокарбонат калия находится в недостатке, значит, в реакции действительно образуется кислая соль. Из 0,018 моль  $\text{KHCO}_3$  получится 0,018 моль  $\text{CO}_2$ , что при н.у. соответствует  $22,4 \cdot 0,018 = 0,4$  (л).

5. Уравнение реакции:



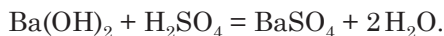
Суммарное уравнение реакции:



Осталось 6 л кислорода, значит в реакцию вступило  $28 - 6 = 22$  (л) смеси, причем объемы прореагировавших  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$  относятся как 4:7. Таким образом, в реакцию вступило 8 л  $\text{NH}_3$  и 14 л  $\text{O}_2$ .

Исходная смесь содержала 8 л аммиака и 20 л кислорода.

**6. Уравнение реакции:**



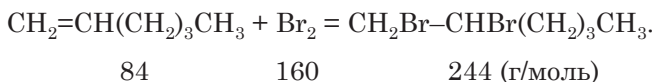
В  $m_1$  г раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  находится  $m_1 C_1 / 100$  г или  $m_1 C_1 / 17100$  моль основания. В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  находится  $m_2 C_2 / 100$  г или  $m_2 C_2 / 9800$  моль кислоты. Если  $m_1 C_1 / 17100 < m_2 C_2 / 9800$ , то в растворе останется серная кислота:

$$\begin{aligned} \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)(m_2 C_2 / 9800 - m_1 C_1 / 17100) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} &= \\ &= \frac{m_2 C_2 - (98/171) m_1 C_1}{m_1 + m_2 - 233 m_1 C_1 / 17100} (\%) \text{H}_2\text{SO}_4. \end{aligned}$$

Если  $m_1 C_1 / 17100 > m_2 C_2 / 9800$ , то в растворе останется  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :

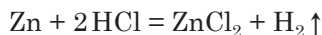
$$\begin{aligned} \frac{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)(m_1 C_1 / 17100 - m_2 C_2 / 9800) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} &= \\ &= \frac{m_1 C_1 - (171/98) m_2 C_2}{m_1 + m_2 - 233 m_2 C_2 / 9800} (\%) \text{Ba}(\text{OH})_2. \end{aligned}$$

**7. Уравнение реакции:**



8,4 г гексена-1 составляют 0,1 моль; 120 г 10%-ного раствора  $\text{Br}_2$  содержат  $120 \cdot 0,1 = 12$  (г)  $\text{Br}_2$ , или 0,075 моль. Таким образом, гексен-1 содержится в избытке. Было получено 0,075 моль продукта присоединения. Масса полученного 1,2-дибромгексана составляет:  $244 \cdot 0,075 = 18,3$  г.

**8. Уравнение реакции:**



на 65 г  $\text{Zn}$  требуется  $2 \cdot 36,5$  г кислоты,

на 3,25 г  $\text{Zn}$  —  $x$  г кислоты,

$$x = 3,65 \text{ г HCl}.$$

Раствор содержит  $100 \cdot 10/100 = 10$  (г) HCl, т.е. кислота в избытке. 3,25 г Zn составляют 0,05 моль. Таким образом, выделится 0,05 моль  $H_2$ , или 1,12 л. Объем свободного места в склянке – 0,9 л (при 1 атм. давлении воздуха), добавили 1,12 л водорода, получили общее давление в склянке после реакции 2,24 атм.

9. Переведем данные в привычные единицы:

$$T = 273 + 21 = 294 \text{ К}, \quad P = 743 \cdot 133,3 \text{ Па.}$$

Приведем объем водорода к нормальным условиям:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{PVT_0}{P_0 T}.$$

Подставляем цифры из условия:

$$V_0 = \frac{743 \cdot 133,3 \cdot 273 \cdot 46,5 \times 10^{-6}}{760 \cdot 133,3 \cdot 294} = 42,2 \times 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Вспоминая значения числа Авогадро и объема 1 моля газа (в  $\text{м}^3$ ) при н.у., считаем количество молекул в этом объеме водорода:

$$N = \frac{V_0 N_A}{V_M} = \frac{42,2 \times 10^{-6} \cdot 6,02 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^{-3}} = 1,134 \times 10^{21}.$$

Диссоциация кислоты:  $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$ , электролиз:  $2H^+ + e^- = H_2$ .

Из курса физики известно, что при делении количества электричества на количество электронов получается искомый заряд электрона. С учетом того, что молекула  $H_2$  образована двумя атомами:

$$e = \frac{0,625 \cdot 600}{2 \cdot 1,134 \times 10^{21}} = 1,65 \times 10^{-19} \text{ (кл).}$$

10. Поскольку А – органическое вещество, то, вероятно, смесь двух газов при  $100^\circ\text{C}$  состоит из  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вода при охлаждении конденсируется. Составим систему уравнений:

$$7,73 = \frac{nRT}{P} = \frac{[n(CO_2) + n(H_2O)] \cdot 8,31 \cdot 373}{101},$$

$$1,74 = \frac{n_1 RT_1}{n_2 RT_2} = \frac{[n(CO_2) + n(H_2O)] \cdot 373}{n(CO_2) \cdot 297}.$$

Отсюда:  $n(CO_2) = 0,182$  моль,  $n(H_2O) = 0,07$  моль,  $n(CO_2)/n(H_2O) = 26/10$ .

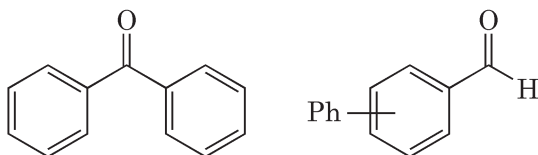
Допустим, что вещество А не содержит кислорода, тогда его брутто-формула  $C_{26}H_{20}$ , количество 0,007 моль.

Очевидно (ключ к решению), что вещество В – оксим. Его количество:

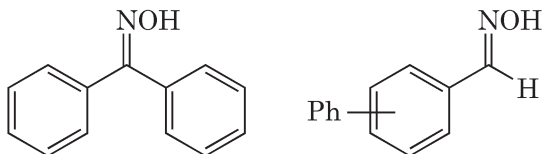
- а) 0,007 моль ( $RR^1C=CH_2$  образует  $RR^1=NOH$ ),  
 б) 0,014 моль ( $RR^1C=CRR^1$  образует  $2RR^1=NOH$ ).

В первом случае  $M(B) = 394$ ,  $M = 62$ , но  $M(NOH) - M(CH_2) = 17$ , т. е. это маловероятно.

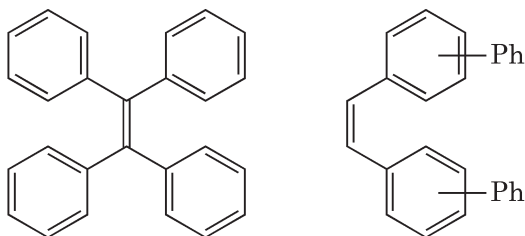
Во втором случае  $M(B) = 197$ ,  $M = 31$ . Это более правдоподобно и соответствует  $M(NOH)$ . Удовлетворяют условию следующие соединения: варианты соединения В:



варианты соединения В:

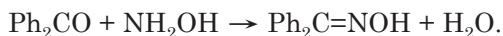
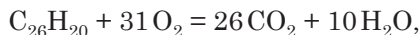


варианты соединения А:



Второе вещество из возможных структур А будет реагировать с бромом, значит, соединение А – тетрафенилэтан, не реагирующий с бромом вследствие стерических затруднений.

Уравнения реакций:



### 2.2.4. Расчеты с использованием разности масс реагентов и продуктов реакции

Если до сих пор у нас пропорция содержала цифры, которые отражали явно заданные величины, то для решения задач, в которых указывается разность масс реагентов и продуктов реакции, приходится вводить пропорцию, содержащую строки с мольными и массовыми соотношениями реагирующих веществ.

Рассмотрим условие задачи в общем виде: «В превращении веществ по реакции  $aA + bB = cC + dD$  известна разность масс, например, веществ А и С:  $m(A)$  и  $m(C) = \Delta m(AC)$ . Требуется определить массу  $m(A)$  вещества А, вступившего в реакцию с веществом В».

Как уже отмечено, пропорция содержит одну строку с мольными соотношениями и другую – с массовыми. При этом одна из указанных в пропорции строк отражает разницу в молярных массах, другая – в массах:

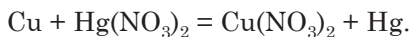
$$\begin{aligned} \text{из } aM(A) \text{ г вещества А получается разность } aM(A) - cm(C); \\ \text{из } m(A) \text{ г вещества А — разность } \Delta m(AC); \end{aligned}$$

отсюда

$$m(A) = \frac{\Delta m(AC) \cdot aM(A)}{aM(A) - cM(C)}.$$

**Пример.** Медную пластинку массой 20 г опустили в раствор нитрата ртути(II). Масса пластинки увеличилась на 2,73 г. После этого пластинку прокалили и она приобрела первоначальный вид. Как изменилась при этом масса пластинки?

**Решение.** Уравнение реакции:



Изменение массы пластинки на 1 моль прореагировавшей меди равно  $200,5 - 63,5 = 137$  (г). Поэтому в реакцию вступило  $2,73/137 = 0,02$  (моль) меди. При прокаливании вся ртуть испарится, а масса пластинки по сравнению с первоначальной уменьшится на  $0,02 \cdot 63,5 = 1,27$  (г).

## Задачи

1. Металлическая пластинка массой 50 г после пребывания в растворе соляной кислоты уменьшилась в массе на 1,68%, при этом выделилось 0,366 л газа. Из какого металла может быть изготовлена пластинка?

- 2.** Две пластинки одинаковой массы изготовлены из одного металла, степень окисления которого в соединениях обычно равна 2. Пластинки опустили в растворы солей меди и серебра одинаковой молярной концентрации; через некоторое время вынули, высушили и взвесили (при этом весь выделенный металл осел на пластинках). Масса первой пластинки увеличилась на 0,8%, второй – на 16%. Из какого металла изготовлены пластинки?
- 3.** При обжиге навески пирита ее масса уменьшилась на 20%. Определите состав (в массовых долях) образовавшейся смеси твердых веществ.
- 4.** Смесь водорода с воздухом объемом 25,2 л (объем приведен к н.у.) взорвали. Оставшийся газ пропустили через трубку, заполненную нагретым оксидом меди(II). При этом масса вещества в трубке уменьшилась на 4,0 г. Определите объемы водорода и воздуха в исходной смеси. Приведите уравнения всех описанных химических реакций.
- 5.** К смеси оксидов азота(II) и (IV) объемом 5,6 л (н.у.) добавили 2 л кислорода, затем газы пропустили через раствор, содержащий 30 г гидроксида калия. Анализ газа (0,5 л при н.у.), прошедшего через раствор, показал, что это кислород. Определите состав исходной газовой смеси в объемных процентах и вычислите массовые доли веществ в растворе (конечная масса раствора 1 кг).
- 6.** При нагревании эквимольной (содержащей равные количества молей) смеси карбонатов двух металлов второй группы Периодической системы масса смеси уменьшилась на 32,3%. Карбонаты каких металлов могли быть взяты для приготовления смеси?
- 7.** В двух растворах находятся эквивалентные количества солей серной и угольной кислот: первой соли 9,20 г, а второй соли 10,36 г. При сливании этих растворов образуется 9,32 г осадка, а после выпаривания фильтрата остается 5,28 г сухого вещества. Какие соли были взяты? (Учтите возможность использования средних, кислых, основных солей).
- 8.** Концентрированный водный раствор хлорида металла подвергли электролизу в электролизере без диафрагмы с инертными электродами. Оказалось, что соотношение между массами образовавшегося осадка и выделившегося газа равно соотношению между числом молей образовавшихся и прореагировавших веществ и составляет 1,65. После завершения электролиза в растворе остается только вода, а в осадке не содержатся оксиды и отсутствует хлор. Установите формулу



хлорида металла. Рассчитайте состав осадка и газа в мольных долях. Вычислите выход металла.

9. Газовую смесь объемом 3,0 л (н.у.), полученную сжиганием избытка водорода в хлоре, пропустили через 100 мл воды. К раствору добавили 4,4 г карбоната кальция, который полностью растворился. Для полной нейтрализации раствора потребовалось добавить еще некоторое количество карбоната кальция. Раствор упарили при 100 °С. Масса сухого остатка индивидуального вещества на 2,35 г отличалась от массы внесенного в раствор карбоната кальция. Вычислите возможное содержание водорода (в % по объему) в исходной газовой смеси.

## Решения

---

1. Уравнение реакции:



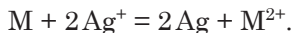
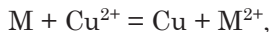
Потеря массы составила  $50 \cdot 0,0168 = 0,84$  (г).

$x$  г металла выделяют  $(n/2) \cdot 22,4$  л  $H_2$ ,

0,84 г — 0,336 л  $H_2$ ,

Если металл одновалентный, т.е.  $n = 1$ , его атомная масса равна 28 (кремний). Но кремний не растворяется в соляной кислоте, и не может быть одновалентным. При  $n = 2$  атомная масса равна 56, т.е. металл — железо. Можно проверить и варианты с  $n = 3, 4$  и т.д. и убедиться в том, что правильный ответ — только железо.

2. *Вариант 1.* Уравнения происходящих реакций:



Обозначим через  $A$  атомную массу металла и составим пропорцию по первому уравнению: если растворилось  $A$  г металла (1 моль), на пластинке осело бы 64 г меди, и разница в массе составила  $(64 - A)$  г; по условию в случае меди молярная разница  $(64 - A)$  г соответствует реальной разнице в 0,8%.

Аналогично, в случае серебра молярная разница в  $(216 - A)$  г соответствует реальной разнице в 16%. Имеем суммарную пропорцию, которая представляет собой правило креста, рассмотренное в предыдущих задачах:

$$(64 - A) \text{ г соответствует } 0,8\%, \\ (216 - A) \text{ — } 16\%,$$

$$0,8 \cdot (216 - A) = 16 \cdot (64 - A), \text{ отсюда } A = 56.$$

*Вариант 2.* Эту задачу можно решить и более строгим математическим способом.

Обозначим массу пластинки через  $m$  (г). Пусть прореагировало  $x$  моль или  $Mx$  г металла. Тогда выделилось  $x$  моль меди и  $2x$  моль серебра или  $64x$  г меди и  $216x$  г серебра. Увеличение массы первой пластинки  $(64x - Ax)$  г, второй —  $(216x - Ax)$  г.

По первому уравнению имеем:

$$m \text{ г (масса всей пластинки) — } 100\%, \\ (64x - Ax) \text{ г (увеличение массы) — } 0,8\%, \\ 0,8m = 100 \cdot (64x - Ax).$$

По второму уравнению:

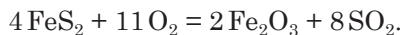
$$m \text{ г — } 100\%, \\ (216x - Ax) \text{ г — } 16\%, \\ 16m = 100(216x - Ax).$$

Разделим уравнение из первой пропорции на уравнение из второй:

$$\frac{0,8m}{16m} = \frac{64x - Ax}{216x - Ax} \text{ или } \frac{0,8}{16} = \frac{64 - A}{216 - A},$$

отсюда  $A = 56$  (железо).

### 3. Уравнение реакции:



Пусть было  $(x + y)$  моль дисульфида железа, из которых  $y$  моль окислилось. Тогда

$$\frac{y(M(\text{FeS}_2)) - 1/2M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{(x + y)M(\text{FeS}_2)} \cdot 100 = 20 (\%),$$

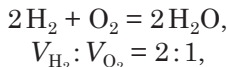
$$80y = 120x.$$

Масса  $x$  моль пирита равна  $120x$ , а масса  $y/2$  моль оксида железа(III) равна  $80y = 120x$ . Состав смеси:  $120x \cdot (120x + 120x) \cdot 100 = 50$  (%) дисульфида железа и 50% оксида железа(III).

4. Оставшийся газ – водород, так как  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Расчет:

$$\begin{aligned}\Delta M &= 16 & - & 22,4 \text{ л,} \\ \Delta m &= 4 & - & x \text{ л,} \\ x &= 5,6 \text{ (л) H}_2.\end{aligned}$$

25,2 (исходный объем) – 5,6 (пошло на реакцию с  $\text{CuO}$ ) = 19,6 (л),



следовательно,  $V_{\text{H}_2} : V_{\text{возд.}} = 2 : 5$  (с учетом азота). Всего 19,6 л, значит,  $V_{\text{H}_2} : V_{\text{возд.}} = 5,6 : 14$ . В исходной смеси было 5,6 + 5,6 = 11,2 (л)  $\text{H}_2$  и 14 л воздуха.

5. В избытке кислорода протекает реакция  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . Объем не меняется (по N), т. е. имеем  $5,6/22,4 = 0,25$  (моль)  $\text{NO}_2$ . По реакции



расходуется также 0,25 моль, или  $56 \cdot 0,25 = 14$  (г)  $\text{KOH}$ . В 1 кг раствора останется  $(30 - 14) \cdot 100/1000 = 1,6\%$   $\text{KOH}$  и  $101 \cdot 0,25 = 25,25$  (г) или 2,525%  $\text{KNO}_3$ .

Суммарная реакция для  $\text{NO}$ :



Израсходовано  $2 - 0,5 = 1,5$  (л)  $\text{O}_2$ . Если  $x$  (л) – объем  $\text{NO}$  в смеси  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , то расход кислорода  $\frac{3}{4}x + \frac{1}{4}(5,6 - x) = 1,5$ , откуда  $x = 0,2$  (л)  $\text{NO}$  или  $(0,2/5,6) \cdot 100 \approx 3,7\%$ . Содержание  $\text{NO}_2$  в смеси – 96,3%.

6. Уравнение реакции разложения карбонатов:



Из первого карбоната:

$$\begin{aligned}(A_1 + 60) &— 44 \text{ (г)}, \\ n(A_1 + 60) &— 44n \text{ (г)}.\end{aligned}$$

Из смеси:

$$\begin{aligned}n(A_1 + 60) + n(A_2 + 60) &— 2 \cdot 44n \text{ г,} \\ 100 &— 32,3 \text{ г CO}_2.\end{aligned}$$

$$[n(A_1 + 60) + n(A_2 + 60)] \cdot 32,3 = 2 \cdot 44 \cdot 100 \cdot n,$$

$$A_1 + A_2 = (8800 - 120 \cdot 32,3)/32,3 = 152.$$

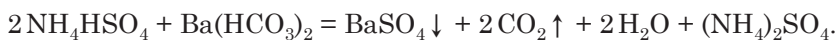
Под такую сумму подходят две пары металлов II группы: Ca и Cd или Zn и Sr. Hg в качестве  $A_2$  не проходит, поскольку при подстановке в последнее уравнение  $MeCO_3 = 261$  получим  $A_1 = 624$ , что невозможно.

7. Сумма масс взятых солей (19,56 г) больше суммы масс осадка и вещества, выделенного из фильтрата (14,60 г), следовательно, реакция сопровождалась выделением  $CO_2$  (образовалось  $19,56 - 14,60 = 4,96$  (г) или 0,08 моль  $H_2CO_3$ ), а в осадок выпал сульфат (9,32 г).

Превращение карбоната ( $\Theta + 30$ ) в сульфат ( $\Theta + 48$ ) (в скобках приведены эквивалентные массы) сопровождается увеличением массы, а масса выпавшей соли меньше массы любой из взятых солей, т.е. исходная соль была не карбонатом, а гидрокарбонатом ( $\Theta + 61$ ), причем 0,08 моль образовавшейся  $H_2CO_3$  соответствует 0,08 г-экв. гидрокарбоната ( $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2$ ) и 0,08 г-экв. образовавшегося сульфата. Отсюда эквивалентная масса сульфата  $9,32/0,08 = 116,5$  и эквивалентная масса катиона  $116,5 - 48 = 68,5$ , что соответствует эквиваленту бария.

Таким образом, в растворе было 0,08 г-экв. (10,76 г)  $Ba(HCO_3)_2$  и 0,08 г-экв. второй соли с эквивалентной массой  $9,20/0,08 = 115$ , образовавшейся после реакции 0,08 г-экв. соли с эквивалентной массой  $5,28/0,08 = 66$ . Указанные величины эквивалентных масс соответствуют эквивалентным массам гидросульфата (18 + 97) и сульфата (18 + 48) аммония.

Следовательно, реакция протекала по следующему уравнению:



8. Суммарное уравнение электролиза:



По условию, соотношение количества молей продуктов к реагентам:

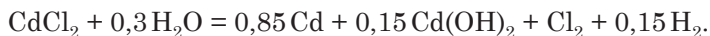
$$1 - y + y + xy/2 + (x/2)/(1 + xy) = 1,65, \text{ откуда } xy = (x - 1,3)/2,3.$$

По условию, соотношение масс осадка и газа:

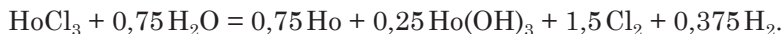
$$\frac{A(1 - y) + y(A + 17x)}{71x/2 + 2xy/2} = \frac{A + 17xy}{35,5x + xy} = 1,65,$$

где  $A$  – относительная атомная масса металла.

Решая систему двух уравнений, получаем  $A = 8,7 + 51,9x$ . При  $x = 2$  получается кадмий, при  $x = 3$  – гольмий. Рассмотрим последовательно эти два решения.



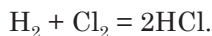
Состав осадка (в мольных долях):  $\chi(\text{Cd}) = 0,85/(0,85 + 0,15) = 0,85$  или 85%,  $\chi(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 15\%$ . Состав газа (в объемных долях):  $\phi(\text{Cl}_2) = 1/(1 + 0,15) = 0,87$  или 87%,  $\phi(\text{H}_2) = 13\%$ . Выход металла 85%.



Состав осадка (в молярных долях)  $\chi(\text{Ho}) = 75\%$ ,  $\chi(\text{Ho}(\text{OH})_3) = 25\%$ . Состав газа (в объемных долях):  $\phi(\text{Cl}_2) = 80\%$ ,  $\phi(\text{H}_2) = 20\%$ . Выход металла 75%.

Второе решение маловероятно, т. к. для такого активного металла, как гольмий (активность приблизительно равна активности магния), выход неправдоподобно велик.

**9.** Исходная газовая смесь состоит из  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ :



При растворении карбоната кальция в растворе  $\text{HCl}$  протекает реакция:



После упаривания раствора и высушивания остатка получается кристаллогидрат хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  где  $n = 2, 4$  или  $6$ .

Установим число молей воды в молекуле кристаллогидрата.

а) Различие в массе  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в расчете на 1 моль составляет

$$(40 + 71 + 18n) - (40 + 60) = 11 + 18n.$$

Если обозначить число моль  $\text{CaCO}_3$ , вступивших в реакцию, как  $x$ , то

$$1 \text{ моль} \text{ — } (11 + 18n) \text{ г,}$$

$$x \text{ моль} \text{ — } 2,35 \text{ г,}$$

$$x = 2,35/(11 + 18n),$$

при этом  $x \geq (4,4/100)$  моль  $\text{CaCO}_3$ . Если  $x = 0,044$  моль, то  $n = 2,36$ .

б) Максимальное количество  $\text{HCl}$  в 3,0 л смеси или в 100 мл раствора может быть 0,134 моль (3,0/22,4). На нейтрализацию этого количества кислоты потребуется 0,067 моль  $\text{CaCO}_3$ . Если  $x = 0,067$  моль, то  $n = 1,34$ . Таким образом,  $1,34 < n < 2,36$ . Следовательно,  $n = 2$ .

Определим содержание водорода в исходной газовой смеси. Если  $n = 2$ , то  $x = 0,05$  моль  $\text{CaCO}_3$ , что соответствует 0,1 моль  $\text{HCl}$ . Следовательно, в состав газовой смеси входило 0,1 моль или 2,24 л  $\text{HCl}$  и 0,76 л водорода, что составляет 25,3%.

## 2.3. Расчеты по нескольким уравнениям химических реакций

### 2.3.1. Сравнение количественных данных нескольких процессов

В научных журналах иногда встречается фраза: «Сообщение химика Иванова о результатах реакции не подтвердилось в проверочных экспериментах». Не следует сразу подозревать в недобросовестности химика Иванова, ведь он воспроизводит свои результаты несчетное количество раз и удивляется, почему у других это не выходит. А дело в том, что химический эксперимент имеет множество нюансов, которые автоматически повторяет его автор и о которых не догадываются остальные. История открытия фтора тому подтверждение (книгу Джуа «История химии» из списка литературы читаем?). Малейшее изменение в условиях – и реакция идет по другому пути, особенно часто это бывает в органической химии.

В предлагаемых в этом параграфе задачах сравниваются качественные и количественные результаты, на первый взгляд, одинаковых реакций, которые вовсе не одинаковы.

Сравнивать результаты нескольких реакций приходится и тогда, когда к одному продукту приходят разными путями, и расчет по каждому в отдельности дает данные необходимые, но не достаточные. Лишь учитывая всё вместе, можно решить задачу.

---

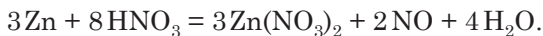
**Пример 1.** В две пробирки положили по одинаковому кусочку цинка, затем прилили некоторое количество 30%-ной азотной кислоты и такое же количество воды. В первую пробирку сначала налили воду, а затем медленно приливали кислоту, во вторую – сначала налили кислоту, а затем медленно приливали воду. Какие вещества образовались? Как доказать различие содержимого пробирок после окончания реакций?

**Решение.** В первой пробирке сначала образуется разбавленная азотная кислота, реагирующая с цинком с образованием нитрата аммония:



По мере добавления кислоты ее концентрация растет, что приводит к протеканию других реакций и образованию других продуктов (например, азота и оксида азота(II)).

Во второй пробирке сначала присутствует довольно концентрированная азотная кислота, реагирующая с цинком с выделением оксида азота(II):



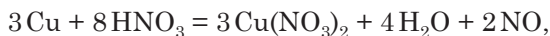
По мере добавления воды концентрация кислоты падает, но не настолько, чтобы шло образование ионов аммония.

Таким образом, ионы аммония присутствуют только в первой пробирке и могут быть обнаружены по выделению аммиака при действии щелочи:



**Пример 2.** Два химика определяли концентрацию раствора азотной кислоты. Один из них отмерил 10,0 мл раствора и добавил его к избытку металлической меди. При этом он получил 746 мл газа, превратившегося при сильном охлаждении в сине-зеленую жидкость. Второй предварительно разбавил 10,0 мл раствора кислоты водой в 10 раз и обработал полученным раствором порошок свинца. При этом он получил 560 мл газа (объемы газов приведены к н.у., выходы количественные). Определите концентрацию азотной кислоты и объясните различия в результатах опыта.

**Решение.** Сине-зеленая жидкость, образующаяся при охлаждении газа, представляет собой  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Таким образом, газ, выделившийся в реакции с медью, — эквимольная смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ :



746 мл газа при н.у. составляют 0,033 моль, или по 0,0167 моль  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . В реакцию вступило:  $0,0167 \cdot 6 = 0,1$  (моль)  $\text{HNO}_3$ . Следовательно, 10 мл раствора  $\text{HNO}_3$  содержат 0,1 моль кислоты, тогда в 1 л раствора содержится 10 моль  $\text{HNO}_3$ .

Во втором опыте используют заведомо разбавленную  $\text{HNO}_3$  и малоактивный металл, и реакция приводит к образованию только оксида азота(II):



560 мл газа составляют 0,025 моль.

8 моль  $\text{HNO}_3$  дают 2 моль  $\text{NO}$ ,

$x$  моль — 0,025 моль  $\text{NO}$ ,

$$x = 0,1 \text{ моль.}$$

Таким образом, 10,0 мл исходного раствора  $\text{HNO}_3$  содержат 0,1 моль кислоты, что соответствует результатам первого эксперимента. Различие в объемах полученных газов объясняется различием в условиях проведения реакций.

**Пример 3.** Небольшая тонкая магниевая пластинка полностью растворяется за 1 мин в большом объеме разбавленного раствора  $\text{HCl}$  с концентрацией  $C_1$ . Такая же пластина полностью растворяется за 2 мин в таком же объеме разбавленного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $C_2$ . За какое время растворится эта пластина, если растворы кислот слить вместе?

**Решение.** Известно, что скорость растворения (гетерогенной реакции) –  $w = KCS$ , где  $K$  – константа скорости реакции,  $C$  – мольная концентрация кислоты и  $S$  – площадь пластины. Поскольку в условии не указано другое, считаем, что  $C$  и  $S$  остаются постоянными в ходе реакции, то есть скорость реакции постоянна.

Тогда время, за которое пластина растворится,  $t = m/KCS$ , ( $m$  – масса пластины). Отсюда получаем для  $\text{HCl}$   $K_1 = m/C_1St_1$  и для  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $K_2 = m/C_2St_2$ . Аналогично для смеси кислот:

$$t = \frac{m}{(K_1 C'_1 + K_2 C'_2) S},$$

где  $C'_1$  и  $C'_2$  – новые концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе.

Поскольку растворы сильно разбавленные, а их объемы одинаковы, то можно с большой точностью считать, что при их сливании концентрация каждой из кислот уменьшается вдвое. Тогда

$$t = \frac{1}{C'_1/C_1 t_1 + C'_2/C_2 t_2} \text{ или } t = \frac{1}{1/2t_1 + 1/2t_2} = 4/3 \text{ мин.}$$

## Задачи

**1.** Какой объем 8%-ного раствора гидроксида натрия (плотностью 1,09 г/см<sup>3</sup>) потребуется для полной нейтрализации 100 мл раствора серной кислоты, если известно, что из 10 мл данного раствора серной кислоты при добавлении избытка хлорида бария можно получить 0,233 г осадка.

**2.** Выходящий из доменной печи газ имеет следующий состав (объемные доли):  $\varphi(\text{CO}_2) = 12,0\%$ ;  $\varphi(\text{CO}) = 28,0\%$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = 3,0\%$ ;  $\varphi(\text{CH}_4) =$



0,6%;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,2\%$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 56,2\%$ . Рассчитайте, сколько потребуется воздуха (в  $\text{м}^3$ ) для полного сжигания  $200 \text{ м}^3$  этого газа (объемы измерены при одной температуре). Считать, что содержание кислорода в воздухе около 20% по объему. Определите количественный состав продуктов сжигания доменного газа в 20%-ном избытке воздуха.

**3.** Для нейтрализации 20 г 2%-ного раствора гидроксида натрия потребовалось 80 г раствора соляной кислоты. При этом выделилось 570 Дж теплоты. Для нейтрализации 25 мл раствора серной кислоты потребовалось 80 мл раствора гидроксида калия, причем выделилось 285 Дж теплоты. Если взять те же 25 мл раствора серной кислоты и 100 мл раствора гидроксида бария, то при их сливании выделяется 504 Дж. Определите:

а) концентрации (моль/л) растворов серной кислоты, гидроксида калия и гидроксида бария;

б) количество теплоты, выделившееся при взаимодействии тех же 25 мл раствора серной кислоты с избытком раствора хлорида бария.

**4.** Для реакции с навеской бинарного водородного соединения некоторого элемента требуется масса воды в 1,625 раза большая, чем для реакции с такой же навеской бинарного кислородного соединения этого элемента. Определить элемент, написать уравнения реакций.

**5.** При нагревании 98 г бертолетовой соли ( $\text{KClO}_3$ ) часть ее разложилась с выделением кислорода, а часть – с образованием хлорида калия и перхлората калия ( $\text{KClO}_4$ ). Определите состав твердого остатка, если выделилось 19,2 г кислорода.

**6.** Два кубика одинакового размера, один из которых изготовлен из алюминия, а другой из магния, растворили в соляной кислоте. Объем газа, выделившегося в первом случае, оказался в два раза больше, чем во втором. Какова плотность магния, если плотность алюминия  $2,7 \text{ г/см}^3$ ?

**7.** Соль одновалентного металла массой 74,4 г нагрели в закрытом сосуде, при этом получилось 26,8 мл бесцветной жидкости с концентрацией вещества 11,2 моль/л. Определите формулу соли, если известно, что она содержит металл, водород, 25,8% серы и 51,61% кислорода.

**8.** При образовании 1 моль воды из простых веществ выделяется 284 кДж теплоты; при образовании 1 моль оксида углерода(IV) – 395 кДж. Старая, 1 моль метана выделяет 893 кДж, а 1 моль ацетилена – 1310 кДж. Рассчитайте тепловой эффект образования 1 моль

ацетилен при термическом разложении метана, учитывая, что тепловой эффект реакции образования простых веществ равен нулю.

**9.** Ток последовательно проходит через ряд электролизеров с водными растворами: а)  $\text{CuSO}_4$ ; б)  $\text{NiSO}_4$ ; в)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; г)  $\text{FeCl}_2$ . Каковы массы металлов, выделившихся на катодах, если известно, что у анода последнего электролизера выделилось 1,4 л хлора (н.у.). Анодные и катодные пространства, а также сами электролизеры разделены диафрагмами.

**10.** На чашках чувствительных весов уравновешены две колбы объемом по 0,2 л, содержащие одинаковое количество раствора соляной кислоты. В одну из колб осторожно поместили пробирку с 5 г гидрокарбоната натрия, в другую – такую же пробирку с 5 г сульфита калия. Края пробирок при этом находились выше уровня раствора в колбах. На горла колб надели легко растягивающиеся резиновые шарики одинаковой массы, и еще раз уравновесили чашки весов. Затем колбы наклонили так, что содержимое пробирок прореагировало с кислотой до полного израсходования одного из компонентов в каждой колбе. Изменится ли равновесие после окончания реакции? Какова должна быть чувствительность весов для такого эксперимента?

**11.** Водный раствор смеси двух хлоридов А и В подвергли электролизу с разделенным катодным и анодным пространством. На катоде и на аноде после окончания электролиза солей выделились газы в объемном соотношении 2:1. Эти газы смешали на свету. В составе полученного продукта была обнаружена соль А в количестве, равном исходному. Определите качественный состав смеси солей А и В и их мольное соотношение, если известно, что раствор, содержащий 5,85 г соли В, при обработке избытком нитрата серебра может дать 14,35 г осадка.

**12.** Образец кристаллогидрата типа  $\text{M}_x\text{A}_y \cdot \text{H}_2\text{O}$  (где М – металл) массой 2,3793 г прореагировал с избытком  $\text{SOCl}_2$ . Образовавшиеся в результате реакции газообразные продукты пропустили через раствор хлорида бария, содержащий хлороводородную кислоту и пероксид водорода. Незначительные количества  $\text{SOCl}_2$ , уносимые из реакционной среды выделяющимися газообразными продуктами, выморозили. Масса осадка, выделившегося из раствора, составила 14,004 г. Было найдено, что массовая доля серы в нем равна 13,74%.

Во втором опыте 1,1896 г исходного вещества растворили в воде, а объем полученного раствора довели до 100 мл. Одна пятая часть этого раствора прореагировала с 10 мл 0,2 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Масса

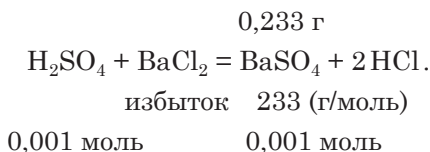
осадка, образовавшегося в результате этого взаимодействия, равна 0,28664 г. Конечная точка титрования определялась кондуктометрическим методом.

Определите формулу кристаллогидрата. Зная, что 1 моль образца кристаллогидрата может содержать максимально 7 моль воды, приведите пример другого возможного гидрата.

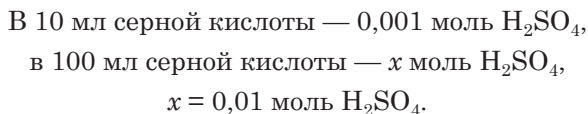
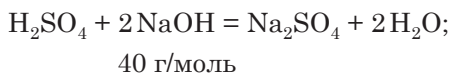
## Решения

---

1. Уравнение реакции образования осадка сульфата бария:

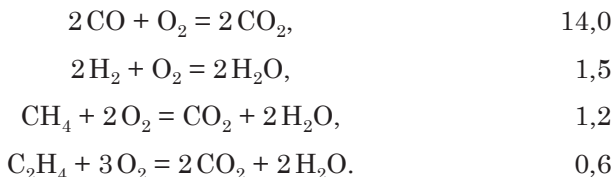


Нейтрализация серной кислоты гидроксидом натрия:



Таким образом, на нейтрализацию 0,01 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  требуется согласно уравнению реакции нейтрализации 0,02 моль  $\text{NaOH}$ , что составляет  $40 \cdot 0,02 = 0,8$  (г). Масса 8%-ного раствора гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию, равна  $0,8 \cdot 100/8 = 10$  (г), а объем раствора составляет  $10/1,09 = 9,17$  мл.

2. Определим, сколько потребуется кислорода на объемные доли газов (из условия):



Всего  $17,3/0,2 = 86,5$  частей воздуха на 100 частей газа; 200 м<sup>3</sup> газа соответствуют  $2 - 86,5 = 173$  м<sup>3</sup> + 20% (34,6 м<sup>3</sup>) воздуха; всего 207,6 м<sup>3</sup> воздуха.

Рассчитаем состав продуктов сгорания.

$207,6 - 0,2 = 41,52 \text{ м}^3 \text{ O}_2$  на  $200 \text{ м}^3$  газа; тогда получится  $20,76 \text{ м}^3 \text{ O}_2$  или  $103,8 \text{ м}^3$  воздуха и соответственно  $83,04 \text{ м}^3$  азота на  $100 \text{ м}^3$  доменного газа.

Баланс по уравнениям реакций:

$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$
12,00	3,00	56,20	20,76
+	+	+	—
28,00	1,20	83,04	17,30
+	+	—	—
0,60	0,40	139,24	3,46
+	—		
0,40	4,60		
—			
41,00			

Всего:  $41,00 + 4,60 + 139,24 + 3,46 = 188,30$  объемных частей газа.

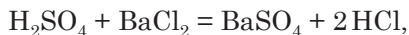
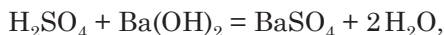
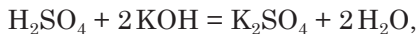
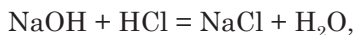
$$\varphi(\text{CO}_2) = (41,00/188,30) \cdot 100 = 21,77\%,$$

$$\varphi(\text{N}_2) = (139,24/188,30) \cdot 100 = 73,95\%,$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = (4,60/188,30) \cdot 100 = 2,44\%,$$

$$\varphi(\text{O}_2) = (3,46/188,30) \cdot 100 = 1,84\%.$$

### 3. Уравнения реакций:



$$v(\text{NaOH}) = 20 \cdot 0,02 = 0,4 \text{ (г) или } 0,01 \text{ моль}.$$

Все реакции нейтрализации происходят между сильными кислотами и основаниями:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . На 1 моль образовавшейся воды выделяется теплоты:

$$(570 \cdot 1,0)/0,01 = 57\,000 \text{ (Дж/моль)},$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = (285 \cdot 2)/57\,000 = 0,01 \text{ (моль)},$$

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,01 \cdot 1,0)/0,025 = 0,4 \text{ (моль/л)},$$

$$v(\text{KOH}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$C_{\text{M}}(\text{KOH}) = (0,02 \cdot 1,0)/0,08 = 0,25 \text{ (моль/л)},$$

$$C_{\text{M}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = (0,4 \cdot 0,025)/0,1 = 0,1 \text{ (моль/л)},$$

$$v(\text{BaSO}_4) = 0,01 \text{ моль.}$$

Тепловой эффект реакции нейтрализации серной кислоты гидроксидом бария равен сумме тепловых эффектов реакции нейтрализации и образования труднорастворимого сульфата бария.

При взаимодействии серной кислоты с хлоридом бария выделение теплоты связано только с образованием сульфата бария, что на 0,01 моль составит:  $504 - 285 = 219$  (Дж), или 21,9 кДж/моль.

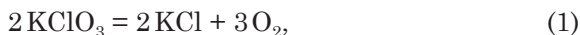
4. Обозначим эквивалент металла  $\mathcal{E}$ , т.е. его атомная масса  $n\mathcal{E}$ , где  $n = 0,5, 1, 2$  и т.д. Тогда соотношение эквивалентных масс оксида и гидроксида:  $(\mathcal{E} + 16n)/(\mathcal{E} + 1)$ .

Если мы используем эквиваленты в реакциях с водой, можно не обращать внимания на коэффициенты в уравнениях реакций, и тогда это соотношение равно 1,625.

$$\text{Преобразуем: } 0,625\mathcal{E} = 16n - 1,625.$$

При  $n = 1$  получаем  $\mathcal{E} = 23$  (Na). Но каким при  $n = 1$  (1 : 1) может быть соединение натрия с кислородом? Это, естественно, пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Водородное соединение, соответственно,  $\text{NaNH}$ .

5. Составляем уравнения реакций, происходящих при нагревании бертолетовой соли:



$$M(\text{KClO}_3) = 122,5 \text{ г/моль}; M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}; M(\text{KClO}_4) = 138,5 \text{ г/моль}.$$

Находим массу  $\text{KClO}_3$ , разложившегося по уравнению (1):

$$2 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 - 3,32 \text{ г O}_2,$$

$$x \text{ г} - 19,2 \text{ O}_2,$$

$$x = 49 \text{ г KClO}_3.$$

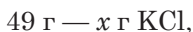
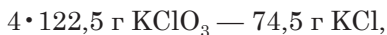
При этом образовалось  $\text{KCl}$ :

$$2 \cdot 74,5 \text{ г KCl} - 3,32 \text{ г O}_2,$$

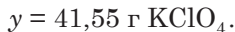
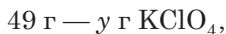
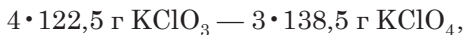
$$y \text{ г} - 19,2 \text{ г O}_2,$$

$$y = 29,8 \text{ г KCl}.$$

По уравнению (2) разложилось  $98 - 49 = 49$  (г)  $\text{KClO}_3$ . Находим массу образовавшегося  $\text{KCl}$ :



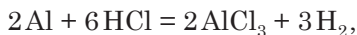
Масса образовавшегося  $\text{KClO}_4$ :



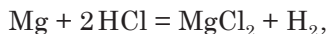
Состав твердого остатка:  $29,8 + 7,45 = 37,25$  (г)  $\text{KCl}$ ,  $41,55$  (г)  $\text{KClO}_4$ .

**6.** Пусть объем кубиков будет  $1 \text{ см}^3$ , тогда при массе алюминия  $2,7$  г его количество будет  $2,7/27 = 0,1$  (моль).

Уравнение реакции растворения алюминия:



Уравнение реакции растворения магния:



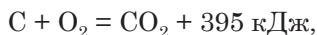
При растворении магния выделяется  $0,15/2$  (по условию)  $= 0,075$  моль водорода. Из уравнения реакции следует, что масса магниевых кубика равна  $0,075 \cdot 24 = 1,8$  (г). Таким образом, плотность магния (объем кубика, напоминаем, принят за  $1 \text{ см}^3$ ) равна  $1,8 \text{ г/см}^3$ .

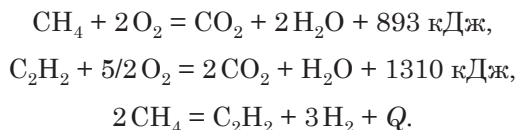
**7.** В растворе содержалось  $0,0268 \cdot 11,2 = 0,3$  моль соли с молярной массой  $74,4/0,3 = 248$  (г/моль).

Один моль соли содержит  $248 \cdot 25,8/(32 \cdot 100) = 2$  моль атомов S и  $248 \cdot 51,61/(16 \cdot 100) = 8$  моль атомов O.

На металл и водород от величины  $248$  приходится  $56$ . Из одновалентных металлов, соли которых устойчивы в водных растворах, подходят Li, Na, K. Другие металлы отпадают, поскольку получающиеся брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям. Если металл Na, тогда соль –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , тиосульфат натрия.

**8.** Уравнения реакций:





Для определения неизвестной теплоты реакции надо провести алгебраическое сложение термохимических уравнений образования входящих в нее сложных веществ:

$$Q = 2Q(\text{CH}_4) - Q(\text{C}_2\text{H}_2) - 3Q(\text{H}_2) = 2 \cdot 893 - 1310 - 3 \cdot 284 = -376 \text{ кДж}.$$

Реакция идет с поглощением тепла.

**9.**  $\text{FeCl}_2 = \text{Fe} + \text{Cl}_2$  (на аноде – побочное образование  $\text{Fe}^{3+}$ ).

1,4 л хлора составляют 0,0625 моль вещества. Таким образом, на катоде выделилось 0,0625 г/моль железа, или 3,5 г.

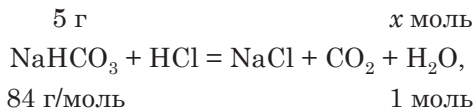
Количество электричества, прошедшее через все электролизеры, одинаково. Согласно закону Фарадея, в этом случае выделилось одинаковое количество эквивалентов всех металлов (1 г-экв. соответствует молярной массе на единицу степени окисления), причем в последнем электролизере (с водным раствором  $\text{FeCl}_2$ )  $\mathcal{E}(\text{Fe}) = 56/2 = 28$ , т. е. 3,5 г составляют 0,125 г-экв. Тогда

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: \mathcal{E}(\text{Fe}) = 56/3 = 18,67, \quad m(\text{Fe}) = 0,125 \cdot 18,67 = 2,33 \text{ (г)},$$

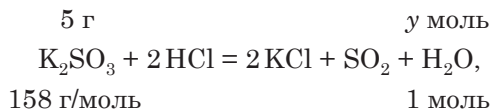
$$\text{NiSO}_4: \mathcal{E}(\text{Ni}) = 58,7/2 = 29,35, \quad m(\text{Ni}) = 0,125 \cdot 29,35 = 3,67 \text{ (г)},$$

$$\text{CuSO}_4: \mathcal{E}(\text{Cu}) = 64/2 = 32, \quad m(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 32 = 4 \text{ (г)}.$$

**10.** Выполним сначала все расчеты для случая, когда кислота имеется в избытке в обеих колбах:



$$x = 1 \cdot 5/84 = 0,0595 \text{ (моль)}$$



$$y = 1 \cdot 5/158 = 0,0316 \text{ (моль)}.$$

Объемы газов:  $22,4 \cdot 0,0595 = 1,34$  л  $\text{CO}_2$ ;  $22,4 \cdot 0,0316 = 0,71$  л  $\text{SO}_2$  (в пересчете на н.у.). Разность выталкивающих сил, действующих на колбы с раздувшимися шариками, равна весу соответствующего объема

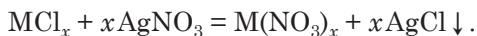
ма воздуха:  $1,34 - 0,71 = 0,63$  (л). При средней относительной молекулярной массе воздуха 29 находим разность выталкивающих сил:  $29 \cdot 0,63/22,4 = 0,815$  (г).

Хотя в колбах выделялись газы с различными молекулярными массами, суммарная масса реактивов и посуды на каждой чашке весов осталась неизменной. Следовательно, разница в весе будет определяться только разностью выталкивающих сил, действующих на взвешиваемые в воздухе приборы. Колба с сульфитом натрия в пробирке станет на 0,815 г тяжелее. В этом случае чувствительность весов может быть небольшой – 0,5 г вполне достаточно.

Поскольку в условии не указано количество и концентрация кислоты, можно рассмотреть случай, когда кислота находится в недостатке в обеих колбах. Предположим, что в каждой колбе имеется по 0,01 моль кислоты. Тогда согласно уравнениям выделится 0,01 моль  $\text{CO}_2$  и 0,005 моль  $\text{SO}_2$ . Разность выталкивающих сил составит  $29 \cdot 0,005 = 0,145$  г. При недостатке кислоты  $\text{SO}_2$  может вообще не выделиться из-за образования  $\text{HSO}_3^-$ . Для меньшего количества кислоты разность по массе будет меньше. Чтобы заметить, что колба с гидрокарбонатом стала легче, потребуются более чувствительные весы.

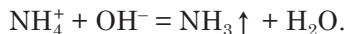
Из уравнений реакций видно, что для выделения одного объема  $\text{SO}_2$  требуется в 2 раза больше кислоты, чем для выделения того же объема  $\text{CO}_2$  из гидрокарбоната. Следовательно, при любом количестве кислоты  $\text{CO}_2$  выделится больше. Значит, чашка весов с гидрокарбонатом в конце опыта будет легче.

**11.** Из условия задачи следует, что образовалось 14,35 г хлорида серебра, или 0,1 моль. Осаждение протекает по уравнению

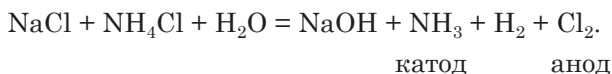


Методом подбора устанавливаем, что металл одновалентный. Молярная масса соли 58,5 г/моль, т. е. это хлорид натрия.

Образование соли А из газов можно объяснить, если предположить, что вещество А – хлорид аммония. Аммиак, образовавшийся в катодном пространстве, выделяется при взаимодействии со щелочью:



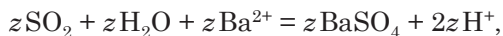
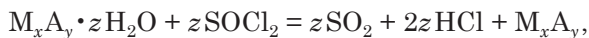
Если учесть, что из продуктов электролиза (газообразных продуктов) образуется соль и соотношение газов, выделившихся на катоде и аноде, равно 2:1, то можно составить суммарное уравнение





Из уравнения следует, что мольное соотношение солей 1 : 1.

**12.** Массовая доля серы позволяет сделать вывод, что осадок – это  $\text{BaSO}_4$ . Уравнения реакций:



$$v(\text{BaSO}_4) = m(\text{BaSO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 14,004/233,4 = 0,06 \text{ (моль)}.$$

Количество воды в кристаллогидрате  $v(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  моль.

Определим количество вещества  $\text{A}^-$  в образце. Реакция:



$$v(\text{Ag}^+) = cV = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ (моль)},$$

$$v(\text{AgA}) = 0,002 \text{ моль},$$

$$M(\text{AgA}) = m(\text{AgA})/v(\text{AgA}) = 0,28664/0,002 = 143,32 \text{ (г/моль)}.$$

Таким образом, А – это Cl. Осадок, который образуется при титровании, –  $\text{AgCl}$ , а кристаллогидрат содержит в своем составе 1,1896/5 (г) хлорида, т.е. 0,23792 г кристаллогидрата содержат 0,002 моль  $\text{Cl}^-$ ; 2,3792 г кристаллогидрата содержат 0,02 моль  $\text{Cl}^-$ .

Молярное отношение  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллогидрате:

$$v(\text{Cl}^-) : v(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 : 0,06 = 1 : 3.$$

Возможные предположения:

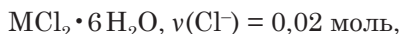


$$v(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$M(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 2,3793/0,02 = 118,965 \text{ (г/моль)},$$

$$\begin{aligned} M(\text{M}) &= M(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) - M(\text{Cl}) - 3 M(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 118,965 - 35,453 - 54,046 = 29,466 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Элемент с таким значением атомной массы является неметаллом, следовательно, первое предположение неверно.



$$v(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ моль},$$

$$M(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 2,3793/0,01 = 237,93 \text{ (г/моль)},$$

$$\begin{aligned} M(\text{M}) &= M(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) - 2 M(\text{Cl}) - 6 M(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 237,93 - 70,906 - 108,092 = 58,932 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Таким образом, металл – Со. Второе предположение удовлетворяет условию задачи. Формула гидрата  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.3.2. Последовательно протекающие реакции (составление «стехиометрических схем»)

В задачах, представленных в настоящем разделе, требуется составить не одну, а две или более пропорций. Обычно школьники хорошо справляются с задачами, в которых требуется составить одну пропорцию, они иногда даже умеют преобразовать данные из условия в явный вид, но часто теряются и испытывают трудности, когда исходное вещество отстоит от продукта реакции на несколько уравнений происходящих процессов.

В этом разделе рассматриваются случаи, когда параллельно происходит пара (или больше) реакций, а известна суммарная масса реагирующей (образующейся) смеси.

Рассмотрим пример, когда условие задачи сформулировано в общем виде (все вещества известны): «Из вещества Е получают А, которое реагирует с веществом В с образованием продуктов С и D. Дается  $m(\text{E})$  – масса вещества Е. Требуется определить  $m(\text{C})$  – массу вещества С».

Составим схемы превращений и напомним уравнение реакций:

$$e\text{E} = k\text{A}, \quad (1);$$

$$a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}, \quad (2).$$

По уравнению (1) составим пропорцию:

из  $eM(\text{E})$  г вещества Е образуется  $kM(\text{A})$  г вещества А,

из  $m(\text{E})$  г вещества Е —  $m(\text{A})$  г вещества А,

$$m(\text{A}) = \frac{m(\text{E})kM(\text{A})}{eM(\text{E})}.$$

Из уравнения (2) имеем пропорцию:

из  $aM(\text{A})$  г вещества А образуется  $cM(\text{C})$  г вещества С,

из  $m(\text{A})$  г вещества А —  $m(\text{C})$  г вещества С,

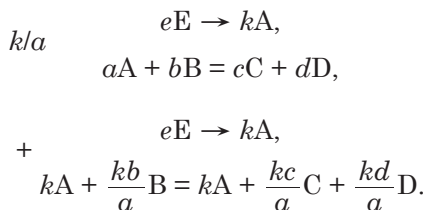
$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{A})cM(\text{C})}{aM(\text{A})}.$$

Именно так каждый второй школьник подойдет к решению подобных задач – сначала будет считать по первой реакции, затем по второй. А если стадий 10? Используя элементарную математику, можно все это упростить.

Подставляя значение  $m(A)$ , полученное из первой пропорции, в выражение для  $m(C)$  из второй, приходим к выражению:

$$m(C) = \frac{[m(E)kM(A)/eM(C)]cM(C)}{aM(A)} = \frac{k}{e} \frac{c}{a} \frac{m(E)}{M(E)} M(C).$$

Таким образом, исключив  $m(A)$  и  $M(A)$  из суммарного уравнения, мы выяснили, что рассчитывать  $m(A)$  (промежуточное соединение) совершенно нет необходимости. Это и есть то самое дополнительное неизвестное, которого следует избегать. Из последнего соотношения видно, что его можно было получить, приведя в соответствие коэффициенты обоих уравнений реакции и сложив их левые и правые части, как это всегда делают при уравнении окислительно-восстановительных реакций:



Отметим для поборников физического смысла данного сложения, что суммирование уравнений является формальной математической операцией и не подразумевает суммирования обоих уравнений химических реакций.

Исключив  $A$  и параметры, по которым не ведется расчет ( $B, D$ ), получим стехиометрическую схему  $eE \rightarrow (kc/a)C$ , из которой легко получается выражение для  $m(C)$ :

$$m(C) = \frac{kcm(E)M(C)}{eaM(E)}.$$

Можно показать, что задача с цепочкой из трех уравнений решается аналогично. Рассмотрим пример: «Определить  $m(F)$ , если имеется цепочка превращений:



и кроме коэффициентов  $a-n$  известна масса  $m(E)$ ».

Решение этой задачи сводится к следующему. Домножим уравнение (2) на  $k/a$ , чтобы исключить  $A$ , а уравнение (3) на  $(k/a)(c/f)$ , получаем

$$\begin{aligned}
 eE &\rightarrow kA, \\
 kA &\rightarrow \frac{kc}{a}C, \\
 \frac{kc}{a}C &\rightarrow \frac{kcf}{an}F.
 \end{aligned}$$

Далее складываем все уравнения:

$$eE + kA + \frac{kc}{a}C = kA + \frac{kc}{a}C + \frac{kcf}{an}F \quad \text{или} \quad eE = \frac{kcf}{an}F.$$

Эту стехиометрическую схему можно распространить на какое угодно число стадий цепочки. В общем виде это выглядит так:

$$m(\text{прод.}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}} \frac{m(\text{исх.}) m(\text{прод.})}{m(\text{исх.})}.$$

Обратное соотношение имеет вид:

$$m(\text{исх.}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}} \frac{m(\text{прод.}) m(\text{исх.})}{m(\text{прод.})}.$$

Расчет в молях приводит к аналогичному результату. По уравнению (1):

из  $e$  моль  $E$  образуется  $k$  моль  $A$ ,

из  $m(E)/M(E)$  моль  $E$  —  $x$  моль  $A$ ,

$$x = \frac{km(E)}{eM(E)} \text{ моль.}$$

По уравнению (2):

из  $a$  моль  $A$  образуется  $c$  моль  $C$ ,

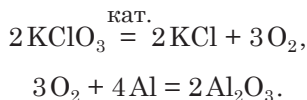
из  $x$  моль  $A$  —  $y$  моль  $C$ .

$$y = \frac{cx}{a} = \frac{ckm(E)}{aeM(E)} \text{ моль } C \text{ или } \frac{ckm(E)}{ae} \text{ г } C.$$

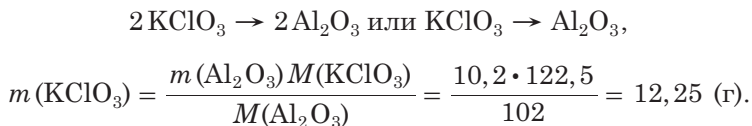
Как и в предыдущем случае, в результирующей формуле участвуют только коэффициенты при веществах, которые составляют саму цепочку, и отсутствуют промежуточные расчеты.

**Пример 1.** Определите массу бертолетовой соли, которую нужно разложить для выделения кислорода, необходимого для получения 10,2 г оксида алюминия из чистого металла.

**Решение.** Уравнения реакций:

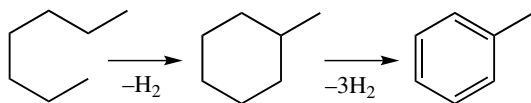


По выведенным соотношениям стехиометрическая схема имеет вид:



**Пример 2.** Рассчитайте, сколько граммов *n*-гептана потребуется для получения из него толуола в результате циклизации и дегидрирования, так чтобы выделившегося при этом водорода было достаточно для гидрирования 42 г гексена-1. Сколько толуола при этом получается? Считать, что все реакции идут с количественным выходом.

**Решение.** Протекают реакции:



Гексена-1  $42/84 = 0,5$  моль. Следовательно, потребуется 0,5 моль водорода, которые выделяются при получении 0,5/4 (суммарно 4 моль водорода выделилось на 1 моль полученного толуола) = 0,125 (моль) толуола, а исходно требуется 0,125 моль *n*-гептана, или  $0,125 \cdot 100 = 12,5$  (г).

## Задачи

**1.** Оксид натрия массой 6,2 г растворили в 100 мл воды (раствор 1). Затем к раствору 1 приливали соляную кислоту с массовой долей 10% до тех пор, пока реакция среды не стала нейтральной (получен раствор 2). Определите массовые доли веществ в растворах 1 и 2 и массу раствора соляной кислоты, пошедшей на нейтрализацию.

2. Неизвестный металл массой 13 г обработали избытком разбавленного раствора азотной кислоты. К полученному раствору добавили избыток горячего раствора гидроксида калия; при этом выделилось 1,12 л газа (измеренного при н.у.). Какой металл был растворен в азотной кислоте?
3. Сернистый газ, получившийся при сжигании 179,2 л сероводорода (н.у.), пропущен через 2 л 25%-ного раствора гидроксида натрия ( $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ ). Каков состав образующейся соли и какова ее массовая доля в растворе в процентах?
4. Колонна синтеза аммиака дает 1500 т продукта в сутки. Сколько азотной кислоты 50%-ной концентрации можно теоретически получить из этого количества аммиака?
5. 40 г смеси хлоридов алюминия и хрома(III) обработали избытком водного раствора брома и щелочи. В полученный раствор добавили хлорид бария, в результате выпало 25,3 г желтого осадка. Определите количественный состав исходной смеси.
6. В результате прокаливания 2 моль гидроксида трехвалентного металла выделилось  $a$  г оксида. Нагреванием  $a$  г гидроксида получили  $b$  г остатка; после прокаливания  $b$  г гидроксида масса остатка составила 82,76 г. Определите формулу гидроксида.
7. Бесцветный газ объемом 5,6 л (н.у.) с относительной молекулярной массой на 3,4% меньше, чем относительная молекулярная масса воздуха, сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через 10%-ный раствор гидроксида натрия с плотностью 1,1. Какой объем раствора щелочи был взят, если известно, что продукты сгорания исходного газа не содержат воду?
8. Для восстановления 3,2 г оксида металла требуется 1,344 л водорода. При растворении полученного металла в избытке соляной кислоты выделяется 0,896 л водорода. Определите, какой это металл. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Объемы газов измерены при н.у.
9. Для получения уксусной кислоты в качестве исходного вещества был использован технический карбид кальция, содержащий 4% примесей. Какое количество карбида было израсходовано, если известно, что на нейтрализацию полученной уксусной кислоты потребовалось 240 г раствора гидроксида калия, содержащего 5,5 моль КОН в 1 л (плотность 1,20 г/см<sup>3</sup>)? Считать, что уксусная кислота образуется с выходом 100%.

**10.** Пары пропилового спирта пропустили над оксидом алюминия при  $300^{\circ}\text{C}$ . На полученный продукт действовали бромидом водорода, затем на образовавшееся вещество – металлическим натрием. Напишите уравнения происходящих реакций и рассчитайте, из какого количества пропилового спирта получится 43 г конечного продукта.

**11.** В результате электролиза 130 мл раствора нитрата меди (массовая доля 25,6%, плотность 1,25 г/мл), проведенного с использованием угольных электродов, на аноде выделилось 3,36 л газа (н. у.). По окончании электролиза электроды были оставлены в образовавшемся растворе до прекращения изменения их массы. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в образовавшемся растворе. Выделением газов на катоде пренебречь.

**12.** Через эквимолярную смесь азота и кислорода длительное время пропускали электрический разряд. Затем смесь медленно привели к комнатной температуре и мелкими частями смешали с небольшим избытком теплого раствора  $\text{NaHCO}_3$ . В образовавшемся после реакции растворе практически не было нитрат-ионов, а объем выделившегося газа составлял  $5/8$  первоначального (объемы измерены в одних и тех же условиях). Определите, какая часть азота прореагировала.

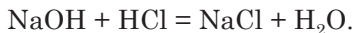
## Решения

---

**1.** Оксид натрия реагирует с водой:



При нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой идет реакция:



Стехиометрическая схема:



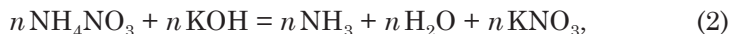
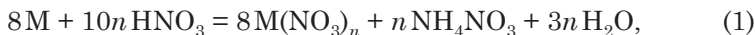
Из  $6,2/62 = 0,1$  (моль) оксида натрия образуется 0,2 моль или  $0,2 \cdot 40 = 8,0$  г щелочи. Масса раствора 1 равна  $100 \cdot 1 + 6,2 = 106,2$  (г) и, следовательно, массовая доля  $\text{NaOH}$  в нем равна:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{8,0}{106,2 \cdot 100} = 7,53\%.$$

На нейтрализацию потребуется 0,2 моль, или  $0,2 \cdot 36,5 = 7,3$  (г) кислоты, которая содержится в  $(100/10) \cdot 7,3 = 73$  (г) ее раствора.

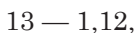
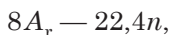
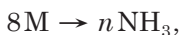
Масса раствора 2 равна  $106,2 + 73 = 179,2$  (г). В нем растворено 0,2 моль или  $0,2 \cdot 58,5 = 11,7$  (г) поваренной соли с массовой долей  $(11,7/179,2) = 6,53\%$ .

**2.** Газ, образовавшийся в результате реакции с гидроксидом калия, очевидно, аммиак. Поэтому один из продуктов взаимодействия металла с азотной кислотой – нитрат аммония:



где  $n$  – валентность металла (степень окисления металла в  $M^{n+1}$ ).

Таким образом, из уравнений (1) и (2) следует стехиометрическая схема:



$$A_r = (13 \cdot 22,4n) / (8 \cdot 1,12) = 32,5n,$$

при  $n = 1$ ,  $A_r = 32,5$  – такого металла нет,

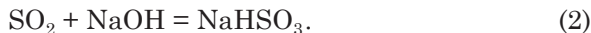
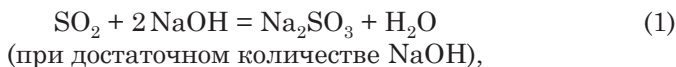
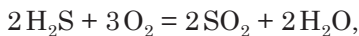
при  $n = 2$ ,  $A_r = 65$  – цинк,

при  $n = 3$ ,  $A_r = 97,5$  – нет,

при  $n = 4$ ,  $A_r = 130$  – нет.

Растворяемый металл – цинк.

**3.** Уравнения реакций:

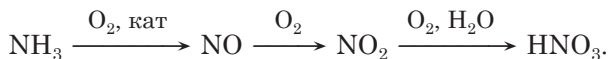


Из 179,2 л  $\text{H}_2\text{S}$  получается 179,2 л  $\text{SO}_2$ , т.е.  $179,2/22,4 = 8$  (моль); раствор NaOH содержит  $200 \cdot 1,28 \cdot 25/100 = 640$  (г) NaOH, т.е.  $640/40 = 16$  (моль).

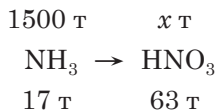
Следовательно, протекает реакция (1), и образуется соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в количестве 8 моль, ее масса составляет  $126 \cdot 8 = 1008$  (г). Масса раствора равна сумме массы раствора щелочи и массы добавленного сернистого газа:  $2560 + 8 \cdot 64 = 3072$  (г). Массовая доля соли равна  $(1008/3072) \cdot 100 = 32,8\%$ .



4. Напишем общую схему превращения аммиака в азотную кислоту:



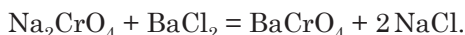
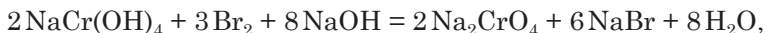
Из схемы видно, что одна молекула  $\text{NH}_3$  дает одну молекулу  $\text{HNO}_3$ , поэтому даже без записи уравнений можно сразу определить массу 100%-ной азотной кислоты:



$$x = 1500 \cdot 63/17 = 5553 \text{ (т)}.$$

50%-ной  $\text{HNO}_3$  можно получить вдвое больше: 11106 т.

5. Уравнения происходящих реакций:



Поскольку в результате всех превращений образовалось 25,3 г  $\text{BaCrO}_4$ , что составляет 0,1 моль, то на основании цепочки уравнений реакций можно заключить, что  $\text{CrCl}_3$  также было 0,1 моль (15,85 г). Следовательно,  $\text{AlCl}_3$  в смеси было  $40 - 15,85 = 24,15$  (г).

6. Запишем уравнение реакции разложения гидроксида металла:



Обозначим через  $x$  г массу 2 моль  $\text{Me(OH)}_3$ ; тогда масса 1 моль  $\text{Me}_2\text{O}_3$  будет  $(x - 54)$  г.

Из  $x$  г  $\text{Me(OH)}_3$  образуется  $(x - 54)$  г  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,

из  $(x - 54)$  г  $\text{Me(OH)}_3$  —  $(x - 54)^2/x$  г  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,

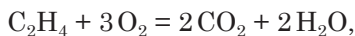
из  $(x - 54)^2/x$  г  $\text{Me(OH)}_3$  —  $(x - 54)^3/x^2$  г  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,

$$(x - 54)^3/x^2 = 82,76 \text{ (г)}; \quad x = 206 \text{ г}.$$

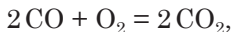
$$M[\text{Me(OH)}_3] = 206/2 = 103,$$

$A(\text{Me}) = 52$ ; металл — хром.

7. Относительная молекулярная масса газа  $M = 29 \cdot (1 - 0,034) = 28$ . Такое округленное значение имеют три газа: азот, но он не горит; этилен, он образует воду при горении:



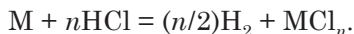
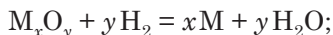
поэтому не удовлетворяет условию; монооксид углерода, удовлетворяющий условию задачи:



Количество монооксида углерода  $\nu = 5,6/22,4 = 0,25$  (моль); оно равно, согласно уравнению второй реакции, количеству гидроксида натрия. Искомый объем раствора щелочи равен:

$$V = \frac{40 \cdot 0,25 \cdot 100}{1,1 \cdot 10} = 90,9 \text{ (мл)}.$$

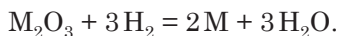
8. Общие схемы реакций:



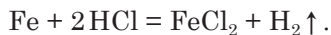
По условию,  $y \neq n/2$ , т.е. степени окисления в оксиде и хлориде разные.

Соотношение объемов водорода равно  $1,344/0,896 = 3/2$ . Отсюда, металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдает 2 электрона (соотношение валентностей 6/4 маловероятно).

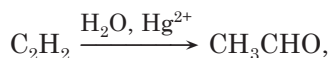
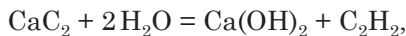
Уравнение реакции:

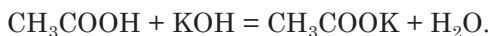
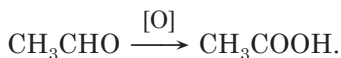


Было  $1,344/22,4 = 0,06$  моль водорода, восстановившего  $0,02$  моль оксида молярной массы  $3,2/0,02 = 160$  г/моль. Решаем уравнение:  $2A(M) + 3 \cdot 16 = 160$ , откуда  $A(M) = 56$ . Искомый металл – железо:



9. Уравнения реакций:





Объем раствора  $240/1,2 = 200$  мл.

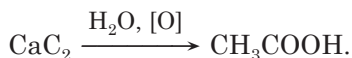
1 л — 5,5 моль,

0,2 л —  $x$  моль,

$x = 1,1$  моль КОН.

1,1 моль КОН нейтрализует 1,1 моль уксусной кислоты.

Суммарная схема получения кислоты:



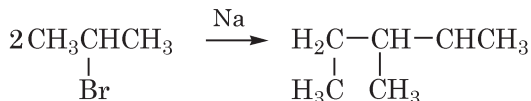
Из 1 моль  $\text{CaC}_2$  получается 1 моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . 1,1 моль кислоты получается из 1,1 моль  $\text{CaC}_2$ , что составляет  $64 \cdot 1,1 = 70,4$  г чистого карбида кальция. Определим массу израсходованного технического карбида кальция:

70,4 г — 96%,

$x$  г — 100 %,

$x = 70,4 \cdot 100/96 = 73,33$  (г).

**10.** Уравнения реакций:



Из 2 моль  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  образуется 1 моль  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ :

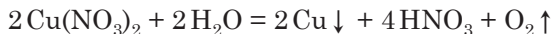
$2 \cdot 60$  г — 86 г,

$x$  г — 43 г,

$x = 60$  г.

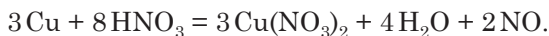
**11.** Масса исходного раствора:  $120 \cdot 1,25 = 150$  г. В этом растворе содержалось  $150 \cdot 0,256 = 38,4$  г нитрата меди. При электролизе на ано-

де выделяется кислород, а на катоде – медь. Суммарное уравнение реакции:



Объем выделившегося кислорода 3,636 л, т. е. 0,15 моль (4,8 г). На катоде выделяется 0,3 моль меди, и в растворе образуется 0,6 моль азотной кислоты (расчет по уравнению реакции).

После прекращения электролиза осевшая на катоде медь будет растворяться в разбавленном растворе азотной кислоты:



Таким образом, растворится  $0,6 \cdot 3/8 = 0,225$  моль меди. Останется меди  $0,3 - 0,225 = 0,075$  моль или  $0,075 \cdot 63,5 = 4,8$  г. По уравнению реакции выделится  $0,6 \cdot 2/8 = 0,15$  моль оксида азота(II) массой 4,5 г.

В итоге в растворе осталось  $38,4 - 0,075 \cdot 187,5 = 24,3$  г нитрата меди. Масса раствора после всех превращений составит  $150 - 4,8 - 4,5 - 4,8 = 135,9$  (г). Массовая доля нитрата меди будет равна:

$$\omega = 24,3 \cdot 100\% / 135,9 = 17,9\%.$$

**12.** Первоначально азот окисляется до состояния +2, при наличии кислорода в охлажденной смеси образуются соединения азота +4.



Пусть был 1 моль азота, а прореагировало  $x$  моль, где  $x < 1$ . Осталось по  $(1 - x)$  моль  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , получилось  $2x$  моль  $\text{NO}$ .



Поскольку в конечном растворе не было нитрат-ионов, не было и избытка  $\text{O}_2$  или  $\text{NO}_2$  в реакции (3). Это же означает, что в реакции (2) израсходовался весь остаток кислорода, т. е. уравнение (2) можно считать по  $\text{O}_2$ , а уравнение (3) – по  $\text{NO}_2$ .

Реакция (2). Вступило в реакцию  $(1 - x)$  моль  $\text{O}_2$  и  $2(1 - x)$  моль  $\text{NO}$ , получилось  $2(1 - x)$  моль  $\text{NO}_2$ , осталось  $2x - 2(1 - x)$  моль  $\text{NO}$ .

Реакция (3). Вступило в реакцию  $2(1 - x)$  моль  $\text{NO}_2$  и  $2(1 - x)$  моль  $\text{NO}$ , получилось  $2 \cdot 2(1 - x)$  моль  $\text{CO}_2$ , осталось  $2(1 - x)$  моль  $\text{NO}$ .

Результирующая смесь состоит из остатка  $\text{N}_2$ , остатка  $\text{NO}$  после реакций (2) и (3) и образовавшегося  $\text{CO}_2$ :

$$(1 - x) + [2x - 2(1 - x) - 2(1 - x)] + 4(1 - x) = 5/8 \cdot 2,$$

$$1 - x + 2x - 2 + 2x - 2 + 2x + 4 - 4x = 1,25,$$

$$x = 0,25 \text{ (25 моль\%)}.$$

### 2.3.3. Расчеты по уравнениям одновременно протекающих реакций

В практической химической работе достаточно редко расчеты приходится вести только по одной конкретной химической реакции и по одному исходному веществу, масса которого известна. Значительно чаще в реальной лабораторной практике в реакции участвует смесь исходных веществ, каждое из которых вступает в свою химическую реакцию. Возникает задача – на основе суммарной массы образующихся продуктов определить массу одного из компонентов смеси. Поэтому следующий раздел посвящен расчетам на основе химических процессов, включающих в себя несколько параллельных (одновременно протекающих) химических реакций.

подавляющее большинство задач, которые принято называть «задачами на смеси», включают две параллельные реакции двух исходных веществ (точнее, смеси из двух веществ), идущих с образованием двух продуктов реакции.

Представим эти две химические реакции в виде следующих общих схем:



где А, В, С, D, E, F, G, H – химические вещества,  $a, b, c, d, e, f, g, h$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Из условия задачи известны масса исходной смеси веществ А и Е (обозначим ее  $m_1$ ) и масса продуктов реакции веществ С и G (обозначим ее  $m_2$ ). Требуется определить массу одного из компонентов исходной смеси (например, вещества А).

Решать задачу, как обычно, можно и в граммах, и в молях. Разберем общее решение задачи, когда масса выражена в граммах. Запишем молекулярные массы всех необходимых для решения задачи веществ как  $M(A)$ ,  $M(E)$ ,  $M(C)$ , и  $M(G)$ . Далее выразим одну из масс смесей, например  $m_2$ , через  $m_1$  и массу искомого компонента  $m(A)$ , т. е. составим уравнение  $m_2 = f(m_1, m(A))$ .

Получим значение  $m(C)$  через  $m(A)$  согласно уравнению (1) из пропорции

$$m(A) \text{ — } m(C),$$

$$aM(A) \text{ — } cM(C),$$

$$m(\text{C}) = \frac{cM(\text{C})m(\text{A})}{aM(\text{A})}.$$

Аналогично из уравнения (2) получим выражение для  $m(\text{G})$ :

$$m(\text{G}) = \frac{gM(\text{G})m(\text{E})}{eM(\text{E})},$$

причем по условиям задачи  $m(\text{E}) = m_1 - m(\text{A})$ .

Таким образом,  $m_2$  можно выразить через  $m_1$  и  $m(\text{A})$ :

$$m(\text{C}) + m(\text{G}) = m_2 \text{ или}$$

$$m(\text{C}) = \frac{cM(\text{C})m(\text{A})}{aM(\text{A})} + m(\text{G}) = \frac{gM(\text{G})m(\text{E})}{eM(\text{E})} = m_2.$$

Получим уравнение (3) с одним неизвестным  $m(\text{A})$ :

$$\begin{aligned} bM(\text{B})cM(\text{C})m(\text{A}) + aM(\text{A})dM(\text{D})[m_1m(\text{A})] &= aM(\text{A})bM(\text{B})m_2; \\ bM(\text{B})cM(\text{C})m(\text{A}) + aM(\text{A})dM(\text{D})m_1aM(\text{A})dM(\text{D})m(\text{A}) &= \\ &= aM(\text{A})bM(\text{B})m_2; \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда

$$m(\text{A}) = \frac{aM(\text{A})[bM(\text{B})m_2 - dM(\text{D})m_1]}{bM(\text{B})cM(\text{C}) - aM(\text{A})dM(\text{D})}. \quad (4)$$

Вычисления упрощаются, когда количественные данные выражены в молях. Рассмотрим решение такой задачи также в общем виде. Суть решения сводится к тому, что, обозначив количества веществ А и Е через  $x$  и  $y$  моль соответственно, необходимо составить два уравнения с двумя неизвестными, выразив  $m_1 = f(x, y)$  из условия, а  $m_2 = f(x, y)$  по уравнениям реакций.

В первом уравнении отражается условие задачи:  $m(\text{A}) = xM(\text{A})$ ,  $m(\text{E}) = yM(\text{E})$ , их сумма равна  $m_1$ , т. е.

$$xM(\text{A}) + yM(\text{E}) = m_1, \quad (5)$$

Во втором уравнении необходимо выразить количества С и соответственно  $x$  и  $y$  по уравнению (1):

из  $a$  моль А образуется  $c$  моль С,

из  $x$  моль А —  $cx/a$  моль С.

По уравнению (2):

из  $e$  моль Е образуется  $g$  моль G,

из  $y$  моль Е —  $gy/e$  моль G.

Таким образом, из выведенных соотношений видно, что вещества С получено  $cx/a$  моль, или  $cxM(C)/a$  г, а вещества G получено  $gy/e$  моль, или  $gyM(G)/e$  г. В сумме получим:

$$\frac{cxM(C)}{a} + \frac{gyM(G)}{e} = m_2. \quad (6)$$

Выведенные уравнения (5) и (6) представляют собой систему, которая обычно решается значительно быстрее, чем ранее выведенное уравнение (3), и дают результат, аналогичный (4). Следует отметить, что в любом случае решение задачи в молях предпочтительнее решения в граммах. Кроме того, на практике чаще всего встречаются задачи, когда вещества С и G (см. уравнения (1) и (2)) представляют собой одно и то же вещество (например, газ или осадок).

Рассмотрим примеры конкретных химических задач и их решения в граммах и молях.

**Пример 1.** Амальгаму натрия и алюминия массой 5,48 г обработали избытком соляной кислоты. При этом выделилось 1,12 л водорода (н. у.). Нерастворенное вещество отделили от раствора и взвесили. Его масса составила 4,02 г. Определить массовый состав амальгамы (в процентах).

**Решение** (в граммах).



Остаток — ртуть (4,02 г). Масса натрия и алюминия составляет  $5,48 - 4,02 = 1,46$  (г). Пусть амальгама содержит  $x$  г натрия и  $(1,46 - x)$  г алюминия. Тогда в реакции (1) выделяется:  $22,4x / (2 \cdot 23)$  л  $\text{H}_2$ , а в реакции (2)

$$\frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} (1,46 - x) \text{ л } \text{H}_2.$$

Всего 1,12 л  $\text{H}_2$ . Запишем общее уравнение:

$$\frac{22,4}{46} x + \frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} (1,46 - x) = 1,12$$

$$\text{или } \frac{x}{46} + \frac{3}{54} (1,46 - x) = 0,05.$$

Отсюда  $x = 0,92$  (г) Na,  $1,46 - x = 0,54$  (г) Al.

Состав амальгамы:  $0,92 \cdot 100 / 5,48 = 16,8\%$  Na;  $0,54 \cdot 100 / 5,48 = 9,85\%$  Al; остальное Hg.

**Решение** (в молях).

Пусть было  $x$  моль Na и  $y$  моль Al или 23 $x$  г Na и 27 $y$  г Al. Учтывая, что суммарная масса натрия и алюминия равна 1,46 г (5,48 г амальгамы – 4,02 г Hg), запишем общее уравнение:

$$23x + 27y = 1,46 \text{ (г)}.$$

По уравнению (1):

$$\begin{aligned} 2 \text{ моль Na дадут } 1 \text{ моль H}_2, \\ x \text{ моль Na} — x/2 \text{ моль или } 11,2x \text{ л H}_2. \end{aligned}$$

По уравнению (2):

$$\begin{aligned} 2 \text{ моль Al дадут } 3 \text{ моль H}_2, \\ y \text{ моль Al} — 1,5 \text{ моль или } 33,6y \text{ л H}_2. \end{aligned}$$

Суммарно водорода выделилось 1,12 л, таким образом,

$$11,2x + 33,6y = 1,12 \text{ (л)}.$$

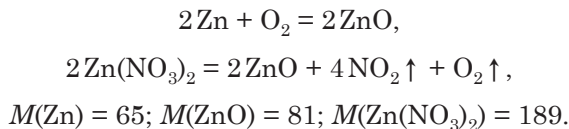
Теперь имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned} 23x + 27y &= 1,46, \\ 11,2x + 33,6y &= 1,12 \quad \text{или} \quad x + 3y = 0,1. \end{aligned}$$

Отсюда  $x = 0,04$  моль или 0,92 г Na;  $y = 0,02$  моль или 0,54 г Al. Далее как в предыдущем решении находим массовый состав амальгамы.

**Пример 2.** Смесь цинка и безводного нитрата цинка прокалили на воздухе, ее масса при этом не изменилась. Определите массовые доли компонентов смеси.

**Решение.** При прокаливании происходят реакции:



Пусть масса цинка в смеси –  $m_1$ , а масса нитрата цинка –  $m_2$ . При окислении Zn образуется  $(81/65)m_1$  (г) ZnO. При разложении нитрата получается  $(81/189)m_2$  (г) ZnO. По условию задачи масса смеси после прокаливании не изменяется, следовательно:

$$1,24m_1 + 0,43m_2 = m_1 + m_2,$$



откуда  $m_1 = 2,37m_2$ .

Таким образом, массовая доля нитрата цинка в смеси:

$$\frac{m_2}{m_2 + 2,37m_2} = 0,296 \text{ или } 29,6\%.$$

Массовая доля цинка составляет 70,4%.

**Пример 3.** 11,32 г смеси перманганата калия и мела растворили в избытке соляной кислоты, при этом выделилось 3,36 л газообразных веществ. Определите массовые доли компонентов исходной смеси. Напишите уравнения химических реакций. (Объем газообразных веществ приведен к н. у.).

**Решение.** Уравнения химических реакций:



$$M(\text{KMnO}_4) = 158, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.$$

Примем количество  $\text{KMnO}_4$  за  $x$  моль, а  $\text{CaCO}_3$  – за  $y$  моль. Тогда масса исходной смеси  $158x + 100y = 11,32$  (г). Объем выделившегося хлора  $5/2 \cdot 22,4x$  (л). Объем выделившегося  $\text{CO}_2$   $22,4y$  (л). Суммарный объем газов  $5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36$  (л).

Получим систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} 158x + 100y = 11,32, \\ 5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36; \end{cases}$$

$$\begin{cases} 158x - 250x + 15 = 11,32, \\ 2,5x + y = 0,15. \end{cases}$$

Откуда  $x = 0,04$ ;  $y = 0,05$ .

В исходной смеси содержится  $158 \cdot 0,04 = 6,32$  (г) или 55,83%  $\text{KMnO}_4$  и  $100 \cdot 0,05 = 5,0$  (г) или 44,16%  $\text{CaCO}_3$ .

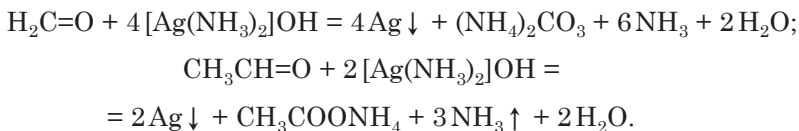
**Пример 4.** Водный раствор 3,88 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра. Выпавший при этом осадок отфильтровали, промыли водой и полностью растворили в концентрированной азотной кислоте. При этом выделилось 9,856 л газа (н. у.). Определите состав исходной смеси (в процентах по массе).

**Решение.** Уравнение реакции:



Выделилось  $9,856/22,4 = 0,44$  моль газа. Значит, серебра было также 0,44 моль. Пусть в исходной смеси было  $x$  (г)  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  и  $3,88 - x$  (г)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  или  $x/30$  (моль)  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  и  $(3,88 - x)/44$  (моль)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

Реакции окисления этих альдегидов отличаются друг от друга; промежуточно образующаяся из муравьиного альдегида муравьиная кислота окисляется дальше – до  $\text{CO}_2$ , который с  $\text{NH}_3$  образует соль; а окисление уксусного альдегида останавливается на кислоте:



Рассчитаем количество серебра по каждой из реакций и просуммируем:

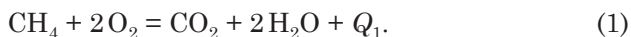
$$\frac{x}{30 \cdot 2} + \frac{3,88 - x}{44} = \frac{0,44}{2},$$

$x = 3,00$  г  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , тогда  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ :  $(3,88 - 3) = 0,88$  г.

Таким образом, количество муравьиного и уксусного альдегидов в смеси – 0,1 и 0,02 моль соответственно, что составляет 77,3 и 22,7% по массе или 83,3 и 16,7 моль% соответственно.

**Пример 5.** Смесь метана с кислородом объемом 1,00 л подожжена электрическим разрядом. В результате реакции сгорания выделилось 8,22 кДж теплоты. Продукты взаимодействия пропущены через раствор щелочи, при этом 0,40 л газа осталось непоглощенным (объемы газов измерены при н. у.). Вычислите объемные доли метана и кислорода в исходной смеси, если известно, что теплоты образования метана, паров воды, оксида углерода(IV) и оксида углерода(II) равны соответственно 75, 242, 394 и 110 кДж/моль. Какие дополнительные ограничения следовало бы ввести в условия для более строгого решения задачи? Ответ мотивируйте.

**Решение.** Сгорание метана в избытке кислорода происходит с образованием  $\text{CO}_2$  и паров воды по уравнению:



Если бы оставшийся непоглощенным после реакции газ был кислородом, а  $\text{CO}_2$  и пары воды поглотились раствором щелочи, то по уравнению (1) должно было прореагировать 0,6 л смеси  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  в соотношении 1:2. Полученное в этом случае содержание в смеси 0,2 л метана (20% по объему) должно согласовываться с термохимическими данными. Тепловой эффект реакции (1) равен

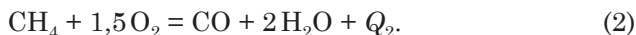
$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{\text{обр. CO}_2} + 2 Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = \\ &= 394 + 2 \cdot 242 - 75 = 803 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

и при сгорании 0,2 л метана выделилось бы

$$Q = 0,2 \cdot 803 / 22,4 = 7,12 \text{ (кДж)},$$

что не согласуется с условиями задачи.

Следовательно, оставшийся непоглощенным газ не может быть кислородом. При недостатке кислорода сгорание метана может приводить к образованию оксида углерода(II) и паров воды по уравнению:



Предположение о том, что оставшийся непоглощенный газ является CO (0,4 л CO образовались при реакции 0,4 л  $\text{CH}_4$  и 0,6 л  $\text{O}_2$  – сумма объемов совпадает с объемом смеси) также должно быть подтверждено термохимическим расчетом. Тепловой эффект реакции (2):

$$\begin{aligned} Q_2 &= Q_{\text{обр. CO}} + 2 Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = \\ &= 110 + 2,242 - 75 = 519 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

При сгорании 0,4 л метана должно было выделиться

$$Q = 519 \cdot 0,4 / 22,4 = 9,23 \text{ (кДж)},$$

что также не согласуется с данными задачи.

Можно предположить, что кислорода в исходной смеси было недостаточно для полного сгорания метана, и что не поглощенный раствором щелочи газ представляет собой смесь метана и CO, т.е. реакция одновременно протекала по уравнениям (1) и (2), и к тому же часть метана не сгорела.

Расчеты в данном случае удобнее провести не на 1 л, а на 1 моль газовой смеси, пересчитав тепловой эффект сгорания 1 л на объем моля – 22,4 л:

$$Q = 8,22 \cdot 22,4 = 184,2 \text{ (кДж) на 1 моль смеси.}$$

Составим систему алгебраических уравнений: пусть по уравнению (1) прореагировало  $x$  моль  $\text{CH}_4$  с  $2x$  моль  $\text{O}_2$  и выделилось  $803x$  кДж теплоты. По уравнению (2) прореагировало  $y$  моль  $\text{CH}_4$  с  $1,5y$  моль  $\text{O}_2$ , выделив  $519y$  кДж теплоты и образовав  $y$  моль  $\text{CO}$ . При этом  $a$  моль метана не вступило в реакцию. В смеси было  $b$  моль  $\text{O}_2$ , которые прореагировали полностью ( $b = 2x + 1,5y$ ). Для 1 моль газовой смеси получаем систему четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$x + y + a + b = 1 \text{ – число моль всех газов в исходной смеси,}$$

$$2x + 1,5y = b \text{ – количество кислорода, вступившего в реакцию,}$$

$$803x + 519y = 184,2 \text{ – количество выделившейся теплоты,}$$

$$a + y = 0,4 \text{ – число молей образовавшегося CO и непрореагировавшего метана (не поглощенный раствором щелочи газ).}$$

Решение этой системы уравнений с исключением  $a$ ,  $x$ ,  $y$  дает  $b = 0,5$ , т. е. мольная (и объемная) доля  $\text{CH}_4$  в смеси составляет 50%.

Для более строгого решения задачи следует оговорить, что рассматривается протекание реакций только по двум направлениям, что потерями тепла и наличием паров воды можно пренебречь, а также заменить нормальные условия на стандартные (или пересчитать тепловые эффекты на объемы при  $25^\circ\text{C}$ ).

## Задачи

---

**1.** При сжигании образца каменного угля массой 1 г получилось 0,25 г золы, 0,18 г воды и 2,62 г смеси углекислого и сернистого газов. Сколько процентов серы содержал образец? Сколько сернистого газа в год выделяется при работе тепловой электростанции, потребляющей 1 млн т такого угля в год?

**2.** При взаимодействии 6,05 г смеси порошков железа и цинка с избытком раствора хлорида меди(II) образуется 6,4 г металлической меди. Определите состав смеси.

**3.** Смесь щелочного металла с его гидридом (масса смеси 0,59 г) полностью растворили в воде. При этом выделилось 0,224 л газа. Какой щелочной металл был взят? Определите состав смеси в процентах по массе.

4. Смесь карбонатов натрия и калия обработали стехиометрическим количеством серной кислоты. Полученный раствор пропустили последовательно через колонку с катионитом (содержащим подвижный ион водорода), затем через колонку с анионитом (содержащим подвижную гидроксильную группу). Определите состав исходной смеси карбонатов в процентах по массе, если известно, что масса катионита увеличилась на 12,0 г, а анионита – на 12,4 г.

5. Смесь двух веществ нагрели в токе оксида углерода(II). При этом образовалось два летучих продукта, один из которых можно сконденсировать при охлаждении льдом в светлую, разлагающуюся на воздухе жидкость. Для определения состава ее запаляли в вакууме в две предварительно взвешенные ампулы объемом 1,00 мл каждая (разность результатов взвешиваний 1,63 мг и 4,45 мг), затем каждую ампулу поместили в отдельные сосуды, содержащие избыток кислорода, разбили, а содержимое сожгли. После приведения системы к исходным условиям (1 атм, 25 °С) оказалось, что объемы газов в сосудах возросли на 0,604 мл и 1,208 мл соответственно. В составе продуктов обнаружено лишь два вещества: А (1,23 мг в первом сосуде и 2,46 во втором) и Б, которое реагирует с баритовой водой с образованием белого осадка. Известно также, что 1,23 мг А способны прореагировать с 0,400 мл водорода (1 атм, 25 °С). Определите возможный состав исходной смеси. Объемом стенок ампулы можно пренебречь.

6. Смесь ацетилен и водорода массой 27 г сожгли в кислороде. После охлаждения продуктов сгорания до комнатной температуры сконденсировалось 27 мл воды. Определите состав газовой смеси.

7. Смесь этилена, ацетилен и водорода, имеющая плотность 0,478 г/л, после пропускания над платиновым катализатором увеличивает плотность до 1,062 г/л (плотности газов приведены к н. у.). Определите состав исходной смеси газов в процентах по объему.

8. 448 мл газообразной смеси этана, пропена и этина обесцвечивают 44,8 г 5%-ного раствора брома в  $\text{CCl}_4$ . Объем смеси при этом уменьшается вдвое. Определите состав смеси в объемных процентах. Какова ее плотность по водороду? Как разделить эту смесь на индивидуальные вещества химическими способами?

9. Смесь равных по массе количеств цинка и карбоната кальция обработали избытком раствора соляной кислоты. Рассчитайте среднюю плотность  $\rho$  образующейся смеси газов (г/л).

**10.** При термическом разложении ( $150-180^{\circ}\text{C}$ )  $100,0$  г смеси нитрата и нитрита аммония выделилось  $47,69$  г газообразных продуктов (н. у.). Определите состав смеси.

**11.** При нагревании  $2,64$  г смеси медного ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и железного ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) купоросов выделилось  $4,08$  г воды. Определите процентный состав взятой смеси.

**12.** Для полного восстановления  $200$  мл смеси оксида азота(I) и оксида азота(IV) до азота было использовано  $300$  мл водорода. После окончания реакции, конденсации паров воды и приведения смеси к начальным условиям общий объем составил  $225$  мл. Определите состав взятой смеси.

**13.** К смеси азота, водорода и метана объемом  $130$  мл добавили  $200$  мл кислорода, а затем смесь подожгли. После окончания горения и конденсации паров воды общий объем полученной смеси газов составил  $144$  мл при тех же условиях, а после пропускания продуктов сгорания через избыток раствора щелочи объем уменьшился до  $72$  мл. Найти исходные объемы азота, водорода и метана.

**14.** К  $100$  мл водного раствора, содержащего хлор и хлороводород, порциями добавляли избыточное количество твердого сульфита натрия, а затем полученную смесь нагревали до полного удаления газообразного продукта. Его количество оказалось достаточным для взаимодействия с  $300$  мл того же исходного раствора. Определите молярное соотношение хлора и хлороводорода во взятом растворе.

**15.** При полном сгорании  $9,1$  г смеси двух карбоновых кислот образовалось  $2,7$  г воды. При взаимодействии смеси кислот такой же массы с избытком водного раствора гидрокарбоната калия выделилось  $4,48$  л диоксида углерода (н. у.). Определить качественный и количественный (в процентах по массе) состав смеси кислот.

**16.** Сплав состоит из рубидия и еще одного щелочного металла. При взаимодействии  $4,6$  г сплава с водой получено  $2,241$  л водорода (н. у.). Какой металл является вторым компонентом сплава? Каковы массовые доли (%) компонентов сплава?

**17.** Над смесью металла с его оксидом пропустили водород до полного восстановления оксида, а продукт реакции растворили в разбавленной серной кислоте. Объем выделившегося при этом водорода равен объему водорода, пошедшего на восстановление исходной смеси (объемы измерены при одинаковых условиях). Какие металлы и окси-

ды удовлетворяют условию задачи? Приведите примеры таких смесей, рассчитайте в этих примерах молярные соотношения металла и его оксида.

**18.** Образец, содержащий хлориды натрия и калия, имеет массу 25 г. К водному раствору образца прибавили 840 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  (0,5 моль/л). Осадок отфильтровали, после чего опустили в раствор медную пластинку массой 100,00 г. Через некоторое время масса пластинки составила 101,52 г. Рассчитайте массовые доли компонентов исходной смеси.

**19.** 7,5 г смеси карбоната и гидрокарбоната одновалентного металла растворили в небольшом количестве воды, а к полученному раствору добавили избыток соляной кислоты. При этом выделилось 0,672 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав смеси.

**20.** При прокаливании смеси безводных солей гидрокарбоната и карбоната натрия до постоянной массы выделяется газ, объем которого составляет 60% объема газа, выделяющегося при действии соляной кислоты на полученный остаток. Вычислите молярное соотношение солей в исходной смеси.

**21.** Смесь нитратов натрия и серебра прокалили, а выделившиеся газы пропустили через воду. При этом объем газов уменьшился в 3 раза. Определите массовый состав исходной смеси.

**22.** Предполагают, что смесь металлических опилок содержит магний, алюминий и олово. При растворении 0,75 г опилок в соляной кислоте выделилось 0,784 л водорода (н. у.). При сжигании такой же навески в токе кислорода образовалось 1,31 г оксидов. Установите процентный состав исходной смеси.

**23.** Магний массой 19,2 г сожгли на воздухе. Для растворения полученного вещества понадобилось 320,7 г 20,5%-ного раствора  $\text{HCl}$ . Раствор выпарили и осадок прокалили, конденсируя летучие вещества. Определите качественный состав конденсата.

**24.** Через 22,4 л смеси водорода, кислорода и хлора (н. у.) пропустили электрический разряд. После охлаждения продуктов реакции в сосуде обнаружили газ и жидкость. На нейтрализацию жидкости пошло 1,6 г гидроксида натрия. Оставшийся в сосуде после реакции газ полностью прореагировал с нагретым оксидом меди(II), причем масса последнего уменьшилась на 0,96 г. Определите объемные доли газов, составляющих исходную смесь.

**25.** Смесь газообразных хлора и хлороводорода объемом 22,4 л пропустили над нагретыми железными опилками. Масса опилок увеличилась при этом на 42,6 г. Определите состав исходной смеси.

**26.** Имеется сплав двух металлов, взятых в молярном соотношении 1:1. При растворении в избытке соляной кислоты навески сплава массой 1,02 г или при обработке 1,7 г сплава избытком нагретого раствора NaOH получается один и тот же объем водорода (1120 мл). Из каких металлов состоит сплав, каков его процентный состав? Что можно сказать о химических свойствах этих металлов, исходя из положения в Периодической системе Д.И. Менделеева?

**27.** Сплав содержит алюминий, цинк, кремний и медь. При действии на 1 г сплава хлороводородной кислотой получается 843 мл водорода (0°C; 101,325 кПа) и 170 мг нерастворившегося остатка. При обработке образца сплава массой 500 мг раствором NaOH получается 517 мл водорода (0°C; 101,325 кПа) и также нерастворимый остаток. Определите состав сплава в массовых процентах.

**28.** Некоторое количество раствора смеси сульфатов цинка и алюминия добавили к раствору карбоната натрия с концентрацией 1 моль/л в количестве, точно необходимом для полного осаждения катионов. При реакции выделилось 448 мл газа (н. у.) и образовалось 1,9 г осадка. При взаимодействии пробы фильтрата объемом 14 мл с избытком раствора хлорида бария выпало 2,33 г осадка. Установите, какой объем раствора смеси сульфатов был взят для проведения опыта. Изменением объемов в опытах пренебечь.

**29.** Сплав содержит кадмий, олово, висмут и свинец. Образец сплава массой 1,2860 г обработали конц.  $\text{HNO}_3$ . Выпавшее при этом в осадок соединение металла А выделили, тщательно промыли, высушили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,3265 г.

К раствору, полученному после отделения осадка, прилили водный аммиак в избытке. Соединение металла Б осталось в растворе, а остальные металлы были осаждены в виде малорастворимых соединений. После отделения осадка через раствор пропустили сероводород (до насыщения). Выпавший осадок, содержащий металл Б, отделили, промыли и высушили, его масса составила 0,6613 г.

Осадок, содержащий соединения металлов В и Г, обработали избытком раствора NaOH. Раствор и осадок количественно разделили. В щелочной раствор добавили азотной кислоты до pH 5–6, затем к прозрачному раствору прилили в избытке раствор хромата калия. Выпавший желтый осадок отделили, промыли и количественно перенесли



в лабораторный стакан, в который добавили кристаллический иодид калия и разб.  $H_2SO_4$ . Образовавшийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия (с крахмалом в качестве индикатора). На титрование пошло 18,46 мл 0,1512 N раствора тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ .

Последний металл, находившийся в виде малорастворимого соединения, перевели в еще менее растворимый фосфат. Масса этого фосфата составила 0,4675 г.

1. Напишите уравнения химических реакций, которые лежат в основе количественного анализа сплава.

2. Определите, каким компонентам сплава соответствуют металлы А, Б, В и Г и рассчитайте их массовое содержание в сплаве.

**30.** Смесь хлоридов магния, железа(III) и меди(II) растворили в воде. Масса осадка, образовавшегося при добавлении избытка сульфида натрия к этому раствору, в 2,51 раза больше, чем при пропускании через него избытка сероводорода. Если в растворе заменить хлорид железа(III) на хлорид железа(II), отношение масс осадков станет равно 3,36. Определите состав смеси хлоридов в массовых долях. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в растворах хлоридов при действии на них сульфида натрия и сероводорода.

**31.** Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Газообразные продукты прокаливания пропустили через 90 г раствора гидроксида натрия. При этом щелочь полностью прореагировала, и образовался 16,55%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси (в массовых долях), если при добавлении одного из компонентов исходной смеси к полученному раствору могут образоваться две соли.

**32.** Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа. Определите состав смеси.

**33.** Сплав лития и магния растворили в разбавленной соляной кислоте. Определите процентный состав сплава, если масса выделившегося газа составила 10% от массы сплава.

**34.** Смесь порошков магния и железа массой 6,24 г разделили на две равные части. Одну часть сожгли в кислороде и получили 4,72 г продуктов сгорания. Вторую сожгли на воздухе и к продуктам сгорания (их масса оказалась равной 4,52 г) прилили раствор гидроксида натрия. Какой газ и в каком объеме при этом выделился? Приведите уравнения химических реакций.

**35.** Смесь метана и ацетилена объемом 20 мл сожгли в избытке кислорода, при этом образовалось 32 мл  $\text{CO}_2$ . Определите состав исходной смеси в объемных долях.

**36.** Газовая смесь, состоящая из водорода, метана и монооксида углерода, имеет плотность 1,715 г/л при давлении 2 атм и температуре  $0^\circ\text{C}$ . Для полного сгорания 4 объемов смеси необходимо 19 объемов воздуха (н.у.). Определите состав взятой смеси в процентах по объему.

**37.** В 95 мл кислорода сожгли 25 мл смеси метана и этана. После окончания реакции объем смеси углекислого газа и кислорода составил 60 мл. Определите состав исходной смеси.

**38.** При количественной межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных молярных соотношениях и принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений. Каково строение исходных спиртов?

**39.** Некоторое количество водного раствора серной кислоты было обработано избытком сплава натрия и магния. Выделившийся водород составил 5% от массы исходного раствора. Определите массовую долю в процентах исходного раствора серной кислоты.

**40.** К раствору 13,95 г смеси свежеполученных хлорида и бромида хрома(II) прибавили избыток раствора нитрата серебра. Выпавший осадок имел массу 32,99 г. Определите количественный состав исходной смеси.

**41.** При внесении в избыток воды 10 г сплава рубидия с цинком выделилось 1,12 л газа (в пересчете на нормальные условия). Определите состав сплава в процентах по массе.

**42.** Над 4,72 г смеси, состоящей из металлического железа и свежеприготовленных оксидов железа(II) и (III), при нагревании пропустили водород. После окончания опыта в трубке находилось 3,92 г железа и образовалось 0,90 г воды. Когда такое же количество исходной смеси внесли в избыток раствора сульфата меди, то масса смеси увеличилась до 4,96 г. Какое количество 7,3%-ной соляной кислоты (плотность 1,03) потребуется для растворения 4,72 г исходной смеси и какой объем газа при этом выделится (условия нормальные)?

**43.** При полном разложении при высокой температуре 54 г нитрита, нитрата и бихромата аммония получено 15,2 г твердого остатка. При

этом выделилось 11,2 л газа (н.у.). Определите массы компонентов исходной смеси.

**44.** При окислении 38 г смеси бензола, стирола и изопропилбензола подкисленным раствором перманганата калия образовалось 24,4 г бензойной кислоты и выделилось 6,72 л углекислого газа. Определите количественный состав смеси.

**45.** Газ, образовавшийся при действии цинка на раствор 3,32 г смеси муравьиной и уксусной кислот в 16,68 мл воды, смешали с 112 мл этилена (н.у.). После взаимодействия над платиновым катализатором объем смеси уменьшился до 672 мл (н.у.). Определите массовую долю в процентах каждой кислоты в исходном растворе.

**46.** Смесь, состоящая из пропадиена, пропена, пентадиена-1,4, 1-винилциклопентена-1, при исчерпывающем каталитическом гидрировании поглощает объем водорода, равный половине объема углекислого газа (н.у.), образующегося при сжигании такого же количества смеси. Определить объемное содержание пропадиена в парах этой смеси.

**47.** При полном сгорании 2,72 г смеси двух гомологов предельных углеводородов, отличающихся по своему составу на два атома углерода, было получено 8,36 г диоксида углерода. Какие углеводороды и в каких количествах были смешаны? Можно ли найти общий метод решения подобной задачи для смесей двух гомологов, отличающихся на  $k$  атомов углерода?

**48.** Смесь двух твердых простых веществ массой 1,52 г обработали избытком соляной кислоты. В результате реакции выделилось 0,896 л газа и осталось 0,56 г нерастворенного вещества.

Такую же навеску смеси обработали избытком 10%-ного раствора NaOH. В этом случае также выделилось 0,896 л газа, а масса твердого остатка составила 0,96 г.

В третьем эксперименте такую же навеску смеси прокаливали в отсутствие воздуха. Получено вещество, полностью растворимое в соляной кислоте с выделением 0,448 л неизвестного газа. Газ собрали и поместили в однолитровый закрытый сосуд, наполненный кислородом. После взаимодействия неизвестного газа с кислородом давление в сосуде уменьшилось приблизительно в 10 раз.

Приведите уравнения описанных реакций и подтвердите их правильность соответствующими расчетами. При решении задачи считайте, что объемы газов измерены при н.у., и округляйте значения относительных атомных масс до целых чисел.

**49.** Раствор 9,21 г свежеприготовленной смеси анилина, фенола, уксусной кислоты и этанола в гексане при реакции с избытком мелкоизмельченного натрия выделяет 1568 мл газа (н. у.). Обработка того же количества исходной смеси бромной водой приводит к образованию 9,91 г осадка. Такое же количество исходной смеси может прореагировать с 17,86 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,12). Вычислите содержание всех компонентов исходной смеси в процентах по массе.

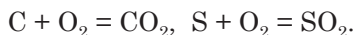
**50.** Через 10,21 г стирола пропускали газ, полученный взаимодействием бромида натрия с серной кислотой. В результате получили 18,73 г реакционной массы. Объясните полученный результат. Каков состав полученной реакционной массы?

## Решения

---

**1.** В 1 г угля содержится  $0,25 + 0,02 = 0,27$  (г) негорючих примесей и водорода, а также  $1 - 0,27 = 0,73$  (г) серы и углерода.

Если углерода  $x$  г, то серы  $(0,73 - x)$  г.



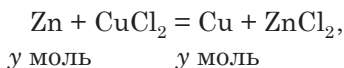
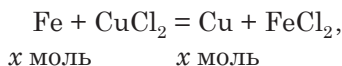
Составим уравнение:

$$\frac{44}{12}x + \frac{64}{32}(0,73 - x) = 2,62,$$

откуда  $x = 0,70$  г углерода и  $0,03$  г (3%) серы.

При сжигании 1 млн т угля сгорает  $1\,000\,000 \cdot 0,03 = 30\,000$  т серы и образуется  $(64/32) \cdot 30\,000 = 60\,000$  (т) сернистого газа в год.

**2.** Уравнения реакций:



$$A_r(Fe) = 56 \text{ г/моль}, \quad A_r(Zn) = 65 \text{ г/моль}, \quad A_r(Cu) = 64 \text{ г/моль}.$$

Поскольку масса смеси порошков железа и цинка, вступивших в реакцию, равна 6,05 г, то можно записать первое уравнение:

$$56x + 65y = 6,05.$$

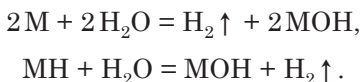
В результате двух реакций образуется  $(x + y)$  моль меди или  $64(x + y) = 6,4$  г. Получили систему уравнений:

$$\begin{cases} 56x + 65y = 6,05, \\ 64(x + y) = 6,4, \end{cases}$$

решая которую получаем  $x = 0,05$  моль и  $y = 0,05$  моль или 2,8 г Fe и 3,25 г Zn.

**3.** Определим металл. Выделившееся количество газа должно быть промежуточным между тем, которое выделилось бы из чистого металла и чистого гидрида.

Посчитаем количество водорода, которое выделится из 0,59 г щелочных металлов и их гидридов:



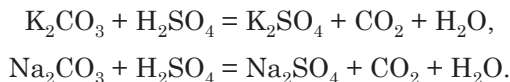
Так как в нашем случае количество газа составляет 0,1 моль, ясно, что металл – калий.

Теперь определим состав смеси. Пусть  $x$  – масса калия в смеси, тогда масса гидрида калия  $(0,59 - x)$  г. Запишем уравнение:

$$(x/39)/2 + (0,59 - x)/40 = 0,01.$$

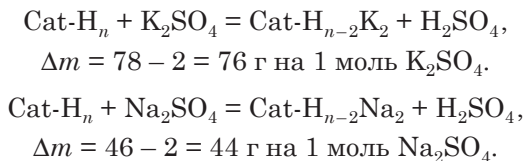
Отсюда  $x = 0,39$  (г),  $(0,59 - x) = 0,2$  (г). В исходной смеси было 66,1% калия и 33,9% гидрида калия.

**4.** Реакции с серной кислотой:

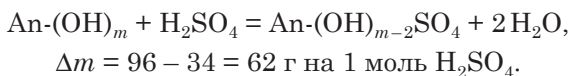


Пусть в смеси было  $x$  моль  $K_2CO_3$  и  $y$  моль  $Na_2CO_3$ . Обозначим катионит Cat- $H_n$ , анионит – An-(OH) $_m$ .

Реакции в катионите:



Реакции в анионите:



Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 76x + 44y = 12, \\ 62(x + y) = 12,4, \end{cases}$$

$$x = 0,1, y = 0,1$$

или 13,8 г  $K_2CO_3$  (56,6%) и 10,6 г  $Na_2CO_3$  (43,4%).

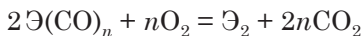
**5.** Исходя из относительных количеств А и  $H_2$ , вступающих в реакцию, определим эквивалент А, он равен 37,6. Это близко к эквиваленту хлора (валентность 1) или никеля (валентность 2) в его соединении с кислородом. Возможный вариант также – оксид олова(IV). Очевидно, Б – углекислый газ, дающий с баритовой водой белый осадок карбоната бария.

Таким образом, летучая жидкость – углеродсодержащее соединение хлора, никеля или олова, обладающее высокой летучестью. Судя по методу его получения, оно может содержать и кислород.

Возможная ошибка при решении задачи – неучет массы воздуха, т. е. архимедовой силы, действующей на ампулу с жидкостью при взвешивании. Необходимо учесть эту силу, действующую на тело объемом 1,00 мл в воздухе с плотностью  $29 \cdot 273 / (298 \cdot 22400) = 1,186$  мг/мл при  $25^\circ C$  и равную  $1,63 + 1,186 = 2,816$  мг. О необходимости учета этой силы свидетельствует и отношение навесок жидкости (не равное 2), при сжигании которых образуются одни и те же продукты в соотношении 1:2.

Запишем формулу жидкости в виде  $\Theta(CO)_n$ , где  $n$  – некоторое целое число. Если  $\Theta$  – хлор, выделившийся после сжигания навески в виде газа, то  $n$  может быть равно и 0,5.

Уравнение реакции сжигания жидкости



для этого случая приводит к следующим соотношениям:

$$x(\Theta + 28n) = 2,816 \text{ и}$$

$$(n + 1)x/2 = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4);$$

здесь  $x$  – число миллиграмм-эквивалентов вещества  $\Theta$ .

Первый вариант, когда при окислении жидкости получается  $\Theta_2$  – газ, соответствует одному из трех возможных  $\Theta$  – хлору. Подстановка  $\Theta = 35,5$  в эти уравнения приводит к отрицательным  $n$ , что абсурдно.

Другой вариант соответствует твердому веществу А – оксиду. Тогда уравнения следует записать в виде:



$$x(\Theta + 28n) = 2,816,$$

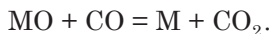
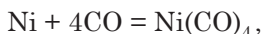
$$(n - 0,5) \cdot 0,5x = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4).$$

Отсюда  $\Theta + 28,5 = 29n$ . Подставляя возможные значения  $\Theta$ , равные 29,5 (никель, А – оксид никеля NiO) и (олово, А – оксид олова SnO<sub>2</sub>), получаем  $n = 2$  и формулы для летучей жидкости: Ni(CO)<sub>4</sub> и Sn(CO)<sub>8</sub>.

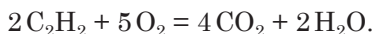
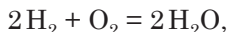
Октакарбонила олова не существует, поэтому единственный вариант, отвечающий условиям задачи – тетракарбонил никеля. Смесь, из которой получается летучий тетракарбонил, должна содержать либо металлический никель в смеси с веществом – источником второго неконденсируемого летучего продукта, например CO<sub>2</sub>, либо один из оксидов никеля в смеси с инертным веществом. В этом случае газовая смесь также содержала бы смесь паров тетракарбонила никеля и CO<sub>2</sub>.

Итак, возможны 2 варианта исходной смеси: никель и некоторый оксид (металла) или оксид никеля с инертной примесью.

Уравнения реакций:



6. Уравнения реакций:



Пусть в смеси было  $x$  моль водорода и  $y$  моль ацетилена. Тогда масса исходной смеси:

$$2x + 26y = 27 \text{ (первое уравнение системы).}$$

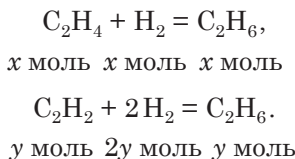
По уравнениям реакций из  $x$  моль H<sub>2</sub> получается  $x$  моль H<sub>2</sub>O, из  $y$  моль C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> –  $y$  моль H<sub>2</sub>O. Суммируя, получаем второе уравнение системы:

$$\begin{cases} 2x + 26y = 27, \\ 18x + 18y = 27, \end{cases} \text{ или } \begin{cases} 2x + 26y = 27, \\ 2x + 2y = 3, \end{cases}$$

$$x = 0,5 \text{ моль H}_2, y = 1,0 \text{ моль C}_2\text{H}_2.$$

7. Поскольку в задаче требуется определить относительные содержания компонентов смеси, расчет можно провести для 1 моль газовой смеси. В исходной смеси газов содержится  $x$  моль C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $y$  моль C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и  $z$  моль H<sub>2</sub>, следовательно  $x + y + z = 1$ . Средняя молярная масса смеси газов равна  $0,478 \cdot 22,4 = 10,7$  (г/моль).

Поскольку молекулярные массы  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$  равны, соответственно, 28, 26 и 2, получаем  $28x + 26y + 2z = 10,7$ . При пропуске над катализатором происходит гидрирование этилена и ацетилена:



Средняя молекулярная масса смеси, полученной при гидрировании, равна  $1,062 \cdot 22,4 = 23,8 < 26 < 28 < 30$ , следовательно, в конечной смеси содержится водород, т.е. углеводороды прореагировали полностью, и в конечной газовой смеси содержится  $(x + y)$  моль этана и  $(z - x - 2y)$  моль водорода; масса смеси не изменилась. Объем в процессе реакции уменьшился до  $(x + y + 2 - x - 2y) \cdot 22,4 = (z - y) \cdot 22,4$  (л), а плотность возросла до

$$\frac{10,7}{(z - y) \cdot 22,4} = 1,062,$$

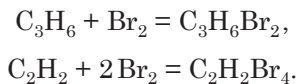
откуда  $z - y = 0,45$ .

Решая систему уравнений

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1, \\ 28x + 26y + 2z &= 10,7, \\ x - y &= 0,45, \end{aligned}$$

получаем  $x = 0,15$ ,  $y = 0,20$ ,  $z = 0,65$ , т.е. в смеси содержалось 15%  $C_2H_4$ , 20%  $C_2H_2$  и 65%  $H_2$ .

### 8. Реакции в общем виде:



Остаток (половина смеси, 0,224 л) – этан. Пусть было  $x$  моль  $C_3H_6$  и  $y$  моль  $C_2H_2$ . Из условия:

$$\begin{cases} 22,4x + 22,4y = 0,224, \\ 160x + 2 \cdot 160y = 2,24 \quad (\text{масса } Br_2). \end{cases}$$

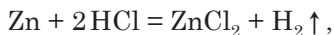
Отсюда  $x = 0,006$ ,  $y = 0,004$ , этана – 0,01 моль. Состав смеси: 30% пропена, 20% этина, 50% этана.

$$D_{H_2} = (0,3 \cdot 42 + 0,2 \cdot 26 + 0,5 \cdot 30) / 2 = 16,4.$$



9. Пусть цинка было  $x$  моль, карбоната кальция —  $y$  моль, массы соответственно равны  $65x$  (г) и  $100y$  (г). По условию  $65x = 100y$ , откуда  $y = 0,65x$ .

Получается  $x$  моль или  $2x$  г водорода и  $y$  моль или  $44y$  г  $\text{CO}_2$ .



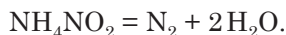
Масса полученной смеси газов  $(2x + 44y)$  г, объем  $22,4(x + y)$  л. Средняя плотность:

$$\rho = \frac{2x + 44y}{22,4(x + y)}.$$

Подставляя  $y = 0,65x$ , получим

$$\rho = \frac{2x + 44 \cdot 0,65x}{22,4(x + 0,65x)} = 2 + \frac{44 \cdot 0,65}{22,4 \cdot 1,65} = 0,83 \text{ г/л}.$$

10. Запишем уравнения разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ :



Составим систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_2) &= 100,0, \\ m(\text{NH}_4\text{NO}_3)M(\text{N}_2\text{O})/M(\text{NH}_4\text{NO}_3) + \\ + m(\text{NH}_4\text{NO}_2)M(\text{N}_2)/M(\text{NH}_4\text{NO}_2) &= 47,69. \end{aligned}$$

Решив систему уравнений, получим  $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 35,0$  г,  $m(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 65,0$  г.

11. Пусть масса медного купороса в исходной смеси составляет  $x$  г, тогда масса железного купороса составит  $(2,64 - x)$  г. Определим массу воды, выделившейся при нагревании  $x$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $(2,64 - x)$  г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



$$250 \text{ г — } 90 \text{ г},$$

$$x \text{ г — } 25 \text{ г}.$$



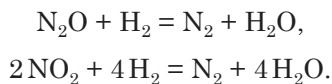
$$278 \text{ г — } 126 \text{ г},$$

$$(2,64 - x) \text{ г} \text{ --- } \frac{126(2,64 - x)}{278} \text{ г.}$$

Общая масса воды составит  $9x/25 + 126(2,64 - x)/278 = 1,08$ ;  $x = 1,25$  г.

В исходной смеси содержалось 1,25 г медного и  $2,64 - 1,25 = 1,39$  (г) железного купороса. Процентный состав взятой смеси:  $1,25/2,64 = 0,4735$  или 47,35% медного и  $1,39/2,64 = 0,5265$  или 52,65% железного купороса.

## 12. Уравнения реакций:



Как видно, объем образовавшегося азота не может быть больше начального объема смеси оксидов азота, если количество водорода соответствует этим уравнениям. Но, по условиям задачи, конечный объем (225 мл) больше начального (200 мл), что указывает на избыток водорода и полное протекание реакции.

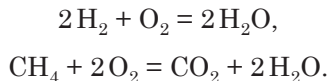
Пусть в исходной смеси было  $x$  мл оксида азота(I) и  $y$  мл оксида азота(IV). Начальный объем смеси  $x + y = 200$  мл.

Конечная смесь состоит из избыточного водорода и азота. Объем азота равен  $x + 0,5y$ , что следует из уравнений реакции. Объем прореагировавшего водорода равен  $x + 2y$ , а его избыток  $300 - x - 2y$ , откуда конечный объем смеси:

$$\begin{aligned} 225 &= x + 0,5y + 300 - x - 2y, \\ y &= 50 \text{ мл}, x = 200 - y = 150 \text{ мл}. \end{aligned}$$

Объем оксида азота(I) – 150 мл, оксида азота(IV) – 50 мл.

## 13. Уравнения реакций:



Согласно уравнениям, в результате горения первоначальный объем смеси водорода и метана уменьшается. По условию задачи, начальный объем смеси равен 130 мл, а общий объем после сгорания – 144 мл.

Поскольку азот не вступает в реакцию и его объем не меняется, кислород был в избытке и реакции горения прошли до конца.

$$V(\text{CO}_2) = V(\text{CH}_4) = 144 - 72 = 72 \text{ (мл)}.$$

Объем смеси после горения:

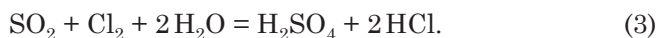
$$144 = 130 + 200 - V(\text{H}_2) - 1/2 V(\text{H}_2) - 72,$$

где  $1/2V(\text{H}_2)$  – объем  $\text{O}_2$ , соединившегося с водородом,  $V(\text{H}_2)$  – объем  $\text{O}_2$ , соединившегося с  $\text{CH}_4$ . Отсюда  $V(\text{H}_2) = 28$  мл,  $V(\text{N}_2) = 130 - 72 - 28 = 30$  мл.

**14.** Уравнения химических реакций:



«Возврат» диоксида серы в новую порцию раствора:



Сравним уравнения (2) и (3). Пусть в исходном растворе содержалось  $x$  моль хлора. Поскольку объем второй порции раствора утроен, то и хлора в ней больше в 3 раза –  $3x$  моль. Тогда и диоксида серы должно было выделиться  $3x$  моль, для чего хлороводорода должно прореагировать  $6x$  моль. Однако по уравнению (1)  $x$  моль хлора дают дополнительно  $2x$  моль хлороводорода.

Таким образом, в исходном растворе на  $x$  моль хлора приходилось  $6x - 2x = 4x$  моль хлороводорода, т. е. молярное соотношение газов составляло 1:4.

Диоксид серы, выделяющийся в реакции (2), может реагировать с содержащимся в смеси хлором по уравнению (3). Однако, это не повлияет на общее количество выделившегося диоксида, т. к. получившиеся кислоты дадут с избытком сульфита эквивалентные количества диоксида серы.

**15.** Начнем с решения стандартной «задачи на смеси», т. е. по суммарному уравнению вытеснения угольной кислоты упомянутыми карбоновыми кислотами (или одной из них):



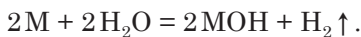
4,48 л  $\text{CO}_2$  – это  $4,48/22,4 = 0,2$  моль газа, следовательно, в смеси кислот содержалось 0,2 моль группы  $\text{COON}$ . 2,7 г воды – это  $2,7/18 = 0,15$  моль, что соответствует 0,3 моль атомов водорода. Из них 0,2 моль входило в состав группы  $\text{COON}$ . Остается  $0,3 - 0,2 = 0,1$  моль атомов водорода, масса которых равна 0,1 г.

Молярная масса  $\text{COON}$  равна 45 г/моль; 0,2 моль  $\text{COON}$  имеют массу  $45 \cdot 0,2 = 9,0$  (г), следовательно, в 9,1 г смеси кислот содержалось только 0,2 моль  $\text{COON}$  и 0,1 моль Н.

Таким образом, смесь кислот, по существу, состоит только из групп  $\text{COOH}$  и дополнительного количества атомов водорода. Это возможно лишь в том случае, если смесь состоит из муравьиной ( $\text{HCOOH}$ ) и щавелевой ( $\text{HOOC-COOH}$ ) кислот.

Поскольку только в муравьиной кислоте содержится дополнительный к группе  $\text{COOH}$  атом водорода, то ей и принадлежат избыточные 0,1 моль  $\text{H}$ . Соответственно, муравьиной кислоты – 0,1 моль или 4,6 г. Остальная масса ( $9,1 - 4,6 = 4,5$  г) приходится на щавелевую кислоту. Состав смеси: 50,5% муравьиной и 49,5% щавелевой кислот.

**16.** Уравнение реакции:



$\text{M}$  – щелочной металл,  $\nu(\text{H}_2) = 0,1$  моль,  $\nu(\text{M}) = 0,2$  моль. Средняя молярная масса  $M_{\text{ср}} = m/\nu = 4,6/0,2 = 23$  (г/моль) соответствует атомной массе натрия, из чего следует, что вторым компонентом сплава может быть только щелочной металл с относительной массой меньше 23. Это литий, сплав состоит из рубидия и лития.

$$\nu(\text{Rb}) + \nu(\text{Li}) = 0,2 \text{ (моль)},$$

$$m(\text{Rb}) + m(\text{Li}) = 4,6 \text{ (г)},$$

$$\nu(\text{Rb})M(\text{Rb}) + \nu(\text{Li})M(\text{Li}) = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb})M(\text{Rb}) + [0,2 - \nu(\text{Rb})]M(\text{Li}) = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb}) \cdot 85,5 + [0,2 - \nu(\text{Rb})] \cdot 7 = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb}) = 0,0408 \text{ (моль)}; \nu(\text{Li}) = 0,1592 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, состав смеси:

$$\omega(\text{Rb}) = \frac{0,0408 \cdot 85,5 \cdot 100}{4,6} \approx 76\%,$$

$$\omega(\text{Li}) = \frac{0,1592 \cdot 7 \cdot 100}{4,6} \approx 24\%.$$

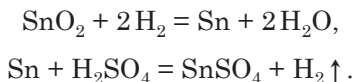
**17.** Смесь должна удовлетворять следующим условиям:

а) металл должен реагировать с разбавленной серной кислотой, а его оксид – полностью восстанавливаться водородом;

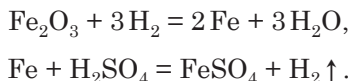
б) металл в оксиде должен иметь бóльшую положительную степень окисления, чем в сульфате, полученном при реакции металла с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Примеры смесей:

1) Sn и SnO<sub>2</sub>, молярное соотношение 1:1.

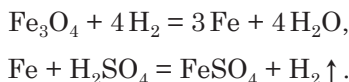


2) Fe и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



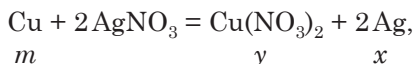
1 моль Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при восстановлении образует 2 моль Fe, при растворении которого в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется 2 моль H<sub>2</sub>. 1 моль Fe при растворении в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует 1 моль водорода. Всего получается 3 моль H<sub>2</sub>. Следовательно, молярное отношение металла и оксида в смеси 1:1.

3) Fe и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



1 моль Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> образует 3 моль Fe, 3 моль Fe восстанавливают 3 моль H<sub>2</sub> из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому молярное отношение металла и оксида в смеси равно 1:1.

**18.** Пусть  $x$  г – масса осажденного серебра,  $y$  г – масса растворенной меди.  $A(\text{Cu}) = 63,5$  г/моль,  $A(\text{Ag}) = 108$  г/моль.



$$65,3/y = 2,108/x,$$

$$x - y = 101,52 - 100,00 = 1,52 \text{ (г)},$$

$$x = 1,52 + y,$$

$$\frac{65,3}{y} = \frac{216}{1,52 + y}, \quad y = 0,63 \text{ (г)}, \quad x = 2,15 \text{ (г) Ag}^+.$$

Масса нитрата серебра составляет  $(840/1000) \cdot 0,5 \cdot 170 = 71,4$  (г),

$$170 \text{ г AgNO}_3 \text{ — } 108 \text{ г Ag}^+,$$

$$71,4 \text{ г — } x \text{ г},$$

$$x = 45,36 \text{ (г) Ag}^+.$$

Таким образом, масса серебра, пошедшего на осаждение составляет  $45,36 - 2,15 = 43,21$  (г).

Определим массу хлорида:

$$108 \text{ г Ag}^+ \text{ — } 35,5 \text{ г Cl}^-,$$

$$43,2 \text{ г — } x \text{ г},$$

$$x = 14,2 \text{ г Cl}^-.$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}, M(\text{KCl}) = 74,6 \text{ г/моль}.$$

Пусть  $z$  – масса NaCl в смеси,  $k$  – масса KCl в смеси.

$$z \text{ г NaCl содержит } 35,5/58,5x \text{ Cl}^-,$$

$$k \text{ г KCl — } 35,5/74,6x \text{ Cl}^-,$$

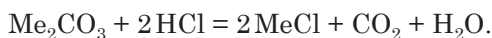
$$\frac{35,5z}{58,5} + \frac{35,5k}{74,6} = 14,2,$$

$$z + k = 25.$$

Откуда  $z = 17,6$  (г) NaCl или 70,2%,  $k = 7,4$  (г) KCl, или 29,8%.

**19.** В воде растворяются только карбонаты щелочных металлов. Обозначим атомную массу металла как  $A$ .

Предположив, что смесь содержит только карбонат, получим:



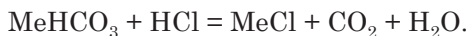
Из  $(2A + 60)$  г  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  получается 22,4 л  $\text{CO}_2$ ,

из 7,5 г  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  — 0,672 л  $\text{CO}_2$ ,

$$(2A + 60) \cdot 0,672 = 7,5 \cdot 22,4,$$

$$A = 95.$$

Предположив, что смесь содержит только гидрокарбонат:

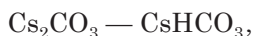


Из  $(A + 61)$  г  $\text{MeHCO}_3$  получается 22,4 л  $\text{CO}_2$ ,

из 7,5 г  $\text{MeHCO}_3$  — 0,672 л  $\text{CO}_2$ ,

$$\text{получаем } A = 189.$$

Реальное значение атомной массы находится между 95 и 189. В периодической системе только один такой щелочной металл – цезий. Определим количество молей  $\text{CO}_2$ :  $0,672/22,4 = 0,03$  (моль). Общее количество карбоната и гидрокарбоната также 0,03 моль.



$$\begin{aligned}
 &326 \text{ г} - 194 \text{ г}, \\
 &x \text{ г} - (7,5 - x) \text{ г}, \\
 &x/326 + (7,5 - x)/194 = 0,03, \\
 &\text{откуда } x = 4,15 \text{ г}.
 \end{aligned}$$

В смеси содержалось 4,15 г или 55,33%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и  $7,5 - 4,15 = 3,35$  (г) или 44,67%  $\text{CsHCO}_3$ .

## 20. Прокаливание:



Обработка остатка HCl:



Пусть в смеси на 1 моль  $\text{NaHCO}_3$  приходится  $x$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При прокаливании из 1 моль  $\text{NaHCO}_3$  образуется 0,5 моль  $\text{CO}_2$ , а в остатке содержится  $(0,5 + x)$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

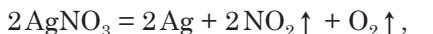
По условию:  $V_1(\text{CO}_2) = 0,6 V_2(\text{CO}_2)$ , т. е.  $v_1(\text{CO}_2) = 0,6v_2(\text{CO}_2)$ :

$$0,5 = 0,6(0,5 + x), \text{ отсюда } x = 0,333.$$

Молярное соотношение  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходной смеси составляет:

$$v(\text{NaHCO}_3) : v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 0,333 = 3 : 1.$$

## 21. Уравнения реакций:



$$x \text{ моль} \qquad \qquad \qquad x \text{ моль} \quad x/2 \text{ моль}$$



$$y \text{ моль} \qquad \qquad \qquad y/2 \text{ моль}$$

При пропускании  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$  через воду оксид азота(IV) поглощается полностью (так как кислород, согласно уравнениям реакции, в избытке):

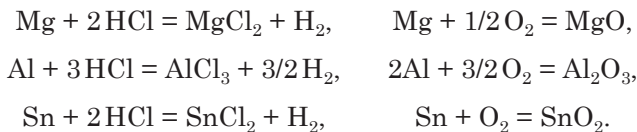


$$x \text{ моль} \quad x/4 \text{ моль}$$

Первоначально было  $(x + x/2 + y/2)$  моль газа, затем  $(x + x/4)$  моль поглотилось. Отсюда  $x + x/4 = 2/3(x + x/2 + y/2)$  или  $y = 3/4x$ .

Итак, в смеси было 170  $x$  г  $\text{AgNO}_3$  и  $85 \cdot 3/4x = 63,75x$  г  $\text{NaNO}_3$ , что составляет 72,72%  $\text{AgNO}_3$  и 27,28%  $\text{NaNO}_3$ .

**22.** Пусть в смеси  $x$  г магния,  $y$  г алюминия и  $z$  г олова (или, соответственно,  $x/24$ ,  $y/27$  и  $z/118,7$  моль каждого металла).



Из уравнений следует:

1 моль магния вытесняет 22,4 л водорода,  
 $x/24$  моль магния —  $(x/24) \cdot 22,4/1$  л водорода.

Аналогично для алюминия и олова, а также для реакций окисления:

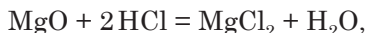
1 моль магния образует 40 г оксида,  
 $x/24$  моль магния —  $(x/25) \cdot 40/1$  г оксида.

Запишем систему уравнений:

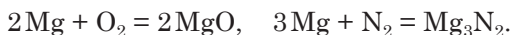
$$\begin{aligned} x + y + z &= 0,75, \\ (x/24) \cdot 22,4 + (y/27) \cdot 1,5 \cdot 22,4 + (z/118,7) \cdot 22,4 &= 0,784, \\ (x/24) \cdot 40 + (y/27) \cdot 51 + (z/118,7) \cdot 150,7 &= 1,31. \end{aligned}$$

Решая эту систему, получим  $x = 0,48$  г магния,  $y = 0,27$  г алюминия, олово в смеси отсутствует ( $z = 0$ ).

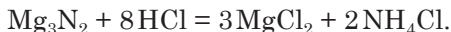
**23.** Оксид магния растворяется в кислоте:



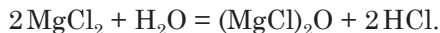
при этом использовали  $320,7 \cdot 0,205 = 65,74$  (г) HCl, или 1,80 моль. Для растворения  $19,2/24 = 0,8$  (моль) магния требуется 1,60 моль соляной кислоты. Поскольку кислоты оказалось на 0,20 моль больше, то в продуктах горения должно быть еще какое-либо соединение, содержащее магний. Таким соединением, по-видимому, может быть нитрид магния  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , образующийся наряду с оксидом при горении магния на воздухе:



При растворении нитрида в кислоте:

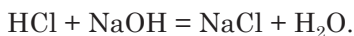
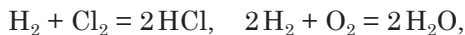


При прокаливании продуктов будет идти реакция:

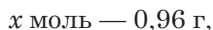
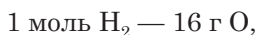
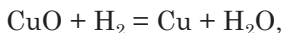


Таким образом, в конденсате присутствуют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl и  $\text{H}_2\text{O}$ .

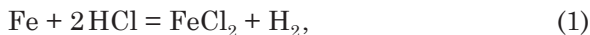


**24. Уравнения реакций:**

На нейтрализацию HCl пошло 1,6 г NaOH, что составляет 0,04 моль. Следовательно,  $\nu(\text{HCl}) = 0,04$  моль. На образование HCl пошло по 0,02 моль  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . С оксидом меди прореагировал избыток  $\text{H}_2$ :



На образование воды пошло  $1 - (0,06 + 0,02 + 0,02) = 0,9$  моль газов, из них 0,6 моль  $\text{H}_2$  и 0,3 моль  $\text{O}_2$ . Таким образом, состав смеси:  $\text{Cl}_2 - 0,448$  л (2%),  $\text{O}_2 - 6,72$  л (30%),  $\text{H}_2 - 15,232$  л (68%).

**25. Возможные реакции:**

Пусть  $x$  моль – количество хлора,  $(1 - x)$  моль – количество HCl в смеси. Тогда  $71x$  г – масса хлора, а  $36,5(1 - x)$  г – масса хлороводорода. Поскольку масса железных опилок при прокаливании в смеси хлора и хлороводорода увеличилась на 42,6 г, можно записать следующее соотношение:

$$71x + 36,5(1 - x) - (1 - x) = 42,6.$$

Отсюда  $x = 0,2$  моль хлора (4,48 л), а хлороводорода было  $1 - x = 0,8$  моль (17,92 л). Поскольку в избытке в смеси хлороводород (а не хлор), то реакция (3) не идет. Реально, конечно, какое-то количество  $\text{FeCl}_3$  образуется, но в задачах, как правило, считают, что реакции идут количественно.

**26.** Исходя из условия задачи, можно прийти к выводу, что с кислотой реагируют оба металла, а со щелочью – один, т.е. один из металлов, образующих сплав, амфотерный.

*1-й вариант решения.* Следует определить понятие эквивалента химического элемента – это такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. 1120 мл соответствует 0,1 моль атомов

водорода. Таким образом, в 1,7 г сплава содержится 0,1 эквивалента амфотерного металла, а в 1,02 г – в сумме 0,1 эквивалента обоих металлов, т. е.  $1,02/1,7 = 0,06$  эквивалента амфотерного металла и, соответственно, 0,04 эквивалента другого металла. Учитывая это, а также то, что металлы в сплаве содержатся в эквимольном соотношении, получаем, что валентности металлов относятся как 2:3, причем амфотерный металл – трехвалентный. В итоге приходим к уравнению  $0,06x + 0,04y = 1,02$ , где  $x$  и  $y$  – значения эквивалентов, или  $3x + 2y = 51$ , причем  $3x = A(M1)$ ,  $2y = A(M2)$ , т. е. сумма атомных масс металлов равна 51. Из Периодической таблицы находим, что это алюминий и магний. Далее легко найти процентный состав сплава: 53% алюминия и 47% магния.

*2-й вариант решения.* Объем  $H_2$ , выделяемого вторым металлом из кислоты  $1120 \cdot 1,02/1,7 = 672$  (мл), следовательно, первый металл выделяет  $1120 - 672 = 448$  (мл)  $H_2$ .

Отношение валентностей  $V_1(H_2)/V_2(H_2) = B_1/B_2 = 448/672 = 2:3$ . Валентность определяется малым целым числом (1–3). Следовательно, валентности металлов равны 2 и 3. Отсюда объем водорода из кислоты, если количества металлов составляли по  $n$  моль, равен

$$(1 + 2/3) \cdot 22400n = 1120,$$

$$n = 0,02.$$

$$(A_1 + A_2) \cdot 0,02 = 1,02,$$

$$A_1 + A_2 = 51.$$

Далее, как в первом решении, с помощью Периодической таблицы определяем металлы (Al и Mg) и состав сплава.

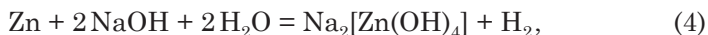
**27.** Из компонентов сплава с хлороводородной кислотой реагируют алюминий и цинк:



Исходя из закона Авогадро, рассчитаем количество  $H_2$ , выделившегося при обработке 1 г сплава:

$$v_1(H_2) = V(H_2)/V_M = 0,843/22,414 = 0,03761 \text{ моль} = 37,61 \text{ ммоль}.$$

С гидроксидом натрия в растворе реагируют алюминий, цинк и кремний:





Полученное при этом количество  $\text{H}_2$  (в расчете на 1 г сплава) составляет:

$$v_2(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 0,517}{22,414} = 0,04613 \text{ моль} = 46,13 \text{ ммоль}$$

Стехиометрические количества  $\text{H}_2$ , получаемые при химическом растворении алюминия по реакциям (1) и (3), одинаковы. Равны также количества  $\text{H}_2$  в реакциях (2) и (4) с участием цинка. На основании этого находим количество  $\text{H}_2$ , выделяемое в реакции с кремнием, по разности:

$$\Delta v(\text{H}_2) = 46,13 - 37,61 = 8,52 \text{ ммоль.}$$

Согласно уравнению реакции (5) это количество водорода соответствует количеству кремния, равному

$$v(\text{Si}) = 8,52/2 = 4,26 \text{ ммоль.}$$

Отсюда вычисляем массу и массовую долю кремния (его атомная масса 28,09 г/моль) в сплаве:

$$m(\text{Si}) = n(\text{Si}) A(\text{Si}) = 4,26 \cdot 28,09 = 119,7 \text{ мг,}$$

$$\omega(\text{Si}) = m(\text{Si}) \cdot 100/m(\text{сплава}) = 119,7 \cdot 100/1000 = 11,97\%.$$

Нерастворимый остаток после обработки сплава кислотой содержит кремний и медь. Масса кремния в образце известна, по разности масс находим содержание меди (атомная масса 63,55 г/моль) в сплаве:

$$m(\text{Si} + \text{Cu}) = 170 \text{ мг,} \quad m(\text{Cu}) = 170 - 119,7 = 50,3 \text{ (мг).}$$

$$\omega(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) \cdot 100/m(\text{сплава}) = 50,3 \cdot 100/1000 = 5,03\%.$$

Разность масс образца сплава и остатка при обработке кислотой дает массу прореагировавших алюминия и цинка:

$$m(\text{Al} + \text{Zn}) = 1000 - 170 = 830 \text{ (мг).}$$

Пусть масса алюминия составляет  $x$  мг, тогда масса цинка будет равна  $(830 - x)$  мг. Исходя из стехиометрии уравнений реакций (1) и (2), выразим количества  $\text{H}_2$ , соответствующие израсходованным металлам (атомная масса алюминия 26,98 г/моль, цинка 65,39 г/моль):

$$\text{в реакции (1): } v(\text{H}_2) = \frac{3x}{2A(\text{Al})} = \frac{3x}{2 \cdot 26,98} \text{ ммоль,}$$

$$\text{в реакции (2): } v(\text{H}_2) = \frac{830 - x}{A(\text{Zn})} = \frac{830 - x}{65,39} \text{ ммоль.}$$

Суммарное количество  $H_2$ , полученное в реакциях (1) и (2), известно, значит можно записать равенство:

$$\frac{3x}{2 \cdot 26,98} + \frac{830 - x}{65,39} = 37,61,$$

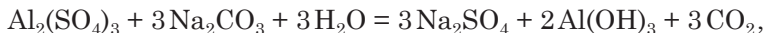
$$x = 618,2 \text{ мг.}$$

Таким образом, в 1000 мг сплава содержится 618,2 мг алюминия и  $830 - 618,2 = 211,8$  (мг) цинка. Массовые доли алюминия и цинка в сплаве:

$$\omega(\text{Al}) = 618,2 \cdot 100/1000 = 61,82\%,$$

$$w(\text{Zn}) = 211,8 \cdot 100/1000 = 21,18\%.$$

**28.** Задача, хоть и проходила через гребенку рецензий Всесоюзной олимпиады школьников по химии (1981 г.), использует запретный «нечестный» прием: для расчетов необходимо написать экзотические уравнения реакций, происходивших при сливании растворов. К тому же уравнения сомнительные из-за образования в одном из них несуществующего соединения – весового гидроксида алюминия:



Если в исходном растворе содержалось  $x$  моль сульфата алюминия, то после реакции было получено  $3x$  моль сульфата натрия,  $2x$  моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $2x \cdot 78$  (г), при этом выделилось  $3x$  моль  $\text{CO}_2$ .

Соответственно, из  $u$  моль сульфата цинка получилось  $u$  моль сульфата натрия, выпало  $0,5u$  моль или  $0,5u \cdot 224$  (г) основного карбоната цинка и выделилось  $0,5u$  моль  $\text{CO}_2$ .

Всего было получено  $448/22400 = 0,02$  (моль)  $\text{CO}_2$  и выпало 1,9 г суммы осадков. Запишем алгебраическую систему уравнений:

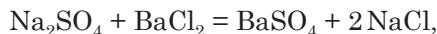
$$156x + 112y = 1,9,$$

$$3x + 0,5y = 0,02.$$

Решение системы дает  $x = 0,005$  моль  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $y = 0,01$  моль  $\text{ZnSO}_4$ .

Таким образом, 0,005 моль сульфата алюминия прореагировали с 0,015 моль карбоната натрия; 0,01 моль сульфата цинка – с 0,01 моль карбоната, т. е. в добавленном растворе соды содержалось 0,025 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а объем этого раствора при концентрации 1 моль/л был равен 25 мл. В результате образовалось 0,025 моль сульфата натрия, которые содержались во всем объеме фильтрата.

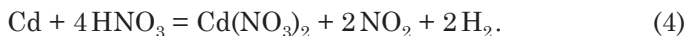
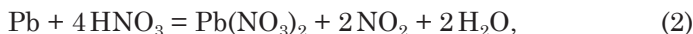
Из 14 мл пробы фильтрата было осаждено  $2,33/233 = 0,01$  моль сульфата бария:



т.е. образовавшиеся 0,025 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  содержались в  $14 \cdot 0,025/0,01 = 35$  мл раствора.

Если пренебречь объемом выпавших осадков и изменением объема раствора при смешении жидкостей, то суммарный объем фильтрата равен 35 мл, из которых 25 мл приходится на взятый объем раствора карбоната, а 10 мл – на объем исходного раствора смеси сульфатов.

**29.** При действии на сплав азотной кислоты протекают следующие реакции:



Из полученных соединений в осадок выпадает гидрат оксида олова(IV), который при прокаливании переходит в оксид  $\text{SnO}_2$ .

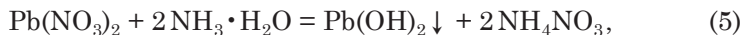
Исходя из эквивалентного соотношения, 1 моль Sn ( $A = 118,71$ ) эквивалентен 1 моль  $\text{SnO}_2$  ( $M = 150,7$ ), рассчитываем массу олова в остатке:

$$m(\text{Sn}) = \frac{A(\text{Sn})m(\text{SnO}_2)}{M(\text{SnO}_2)} = \frac{118,7 \cdot 0,3265}{150,7} = 0,2571 \text{ (г)}.$$

Отсюда находим массовую долю олова в сплаве:

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,2571 \cdot 100}{1,2860} = 19,99\% \approx 20\%.$$

При последующем действии водного аммиака (в избытке) на раствор, содержащий ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , только кадмий дает растворимый аммиакат, который далее взаимодействует с сероводородом с образованием нерастворимого сульфида кадмия:



Таким образом, металл Б – кадмий. Расчет массовой доли кадмия в сплаве по массе сульфида кадмия выполняется аналогично расчету содержания олова по массе его оксида. Исходим из того, что 1 моль Cd ( $A = 112,4$ ) соответствует 1 моль CdS ( $M = 144,5$ ).

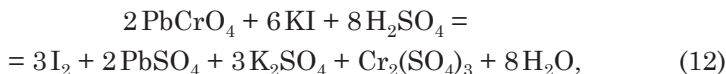
$$m(\text{Cd}) = \frac{A(\text{Cd})m(\text{CdS})}{M(\text{CdS})} = \frac{112,4 \cdot 0,6613}{144,5} = 0,5143 \text{ г,}$$

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{0,5143 \cdot 100}{1,2860} = 39,99\% \approx 40\%.$$

При обработке раствором щелочи осадка, состоящего из гидроксидов свинца и висмута, полученных в реакциях (5) и (6), в раствор переходит только  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , который дает комплексную соль:



Таким образом, металл В – свинец. Последующий количественный анализ свинца в растворе основан на следующих реакциях:



Содержание свинца в сплаве рассчитываем по результатам титрования на основе закона эквивалентности:

$$v_{\text{экр}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = v_{\text{экр}}(\text{I}_2) = v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-}) = V(\text{S}_2\text{O}_4^{2-})N(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}),$$

$$v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-}) = 18,46 \times 10^{-3} \cdot 0,1512 = 2,79 \times 10^{-3} \text{ (моль).}$$

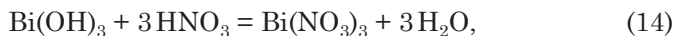
Согласно уравнению (12) 1 моль  $\text{Pb}^{2+}$  соответствует 1 моль иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ , который принимает три электрона при окислении  $\text{Cr}^{\text{III}}$  до  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ , т. е.

$$v(\text{Pb}^{2+}) = v(\text{CrO}_4^{2-}) = v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-})/3 = 0,93 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Отсюда находим массовую долю свинца ( $A = 207,2$ ) в сплаве:

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,93 \times 10^{-3} \cdot 207,2 \cdot 100}{1,2860} = 14,99\% \approx 15\%.$$

Оставшийся металл Г – висмут. Для количественного анализа этого металла гидроксид висмута сначала растворяют в кислоте, а затем осаждают ионы  $\text{Bi}^{3+}$  фосфат-ионами:



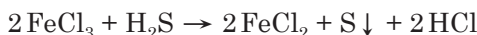
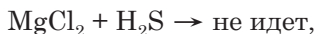
Массовую долю висмута в сплаве рассчитываем по массе осадка фосфата висмута, 1 моль  $\text{Bi}$  ( $A = 209$ ) соответствует 1 моль  $\text{BiPO}_4$  ( $M = 304$ ):

$$m(\text{Bi}) = \frac{A(\text{Bi})m(\text{BiPO}_4)}{M(\text{BiPO}_4)} = \frac{209 \cdot 0,4675}{304} = 0,3214 \text{ (г)},$$

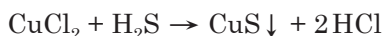
$$\omega(\text{Bi}) = \frac{0,3214 \cdot 100}{1,2860} = 25\%.$$

Таким образом, сплав состоит из 40%  $\text{Cd}$ , 20%  $\text{Sn}$ , 25%  $\text{Bi}$ , 15%  $\text{Pb}$ .

**30.** При пропускании сероводорода в раствор смеси хлоридов магния ( $a$  моль), железа(III) ( $b$  моль) и меди(II) ( $1 - a - b$  моль):



(масса осадка  $32b/2 = 16b$ ),

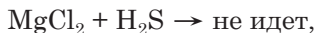


(масса осадка  $96 - 96a - 96b$ ).

Общая масса осадка:  $96 - 96a - 80b$  (г).

$$\frac{96 + 8b - 38a}{96 - 96a - 80b} = 2,51. \quad (1)$$

При добавлении сероводорода к смеси хлоридов магния ( $a$  моль), железа(II) ( $(162,5/127)b = 1,28b$  моль) и меди(II) ( $1 - a - b$  моль):



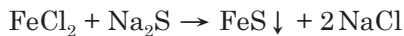
(масса осадка  $96 - 96a - 96b$ ).

Общая масса осадка:  $96 - 96a - 96b$  (г).

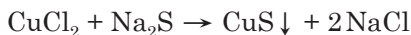
При добавлении сульфида натрия:



(масса осадка  $58a$ );



(масса осадка  $1,28b \cdot 88$ );



(масса осадка  $96 - 96a - 96b$ ).

Общая масса осадка:  $96 - 38a + 16,6b$  (г).

$$\frac{96 - 38a + 16,6b}{96 - 96a - 96b} = 3,36. \quad (2)$$

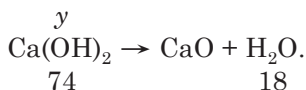
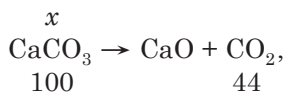
Решив систему уравнений (1) и (2), получим  $a = 0,2$  моль  $\text{MgCl}_2$ ,  $b = 0,5$  моль  $\text{FeCl}_2$ ,  $c = 0,3$  моль  $\text{CuCl}_2$ . Находим состав смеси:

$$\omega(\text{MgCl}_2) = \frac{0,2 \cdot 95 \cdot 100}{0,2 \cdot 95 + 0,5 \cdot 162,5 + 0,3 \cdot 135} = \frac{19 \cdot 100}{140,75} = 13,50\%,$$

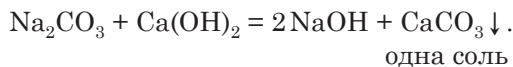
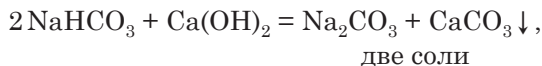
$$\omega(\text{FeCl}_3) = \frac{0,5 \cdot 162,5 \cdot 100}{140,75} = \frac{81,25 \cdot 100}{140,75} = 57,72\%,$$

$$\omega(\text{CuCl}_2) = 100 - 13,50 - 57,72 = 28,78\%.$$

### 31. Термическое разложение:



Пусть  $x$  – число моль карбоната кальция в смеси,  $y$  – число моль гидроксида кальция в смеси. Тогда  $100x + 74y = 31,1$ .



Поскольку по условию задачи при добавлении одного из компонентов исходной смеси к полученному после реакции со щелочью раствору образовалось две соли ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$ ), то в растворе находился продукт реакции –  $\text{NaHCO}_3$ . Отсюда



$$\omega(\text{NaHCO}_3) = m(\text{NaHCO}_3)/m(\text{раствора}),$$

$$0,1655 = \frac{84x}{90 + 44x + 18y}.$$

Получили систему уравнений:

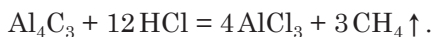
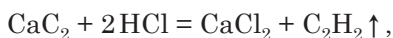
$$\begin{cases} 100x + 74y = 31,1, \\ 84x = 0,1655(90 + 44x + 18y), \end{cases}$$

решая которую, находим:  $x = 0,2$  (моль),  $y = 0,15$  (моль).

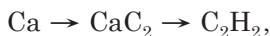
Карбоната кальция в смеси  $100 \cdot 0,2 = 20$  (г) или 64,3%, гидроксида кальция  $74 \cdot 0,15 = 11,1$  (г) или 35,7%.

**32.** Даже если бы весь газ (11,2 л) состоял из  $\text{C}_2\text{H}_2$ , в нем было бы только 12 г С, следовательно, углерод в избытке.

Происходящие реакции:



Стехиометрические схемы:



Выделилось  $x$  моль  $\text{CH}_4$  и  $(0,5 - x)$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$ , которые образовались из  $(1/3)x$  моль  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $(0,5 - x)$  моль  $\text{CaC}_2$ , соответственно. Эти количества карбидов получены из  $(4/3)x$  моль Al и  $(0,5 - x)$  моль Ca соответственно. Отсюда:

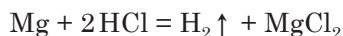
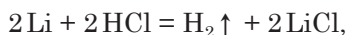
$$(4/3)x \cdot 27 + (0,5 - x) \cdot 40 = 18,8,$$

$$36x + 20 - 40x = 18,8,$$

$$x = 0,3 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, исходная смесь содержала 0,4 моль Al (10,8 г) и 0,2 моль Ca (8 г).

**33.** Обозначим массу лития в сплаве через  $x$ , а магния – через  $y$ . Из уравнений реакций

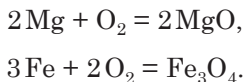


видно, что при взаимодействии с кислотой 7 г лития выделяется 1 г водорода, а значит, на 1 г лития выделяется  $1/7$  г водорода. Точно так же на 1 г магния выделяется  $2/24 = 1/12$  г водорода. Получаем два уравнения:

$$\begin{aligned}x + y &= 100\%, \\x/7 + y/12 &= 0,1(x + y),\end{aligned}$$

решая которые находим, что содержание лития в сплаве равно 28%.

**34.** В кислороде оба металла сгорают однозначно:



Пусть магния было  $x$  моль, железа  $y$  моль, тогда масса смеси

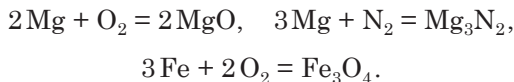
$$24x + 56y = 6,24/2 = 3,12,$$

масса продукта сгорания

$$40x + (232/3)y = 4,72.$$

Решая систему уравнений, находим  $x = 0,06$  моль магния,  $y = 0,03$  моль железа.

А вот при горении в воздухе магний частично реагирует с азотом, образуя нитрид магния:

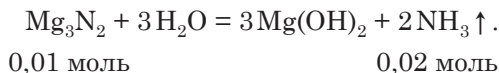


Пусть с азотом прореагировало  $z$  моль магния, а с кислородом  $(0,06 - z)$  моль магния; тогда массу продуктов сгорания можно выразить следующим образом:

$$4,52 = \underset{\text{MgO}}{(0,06 - z) \cdot 40} + \underset{\text{Mg}_3\text{N}_2}{(z/3) \cdot 100} + \underset{\text{Fe}_3\text{O}_4}{(232/3) \cdot 0,03},$$

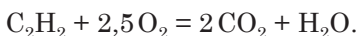
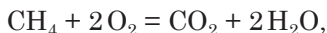
отсюда  $z = 0,03$  моль.

Из 0,03 моль магния образуется 0,01 моль нитрида магния, из которого под действием воды выделяется 0,02 моль аммиака:



Объем аммиака  $V = 0,02 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,448 \text{ л (н.у.)}$ .

**35.** При сгорании происходят процессы:

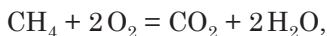


Соотношение объемов  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ , а в случае ацетиленов —  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:2$ , т. е. на каждый 1 моль ацетиленов приходится 1 моль избытка углекислого газа. Объем продуктов превышает объем исходной смеси на  $32 - 20 = 12$  мл, значит, и ацетиленов было 12 мл, а метана — 8 мл, что составляет 60% и 40% соответственно.

**36.** Масса 1 моль смеси  $1,715 \cdot 22,4/2 = 19,208$  г/моль. Пусть в смеси  $x$  моль% водорода,  $y$  моль% метана и  $(100 - x - y)$  моль%  $\text{CO}$ . Тогда для плотности получим уравнение:

$$2x/100 + 16y/100 + 28(100 - x - y) = 19,208.$$

Сгорание происходит в соответствии с уравнениями:

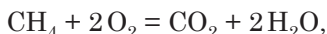


Для 4 объемов смеси необходимо  $0,20 \cdot 19 = 3,8$  объема кислорода или 0,95 моль на 1 моль смеси; для  $x/100$  моль водорода —  $x/(2 \cdot 100)$  моль кислорода. Аналогично,  $2y/100$  и  $(100 - x - y)/(2 \cdot 100)$  моль кислорода для метана и оксида углерода, соответственно. Отсюда второе уравнение:

$$\frac{x}{100} \cdot 2 + \frac{y}{100} \cdot 16 + \frac{100 - x - y}{100} \cdot 28 = 19,208.$$

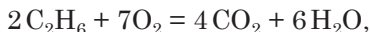
Решив уравнение, найдем состав смеси:  $y = 30\%$  метана,  $x = 20\%$  водорода, остаток — 50% оксида углерода(II).

**37.** Обозначим объем метана через  $x$  мл, тогда объем этана в смеси составит  $(25 - x)$  мл. Найдем количество кислорода, пошедшего на сжигание этих газов, а также количество полученного  $\text{CO}_2$ .



1 мл  $\text{CH}_4$  взаимодействует с 2 мл  $\text{O}_2$ , образуя 1 мл  $\text{CO}_2$ ,

$x$  мл  $\text{CH}_4$  — 2 мл  $\text{O}_2$  —  $x$  мл  $\text{CO}_2$ .



2 мл  $\text{C}_2\text{H}_6$  взаимодействует с 7 мл  $\text{O}_2$ , образуя 4 мл  $\text{CO}_2$ ,

$(25 - x)$  мл  $\text{C}_2\text{H}_6$  —  $7(25 - x)/2$  мл  $\text{O}_2$  —  $4(25 - x)/2$  мл  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, при сгорании 25 мл смеси израсходовано всего кислорода:

$$2x + 7(25 - x)/2 = (175 - 3x)/2 \text{ (мл)},$$

а осталось:

$$95 - (175 - 3x)/2 = (15 + 3x)/2 \text{ (мл)}.$$

При этом углекислого газа образовалось:

$$x + 4(25 - x)/2 = (50 - x) \text{ (мл)}.$$

60 мл получается из  $(50 - x)$  мл  $\text{CO}_2$  и  $(15 + 3x)/2$  мл  $\text{O}_2$ .

$$(15 + 3x)/2 + 50 - x = 60,$$

$$x = 5.$$

Таким образом, в смеси было 5 мл или 20% метана, и 20 мл или 80% этана.

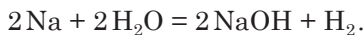
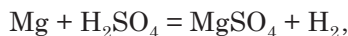
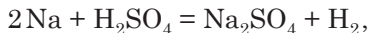
**38.** Рассчитаем среднюю молекулярную массу эфира:  $36/(10,8/18) = 60$ . Из простых эфиров только диметиловый имеет молекулярную массу, меньшую 60 (46).

Таким образом, один из спиртов – метиловый. Теперь обозначим молекулярную массу углеводородного радикала второго спирта через  $x$ . Тогда, исходя из молярных соотношений и средней молекулярной массы, получаем:

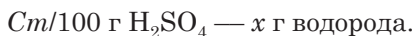
$$46 + (25 + 16 + x) + (x + 16 + x) = 60 \cdot 3,$$

откуда  $x = 29$ , что соответствует этильному радикалу. Следовательно, для получения эфиров использовались этиловый и метиловый спирты.

**39.** Пусть масса раствора серной кислоты  $m$  г. Тогда, по условию, выделилось  $0,05m$  г водорода. При растворении сплава в серной кислоте происходят реакции:



Если концентрация раствора серной кислоты  $C$ , то в растворе содержалось  $Cm/100$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(100 - C)m/100$  г  $\text{H}_2\text{O}$ .



$$x = Cm/4900 \text{ (г) } H_2.$$

$2 \cdot 18 \text{ г } H_2O$  дают  $2 \text{ г}$  водорода,

$m(100 - C)/100 \text{ г } H_2O$  —  $y \text{ г}$  водорода.

$$y = m(100 - C)/1800 \text{ (г) } H_2.$$

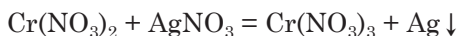
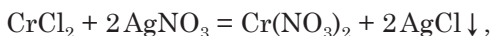
Тогда  $x + y = 0,05m$  или

$$\frac{C}{49} + \frac{100 - C}{18} = 5,$$

$$31C = 490,$$

$$C = 15,8\%.$$

#### 40. Уравнения реакций:



или в сумме



Аналогично



Предположим, что в смеси было  $x \text{ г } CrCl_2$  и  $(13,95 - x) \text{ г } CrBr_2$ . Считаем реакции протекающими количественно:

$123 \text{ г } CrCl_2$  образуют  $395 \text{ г}$  осадка  $AgCl$  и  $Ag$ ,  
 $x \text{ г } CrCl_2$  —  $(395/123)x \text{ г}$  осадка  $AgCl$  и  $Ag$ .

$212 \text{ г } CrBr_2$  образуют  $484 \text{ г}$  осадка  $AgBr$  и  $Ag$ ,  
 $(13,95 - x) \text{ г}$  —  $(484/212)x \text{ г}$  осадка  $AgBr$  и  $Ag$ .

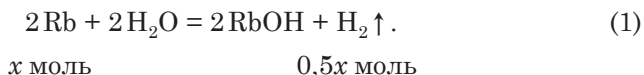
Составим уравнение:

$$(395/123)x + (484/212)(13,95 - x) = 32,99,$$

$$\text{откуда } x = 1,23.$$

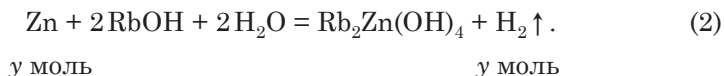
Итак, в смеси было  $1,23 \text{ г } CrCl_2$  ( $0,01 \text{ моль}$ ) и  $12,72 \text{ г } CrBr_2$  ( $0,06 \text{ моль}$ ).

41. При реакции рубидия с водой выделяется водород и образуется раствор щелочи:



Предположим, инерция мышления не позволяет нам вспомнить, что такой раствор реагирует с цинком, тогда путем элементарных расчетов получаем состав смеси: 85,5% Rb, 14,5% Zn ... и получаем свои 4 балла из 10 возможных за верное решение.

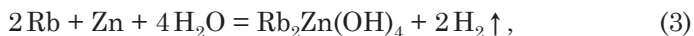
На самом деле цинк растворяется в растворе щелочи:



Количество реагирующего цинка определяется количеством гидроксида рубидия, т. е. металлического рубидия в исходной смеси. Цинк прореагирует полностью, если  $y \leq 2x$ . При этом условии состав сплава может быть рассчитан решением системы уравнений:

$$\begin{cases}
 85,5x + 65y = 10, \\
 0,5x + y = 1,12/22,4 = 0,05,
 \end{cases}$$

Получается  $x = 0,127$  и  $y = -0,0135$ , т. е. в смеси отрицательное количество цинка, и вариант с полным растворением цинка не подходит. Следовательно,  $y > 2x$ . Для определения состава сплава запишем формальное суммарное уравнение реакции:



при этом, как мы уже выяснили, весь RbOH расходуется на реакцию с цинком и водой. В соответствии с этим уравнением

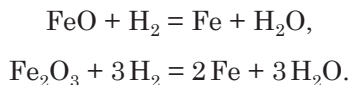
$2 \cdot 85,5$  г Rb и  $65$  г Zn выделяют  $44,8$  л  $\text{H}_2$ ,

$x_1$  г Rb и  $y_1$  г Zn —  $1,12$  л  $\text{H}_2$ ,

откуда  $x = 4,275$  г Rb и  $1,625$  г Zn или в сумме  $5,9$  г, остальное количество ( $4,1$  г) приходится на цинк, оставшийся после реакции (2).

Итак, состав в сплаве  $42,5\%$  рубидия и  $57,25\%$  цинка.

**42.** При восстановлении оксидов железа водородом идут два параллельных процесса:



Если обозначить количество г-атомов железа в смеси через  $x$ , а количество моль оксидов железа(II) и (III) соответственно через  $y$  и  $z$ , то можно составить систему алгебраических уравнений.

Масса смеси:

$$56x + 72y + 160z = 4,72.$$

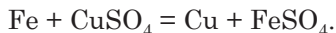
Общее количество железа после восстановления:

$$56x + 56y + 112z = 3,92 \quad \text{или} \quad x + y + 2z = 0,007.$$

Количество полученной воды:

$$18y + 54z = 0,90 \quad \text{или} \quad y + 3z = 0,05.$$

На первый взгляд, теперь ничего не стоит определить состав смеси. Однако эту систему уравнений нельзя решить, ведь второе и третье уравнения математически однородны, а химически они описывают один и тот же процесс. Поэтому для определения состава смеси придется составить еще одно алгебраическое уравнение, исходя из процессов, которые происходят при обработке смеси раствором соли меди.

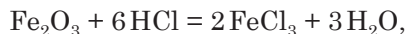
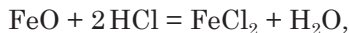
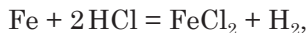


Легко увидеть, что увеличение массы смеси после реакции прямо пропорционально количеству металлического железа (оксиды железа с раствором сульфата меди не реагируют). Каждые 56 г железа замещаются на 64 г меди – масса увеличивается на 8 г. Отсюда можно получить еще одно алгебраическое уравнение:

$$8x = 4,96 - 4,72 = 0,24.$$

Сразу находим значение  $x = 0,03$ . Значит, в смеси содержалось  $56 \cdot 0,03 = 1,68$  г металлического железа. Теперь из предыдущих уравнений легко вычислить количество оксида железа(II) ( $y = 0,02$  моль,  $72 \cdot 0,02 = 1,44$  г) и оксида железа(III) ( $z = 0,01$  моль,  $160 \cdot 0,01 = 1,60$  г).

Дальше при решении задачи очень хочется воспользоваться обычным методом – написать уравнения реакций каждого из компонентов смеси с соляной кислотой:

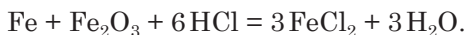


потом провести вычисления по этим уравнениям, найти количество выделившегося водорода (0,03 моль, т. е. 672 мл) и израсходованной

соляной кислоты (0,16 моль, которые содержатся в 80 г, или 77,7 мл 7,3%-ного раствора).

И, наконец, написать... неправильный ответ! На самом деле и водорода выделится меньше, и соляной кислоты тоже израсходуется меньше.

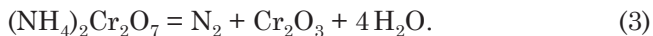
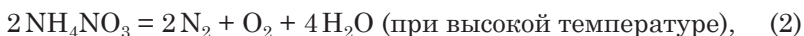
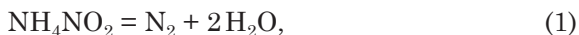
Дело в том, что производные трехвалентного железа легко восстанавливаются в соли двухвалентного железа металлическим железом или водородом «в момент выделения». А металлического железа, как мы уже подсчитали, в смеси достаточно.



Если учесть этот процесс, то окажется, что из 0,03 г-атомов железа одна треть (0,01 г-атома) пойдет на восстановление оксида железа(III) (его в смеси было 0,01 моль). А вот остальное железо вытеснит водород из кислоты.

Теперь не составит большого труда вычислить количество выделяющегося водорода (0,02 моль, т. е. 448 мл) и общий расход соляной кислоты (0,14 моль HCl, которые содержатся в 70 г, или 67,9 мл 7,3%-ного раствора).

#### 43. Реакции разложения:



Поскольку единственное твердое вещество, остающееся после прокаливании, это оксид хрома(III), то можно посчитать, сколько бихромата аммония было в исходной смеси и сколько азота из него получилось:

Из 232 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  получается 152 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 22,4 л  $\text{N}_2$ ,

из  $x$  г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — 15,2 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $y$  л  $\text{N}_2$ .

Откуда  $x = 23,2$  г,  $y = 2,24$  л.

Приводим задачу к стандартной «задаче на смеси»: вычитаем из общей массы исходной смеси массу бихромата, получаем суммарную массу нитрита и нитрата  $54 - 23,2 = 30,3$  г. А объем выделившихся при разложении этих двух веществ газов (без воды, т. к. условия нормальные):  $11,2 - 2,24 = 8,96$  л.

Решаем эту стандартную задачу. Пусть нитрита  $n$  г, тогда нитрата —  $(30,3 - n)$  г. По реакции (1) получится  $22,4n/54$  л азота. По реакции (2)

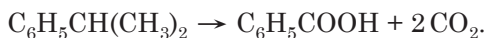
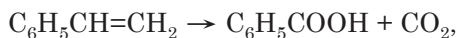


получится  $44,8(30,3 - n)/160$  л  $N_2$  +  $22,4(30,3 - n)/160$  л  $O_2$ . В сумме получаем

$$44,8(30,3 - n)/160 + 22,4(30,3 - n)/160 = 8,96,$$

откуда  $n = 9$  (г)  $NH_4NO_2$ ,  $(30,3 - n) = 21,3$  (г)  $NH_4NO_3$ .

**44.** Пусть в смеси  $x$  моль стирола и  $y$  моль изопропилбензола. 6,72 л углекислого газа составляют 0,3 моль, 24,4 г бензойной кислоты — 0,2 моль. Реакции окисления:

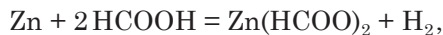


Поскольку бензол не окисляется в этих условиях, получим:

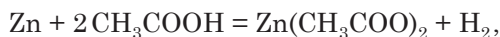
$$x + 2y = 0,3, \quad x + y = 0,2, \quad x = y = 0,1.$$

Итак, в смеси 10,4 г стирола, 12,0 г изопропилбензола и 15,6 г бензола.

**45. Первый способ.**



$$2 \cdot 46 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 22,4 \text{ л}$$



$$2 \cdot 60 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 2 \text{ г}$$



Обозначим массу муравьиной кислоты через  $x$  г, тогда масса уксусной кислоты составит  $(3,32 - x)$  г. После реакции в смеси было 112 мл этана и 560 мл непрореагировавшего водорода ( $672 - 112 = 560$ ). В результате взаимодействия цинка с кислотами выделилось  $560 + 112 = 672$  (мл)  $H_2$ . Как видно из уравнений реакций,

из  $2 \cdot 46$  г  $HCOOH$  образуется 22400 мл  $H_2$ ,

из  $x$  г  $HCOOH$  —  $y$  мл  $H_2$ ,

$$y = 5600x/23 \text{ (мл)}.$$

из  $2 \cdot 60$  г  $CH_3COOH$  образуется 22400 мл  $H_2$ ,

из  $(3,32 - x)$  г  $CH_3COOH$  —  $y_1$  мл  $H_2$ ,

$$y_1 = 560(3,32 - x)/3 \text{ (мл)}.$$

$$5600x/23 + 560(3,32 - x)/3 = 672,$$

$$x = 0,92.$$

Масса  $\text{HCOOH}$  составляет 0,92 г, масса  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $3,32 - 0,92 = 2,4$  (г). Масса раствора  $3,32 + 16,68 = 20$  (г). Таким образом, массовая доля  $\text{HCOOH}$  составляет  $0,92/20 = 0,046$  или 4,6%, массовая доля  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $2,4/20 = 0,12$  или 12%.

*Второй способ.*

Обозначим массу муравьиной кислоты через  $x$  г, уксусной – через  $y$  г. Тогда можно записать:  $x + y = 3,32$ .

Определим массу водорода, полученного в результате реакций:

$2 \cdot 46$  г  $\text{HCOOH}$  образуют 2 г  $\text{H}_2$ ,

$x$  г  $\text{HCOOH}$  —  $x_1$  г  $\text{H}_2$ ,

$$x_1 = x/46 \text{ (г)}.$$

$2 \cdot 60$  г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуют 2 г  $\text{H}_2$ ,

$y$  г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $y_1$  г  $\text{H}_2$ ,

$$y_1 = y/60 \text{ (г)}.$$

Из 112 мл этилена и 112 мл водорода образуется 112 мл этана, т. е. в смеси газов содержится 112 мл этана и избыток водорода:  $672 - 112 = 560$  (мл). Поскольку на образование 112 мл этана израсходовано 112 мл водорода, то его первоначальный объем  $560 + 112 = 672$  (мл). Определим количество выделившегося водорода:

22400 мл  $\text{H}_2$  — 2 г (или 1 моль),

672 мл  $\text{H}_2$  —  $x_2$  г (или  $x_3$  моль),

$$x_2 = 0,06 \text{ г},$$

$$x_3 = 672/22400 = 0,03 \text{ (моль)}.$$

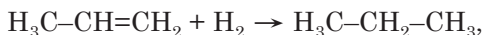
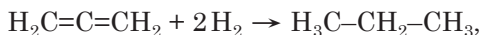
Суммируем уравнения:  $x/46 + y/60 = 0,06$ . Решаем систему уравнений:

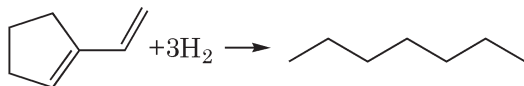
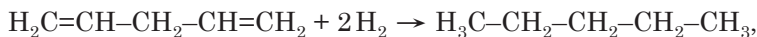
$$\begin{cases} x + y = 3,32, \\ x/46 + y/60 = 0,06, \end{cases}$$

$$x = 0,92 \text{ г}, \quad y = 2,4 \text{ г}.$$

Массовая доля  $\text{HCOOH}$ :  $0,92/20 = 0,046$  или 4,6%, массовая доля  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $2,4/20 = 0,12$  или 12%.

**46.** Реакции гидрирования (цикл размыкается тоже, поскольку гидрирование «исчерпывающее»):





Пусть в смеси было  $a$  моль пропадиена,  $b$  моль пропена,  $c$  моль пентадиена,  $d$  моль винилциклопентена. Тогда количество водорода для полного гидрирования:  $2a + b + 2c + 3d$ . По реакциям сжигания количество образующегося  $\text{CO}_2$  составляет  $3a + 3b + 5c + 7d$ .

Согласно условию,

$$2a + b + 2c + 3d = 0,5(3a + 3b + 5c + 7d)$$

$$\text{или } 0,5a = 0,5b + 0,5c + 0,5d$$

$$\text{или } a = b + c + d,$$

т. е. количество  $a$  равно количеству остальных компонентов смеси или 50 моль%.

**47.** Примем за  $n$  среднее количество атомов углерода в молекуле «усредненного» углеводорода, тогда  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 14n + 2$ ,  $M(\text{CO}_2) = 44n$ .

Значение  $n$  зависит от соотношения масс составляющих смесь углеводородов:

$$\frac{14n + 2}{44n} = \frac{2,72}{8,36},$$

откуда  $n = 6,33$ , т. е. углеводороды – либо  $\text{C}_5 + \text{C}_7$ , либо  $\text{C}_6 + \text{C}_8$ . В смеси было 26,5%  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  и 73%  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  или 79%  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и 21%  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

**48.** Строго говоря, задача не является задачей «на смеси». Но, поскольку расчеты все равно параллельные, мы поместили ее в этот раздел.

а) Реакция с соляной кислотой:

$$1,52 - 0,56 = 0,96 \text{ г металла прореагировало,}$$

$$\text{образовалось } 0,896 \text{ л } \text{H}_2.$$

$$\text{Атомная масса металла } M = 11,2 \cdot 0,96 / 0,896n = 12n \text{ г.}$$

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
12	I	C – не подходит,
24	II	Mg,
36	III	Cl – не подходит,



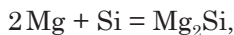
б) Реакция со щелочью:  $1,52 - 0,56 = 0,56$  (г), элементы выделили 0,896 л  $\text{H}_2$ . Атомная масса элемента:  $M = 11,2 \cdot 0,56 / 0,896n = 7n$  (г).

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
7	I	Li – не подходит,
14	II	N – не подходит,
21	III	Ne – не подходит,
28	IV	Si.

Реакция:  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ .

в) Взаимодействие элементов друг с другом:



0,96 г Mg + 0,56 г Si = 1,52 г силицида  $\text{Mg}_x\text{Si}_y$ .

Массовые доли:

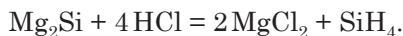
$$\omega(\text{Mg}) = 0,96/1,52 = 0,63,$$

$$\omega(\text{Si}) = 0,56/1,52 = 0,37,$$

$$x:y = 0,63/24 : 0,37/28 = 2:1,$$

что подтверждает формулу силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

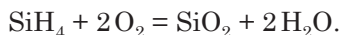
г) Реакция силицида с кислотой:



0,02 моль

0,02 моль.

д) Реакция силана с кислородом:



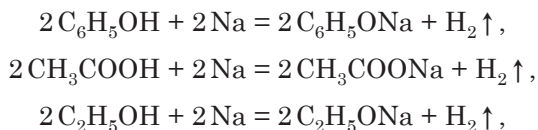
Кислорода было 1 литр или 0,0446 моль. Расход кислорода в реакции составил 0,04 моль, т.е. после осталось 0,0046 моль  $\text{O}_2$ . Принимаем, что температура неизменна и сопоставляем давление в сосуде до и после реакции:  $P_2 = (0,0046/0,04)P_1$ , что соответствует 0,1 $P_1$ .

**49.** Пример перекрестных вычислений – несколько задач на смеси, объединенных в одну.

Пусть в смеси было  $a$  моль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $b$  моль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $c$  моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $d$  моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Тогда масса исходной смеси, выраженная через мольные величины, равна

$$93,12a + 94,11b + 60,05c + 46,05d = 9,21. \quad (1)$$

С металлическим натрием реагируют фенол, уксусная кислота и этанол:



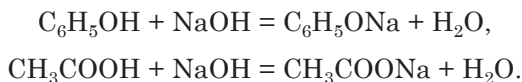
выделяя соответственно 0,5*b*, 0,5*c* и 0,5*d* моль водорода. По условию, при реакции с натрием выделилось 1,568 л или 0,07 моль водорода, откуда следует второе алгебраическое уравнение:

$$0,5b + 0,5c + 0,5d = 0,07 \quad \text{или} \quad b + c + d = 0,14. \quad (2)$$

При действии бромной воды выпали осадки трибромфенола и триброманилина, масса которых, выраженная в мольных величинах, дает третье алгебраическое уравнение:

$$329,8a + 330,8b = 9,90. \quad (3)$$

С водным раствором щелочи реагируют фенол и уксусная кислота:



В реакцию вступило  $17,86 \cdot 1,12 \cdot 0,112 = 2,24$  г (0,04 моль) КОН, что дает четвертое алгебраическое уравнение:

$$b + c = 0,04. \quad (4)$$

Решая систему уравнений (1)–(4), получаем  $a = 0,02$ .

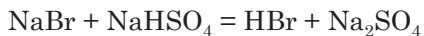
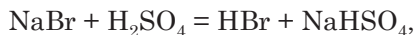
Таким образом, в смеси – 0,941 г анилина (10,2%),

$b = 0,01$  – в смеси 1,862 г фенола (20,2%),

$c = 0,03$  – в смеси 1,801 г уксусной кислоты (19,6%) и

$d = 0,1$  – в смеси 4,60 г этанола (49,9%).

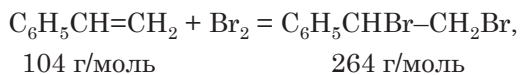
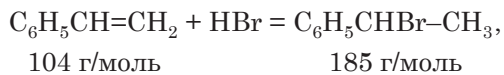
**50.** Пример неоднозначного решения, в котором ответ никак не согласуется с каким-либо одним вариантом. А все потому, что при взаимодействии бромида натрия с серной кислотой наряду с основными реакциями:



протекает также реакция



Со стиролом реагируют HBr и Br<sub>2</sub>:



$$x + y = 18,73,$$

$$x/185 + y/264 = 10,21/104.$$

Решая систему уравнений, получаем  $x = 16,83$  (г)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}_3$ ,  
 $y = 1,9$  г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ .