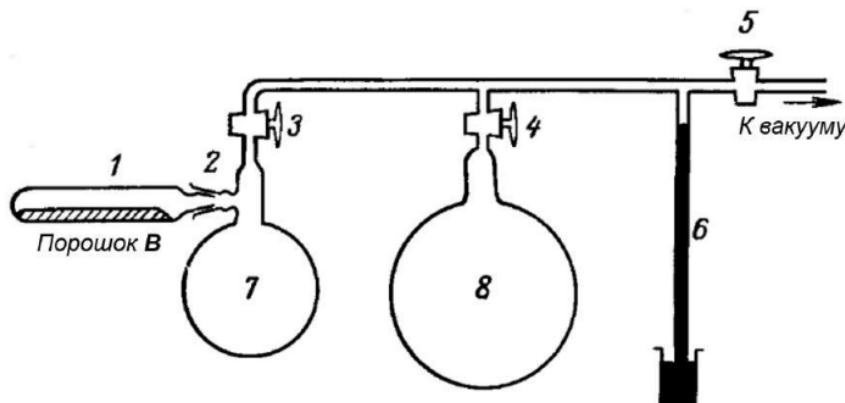


Задача 10-3

Простое вещество **A** элемента **X** получают в лаборатории только в тех случаях, когда оно требуется для особых целей. Если же оно будет использовано в качестве инертного газа, то применяют так называемый «чистый **A**» в баллонах. Особо чистое **A** можно получить разложением соли **B** ($\omega(\text{X}) = 64.62\%$) (*р-ция 1*), которая должна быть предварительно очищена перекристаллизацией и высушена. Ниже представлена схема установки для получения **A**:



Получение чистого **C** необходимо выполнять с использованием защитного экрана. Разбавленные растворы **C** сравнительно безопасны и их можно получать экстракцией из водного раствора.

а) Приготавливают 2 М раствор гипохлорита натрия пропуская хлор (*р-ция 2*) в охлаждаемый до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ крепкий раствор NaOH . Для определения концентрации оставшегося NaOH отбирают 5.00 мл полученного раствора, проводят разложение гипохлорита с помощью перекиси водорода (*р-ция 3*), помещают его в мерную колбу на 100 мл и раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой. На титрование 25.00 мл аликвоты этого раствора затрачивается 11.24 мл 0.1000 М раствора HCl .

б) К 70 мл 2 М раствора **F** добавляют 13.4 г **G** и ещё 6.0 г **G** (*р-ция 4*) для будущей полной нейтрализации щелочи в растворе, полученном по способу а.

в) Затем при перемешивании и охлаждении прибавляют 125 мл 2 М раствора гипохлорита натрия (*р-ция 5*). Водный раствор, содержащий **C**, экстрагируют эфиром и соединенные экстракты высушивают над CaCl_2 . Далее весь экстракт переносят в мерную колбу на 1000 мл и доводят до метки сухим эфиром. Для анализа из колбы отбирают 25 мл переносят в колбу на 100.0 мл и доводят до метки. Содержание **C** определяют йодометрическим титрованием. К аликвоте исследуемого раствора 20.00 мл добавляют 10.00 мл 10 % KI подкисленного серной кислотой (*р-ция 6*), на титрование в среднем затрачивается 22.75 мл 0.1000 М раствора тиосульфата натрия (*р-ция 7*).

При взаимодействии **C** с избытком гипохлорита образуется **D** (*р-ция 8*), а при значительном избытке **F** – **E** (*р-ция 9*).

Вопросы:

1. Запишите формулы веществ **A** – **G**, если все они содержат **X**. Ответ обоснуйте. Рассчитайте выход вещества **C**.
2. Напишите уравнения реакций 1 – 9.
3. Почему разложение **B** проводят в вакууме? Какую функцию выполняет колба 7? Есть ли опасность взрыва при использовании установки, изображённой на рисунке? Ответы кратко обоснуйте.

Решение задачи 10-3 (автор: Романов А.С.)

1. Судя по предложенному описанию (газ для создания инертной атмосферы, образующий соединения) **A** – это азот N_2 . Особо чистый азот получают разложением азидов металлов. Воспользовавшись массовой долей, определим металл:

$$M(\mathbf{M}) = M(N) \cdot 3 \frac{1-\omega(N)}{\omega(N)} = 3 \cdot 14.007 \frac{1-0.6462}{0.6462} \approx 23.00 \text{ г/моль}$$

Следовательно, **B** – это азид натрия NaN_3 .

Вычислим концентрацию щёлочи по результатам титрования раствора гипохлорита:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 11.24}{25.00} \cdot \frac{100}{5.00} = 0.8992 \text{ моль/л}$$

Согласно пункту **б** для нейтрализации щелочи в 125мл раствора гипохлорита добавляют 6.0 г вещества **G**. Это позволяет вычислить эквивалентную массу **G**:

$$\begin{aligned} \nu(\text{NaOH}) &= C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0.8992 \text{ моль/л} \cdot 0.125 \text{ л} = 0.1224 \text{ моль} \\ m_{\text{экв}}(\mathbf{G}) &= m(\mathbf{G})/\nu(\text{NaOH}) = 6.0/0.1224 \approx 53.4 \text{ моль} \end{aligned}$$

Подобное значение эквивалентной массы может говорить или о том, что кислота **G** двухосновная, либо о том, что в состав **G** входит элемент с нецелой молярной массой. Так как таких элементов с $M < 53$ немного, проверим эту версию. После вычитания молярной массы хлора $53.4 - 35.5 \approx 18$. Следует иметь в виду, что масса **G** дана с низкой точностью (две значащие цифры), поэтому нет смысла подбирать катион 17.88 г/моль , только 2 значащие цифры достоверны и следует округлять на последней стадии вычислений. Молярной массе 18 г/моль отвечает катион NH_4^+ , который проявляет кислотные свойства. Таким образом, **G** – хлорид аммония NH_4Cl .

Логично предположить, что использование для нейтрализации хлорида аммония не добавляет реагентов, а значит, образующийся в реакции нейтрализации аммиак уже присутствует в реакционной смеси, тогда вещество **F** – это аммиак NH_3 .

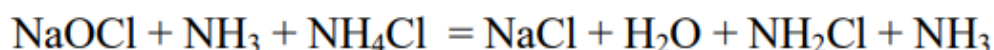
И так, в реакционной смеси присутствуют NH_3 , NH_4Cl , $NaCl$ и $NaOCl$. Надо полагать, что реагенты берут в близких к стехиометрическим количествах, т.к. избыток гипохлорита или аммиака приводит к другим продуктам.

$$\begin{aligned} \nu(\text{NH}_3) &= C(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) + \nu(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0.07 + 0.1224 \\ &= 0.2624 \text{ моль} \end{aligned}$$

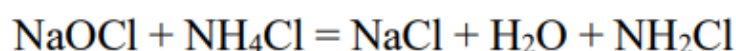
$$\nu(\text{NaOCl}) = C(\text{NaOCl}) \cdot V(\text{NaOCl}) = 2 \cdot 0.125 = 0.250 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = 13.4/53.5 = 0.250 \text{ моль}$$

Подобное соотношение предполагает, что в реакции участвуют NH_3 , NH_4Cl и NaOCl в мольном отношении 1 : 1 : 1.

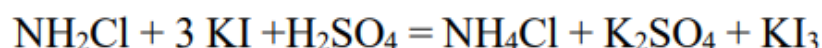


В этом уравнении аммиак слева и справа, его можно сократить, тогда получится:



Аммиак, видимо, создаёт щелочную среду.

Вычислим концентрацию NH_2Cl в эфирном растворе:



$$C(\text{NH}_2\text{Cl}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot V(\text{NH}_2\text{Cl})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 22.75}{2 \cdot 20.00} \cdot \frac{100.0}{25.00} = 0.2275 \text{ моль/л}$$

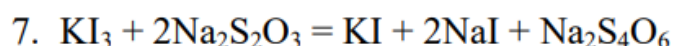
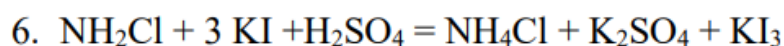
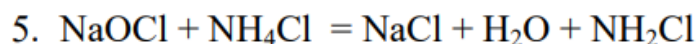
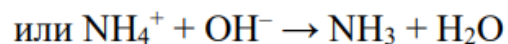
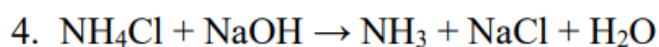
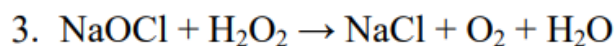
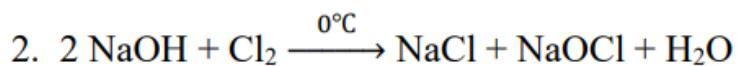
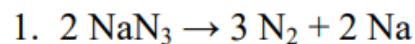
Так как объём колбы 1000 мл, в ходе реакции было получено

$$\nu(\text{NH}_2\text{Cl}) = 0.2275 \text{ моль.}$$

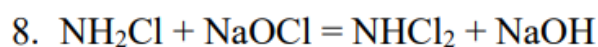
Согласно предыдущим расчетам хлорид аммония и гипохлорит натрия берут в стехиометрическом соотношении, значит выход реакции составляет:

$$\eta = 0.2275/0.250 = 0.91 = 91\%.$$

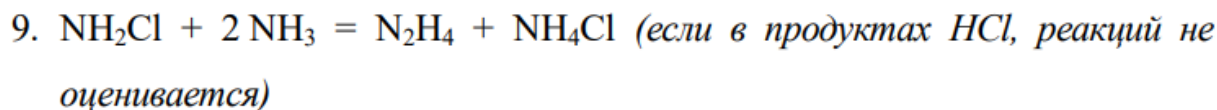
2. Уравнения реакций:



В избытке NaOCl протекает реакция:



А в избытке аммиака



A	B	C	D	E	F	G
N ₂	NaN ₃	NH ₂ Cl	NHCl ₂	N ₂ H ₄	NH ₃	NH ₄ Cl

3. Если разложение азида натрия проводить на воздухе, то это не позволит получить азот в очень чистом состоянии, так как в его состав будут входить компоненты воздуха. К тому же, присутствие воздуха в системе приведет к окислению образующегося натрия и к появлению следов оксидов азота в газовой фазе. Поскольку в ходе разложения образуется натриевая пыль, то во избежание попадания пылевой взвеси в чистый продукт её необходимо улавливать, для чего и служит буферная колба 7. Опасность взрыва исключена, поскольку при внезапном росте давления трубка 1 в худшем случае выскочит из шлифа 2. Кроме этого, манометр 6 служит одновременно предохранительным клапаном.

1	Вещества А – G по 1 баллу Расчёт выхода – 1 балл	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу	9 баллов
3	Обоснованные ответы на вопросы по 1 баллу	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

