Задача:

Некоторый минерал можно в общем виде представить формулой $MO_x(H_2O)_y$ (х и у — целые числа). При выдерживании образца минерала массой 1,000 г при температуре выше 500°C он разложился с образованием твердого оксида, имеющего формулу MO_3 , молекулярного кислорода и паров воды. Продукты, газообразные при 500°C, полностью собрали в металлический сосуд объемом 250 мл. При температуре 200°C давление в сосуде составило 1420 мм рт. ст. При охлаждении до 25°C пары воды частично сконденсировались, в результате чего давление упало до 123,2 мм рт. ст. Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет 23,8 мм рт. ст.

- 1. Определите значения x и y в формуле минерала. Считайте универсальную газовую постоянную равной 0,082 (π *атм.)/(моль*К), а 1 атм. = 760 мм рт. ст.
- 2. Определите металл М. Приведите рассуждения и расчеты, необходимые для обоснования вашего решения.
- 3. Какую степень окисления имеет металл в минерале? Дайте пояснение

Решение:

1) Прежде всего стоит написать уравнение реакции разложения минерала:

$$MO_x(H_2O)_y = MO_3 + (x - 3)/2 O_2 + y H_2O$$

2) Определим количества образовавшихся летучих продуктов, пользуясь уравнением Клапейрона— Менделеева: PV = nRT. При 200°C в газовой фазе находятся и кислород, и вода: P = 1420 : 760 (атм), V = 0.25 л, T = 473 K, R = 0.082 (π^* атм.)/(моль*К)

 $n(H_2O + O_2) = 0,012$ моль.

При 25°C давление паров воды составляет 23,8 мм рт. ст., если вычесть его из общего давления 123,2 мм рт. ст. получим 99,4 мм рт. ст. = давление кислорода.

P = 99.4 : 760 (атм), V = 0.25 л, T = 298 K, R = 0.082 (л*атм.)/(моль*K)

 $n(O_2) = 0,00134$ моль.

 $n(H_2O) = 0.012 - 0.00134 = 0.01066$ моль

3) Масса газообразных продуктов составит: $18 \times 0,01066 + 32 \times 0,00134 = 0,235$ г.

Масса оксида: 1,000 - 0,235 = 0,765 (г) Определим x и y.

Из уравнения реакции видно, что x > 3. Если x = 4, то по уравнению реакции количество вещества MO_3 в два раза больше количества кислорода, т.е. получено 0,00134 \times 2 = 0,00268 моль оксида металла. Молекулярная масса оксида: 0,765 : 0,00268 = 285,44, отсюда атомная масса металла равна 237,44, что соответствует урану. (По атомной массе подошел бы и нептуний, но минералов нептуния не существует). При x = 5 и больше реального металла не получается, таким образом x = 4, металл x = 4

уран. По уравнению реакции получено 0,5 моль кислорода и у моль воды. Так как реальное количество воды больше количества кислорода в 0,01066 : 0,00134 \approx 8 раз, то y = 4.

4) Формула минерала $UO_4(H2O)_4$, и на первый взгляд, степень окисления урана 8. Но это невозможно, так как у урана всего 6 валентных электронов. Единственным возможным объяснением такой ситуации является предположение, что часть кислорода находится в виде пероксида, т.е. фактически имеет степень окисления минус 1. Так как уран в низшей степени окисления не может находиться совместно с таким сильным окислителем как пероксид, то степень окисления урана +6, а формулу минерала можно записать как $UO_2(O_2)(H2O)_4$.