

Задача 9-3

При температурах около 1000°C смесь бинарных веществ **A** и **B** находится в жидком состоянии. В технической документации отношение числа молей **A** : **B** в смеси именуют *KO*. Температуры плавления и начала кристаллизации смесей зависят от их состава. В системе **A – B** есть два минимума температуры плавления: 900°C (*смесь 1*) и 700°C (*смесь 2*). При охлаждении этих смесей кристаллизуются твердые вещества **X**, **Y** и **Z**. Информация о составе смесей, а также веществ **X**, **Y** и **Z** представлена в таблице:

	X	Y	Z	<i>смесь 1</i>	<i>смесь 2</i>
$\omega(\text{Na})$, масс %	18.25	24.89	32.86	??	??
<i>KO</i>	1	??	3	5.5	1.4

Вещество **Y** имеет ионное строение и содержит полиядерный анион, в котором все атомы металла имеют координационное число 6.

Расплав смеси **A** и **B** с $KO = 2.5 - 2.9$ используют в промышленности для растворения в нем бинарного вещества **B**. Источником **B** служат минералы на основе веществ **Г** и **Д**, имеющих одинаковый элементный состав (массовая доля металла в **Г** выше). Между собой эти вещества отличаются по устойчивости к действию щелочи: **Г** растворяется в NaOH концентрации 7-10 моль/л, а для растворения **Д** достаточно концентрации щелочи 3-4 моль/л, при этом образуется раствор единственного продукта **Е**. Нагревание вещества **Е** в автоклаве сопровождается кристаллизацией твёрдого осадка **Д**, при прокаливании которого получают **B**.

В настоящее время **Z** синтезируют, растворяя **Г** в избытке водного раствора кислоты **Ж** при нагревании до получения прозрачного раствора вещества **З**, после прибавления карбоната натрия к которому и охлаждения выпадает осадок **Z**.

Вопросы:

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**, ответ подтвердите расчётами.
2. Вычислите $KO(\text{Y})$, а также массовые доли натрия в *смесях 1* и *2*.
3. Укажите, какие вещества кристаллизуются при охлаждении *смеси 1* и *смеси 2*. Рассчитайте массовые доли образующихся кристаллических веществ.
4. Какой технологический процесс осуществляют с использованием раствора **B** в расплавленной смеси **A** и **B** в угольной ванне?
5. Сколько атомов в формульной единице **Y** соединены сразу с двумя атомами металла?
6. Определите формулы веществ **B**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж** и **З**, ответ обоснуйте.
7. Объясните почему **Г** устойчивее к действию щелочи по сравнению с **Д**.

Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.)

1. Реакции синтеза **X** и **Z** из бинарных веществ **A** и **B** можно записать в виде схем:



Содержание натрия в **Z** больше чем в **X**, значит источником этого элемента является вещество **A**. Пусть 1 моль **A** содержит a моль натрия, выразим молярные массы **A** и **B**:

$$\frac{a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в X})} = M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

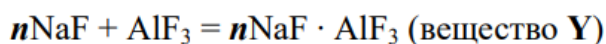
$$126 \cdot a = M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$\frac{3a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в Z})} = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$210 \cdot a = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

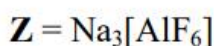
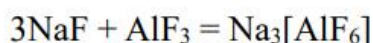
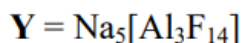
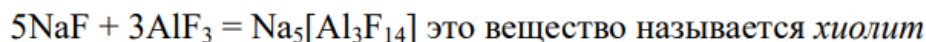
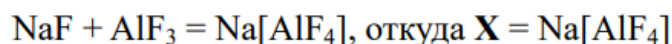
Решая полученную систему уравнений, находим $M(\mathbf{A}) = 42 \cdot a = 23 \cdot a + Q$, где Q – молярная масса аниона соли **A**. Откуда находим при $a = 1$, $Q = 19$ г/моль – подходит F^- , следовательно, $\mathbf{A} = \text{NaF}$. Из первого уравнения найдем $M(\mathbf{B}) = 84$ г/моль. Если внимательно прочитать условия синтеза **Z**, то станет ясно что сода в последней реакции служит источником натрия и не влияет на анион соли **Z**, откуда следует вывод что в составе **A** и **B** содержится один и тот же анион, совпадающий с анионом кислоты ($\text{HF} = \mathbf{Ж}$ упомянутая кислота), которой обрабатывали в предпоследней реакции. Пусть \mathbf{R}^{b+} – катион в веществе **B**, в таком случае $M(\mathbf{B}) = M(\mathbf{R}) + 19 \cdot b = 84$, откуда при $b = 3$, $M(\mathbf{R}) = 27$ г/моль. **R** - это алюминий, значит $\mathbf{B} = \text{AlF}_3$. Наличие амфотерного металла подтверждается описанием процедуры извлечения его из руд.

Определим состав **Y**:



$$\frac{n \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в Y})} = M(\mathbf{Y}) = nM(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$92.4 \cdot n = M(Y) = 42n + 84$ откуда найдём $n = 1.667$ или $5/3$. В условии сказано, что вещество **Y** имеет регулярную структуру, поскольку элементы, входящие в его состав, имеют строго определённые координационные числа, поэтому его формулу писать с дробными коэффициентами недопустимо! Уравнения реакций синтеза из расплава:



2. По приведённым выше расчётам $KO(Y) = 5/3 = 1.67$.

Расплав можно представить как смесь переменного состава: (KO) $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. В котором массовая доля натрия составит:

$$\omega(\text{Na}) = \frac{KO \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{KO \cdot M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})}$$

$$\omega(\text{Na в смеси } \mathbf{1}) = \frac{5.5 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{5.5 \cdot 41.988 + 83.976} = 40.15 \%$$

$$\omega(\text{Na в смеси } \mathbf{2}) = \frac{1.4 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{1.4 \cdot 41.988 + 83.976} = 22.55 \%$$

3. При охлаждении расплава следует ожидать образование смеси индивидуальных веществ, ближайших по составу к данному расплаву. Закон сохранения массы в таком случае подразумевает что среднее содержание элементов в смеси будет совпадать с расплавом.

Смесь 1 имеет большее содержание натрия чем в чистом криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, но меньшее чем в NaF , по условию других соединений в этом интервале составов нет, поэтому при её охлаждении образуется смесь $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и NaF .

Обозначим через x мольную долю NaF , тогда мольная доля $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ равна $(1 - x)$. KO – равно мольному отношению $\text{Na} : \text{Al}$, оно не должно изменяться при кристаллизации, поэтому:

$$KO_1 = \frac{x + 3(1 - x)}{1 - x} = 5.5$$

значит, $x = 5 / 7$.

К аналогичному выводу можно прийти, используя следующие соображения. КО – это мольное отношение $\text{NaF} : \text{AlF}_3$, т.е. если в расплаве содержится 1 моль AlF_3 , то количество NaF равно 5.5 моль. Так как из расплава кристаллизуется единственное соединение, содержащее AlF_3 – это $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, легко рассчитать, что его образуется 1 моль, тогда NaF останется 2.5 моль. Таким образом, мольная доля кристаллического NaF равна $2.5/(1+2.5) = 5/7$.

Массовая доля может быть вычислена следующим образом:

$$\omega(\text{NaF}) = \frac{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) \cdot 100\%}{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) + \frac{2}{7}M(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])} = 33.33\% \quad \omega(\text{Na}_3[\text{AlF}_6]) = 66.67\%$$

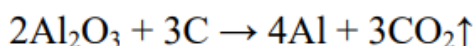
Аналогично **Смесь 2** при охлаждении даст $\text{Na}[\text{AlF}_4]$ и $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$. Обозначим через x мольную долю $\text{Na}[\text{AlF}_4]$:

$$KO_1 = \frac{x + 5(1 - x)}{x + 3(1 - x)} = 1.4 \Rightarrow x = \frac{2}{3}$$

$$\omega(\text{Na}[\text{AlF}_4]) = \frac{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) \cdot 100\%}{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) + \frac{1}{3}M(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}])} = 35.29\%$$

$$\omega(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]) = 64.71\%$$

4. Расплав криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используют в промышленности для получения алюминия путём электролиза расплава, содержащего $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{В}$, графитовая ванна-анод при этом расходуется, т.к. окисляется кислородом, который выделяется на аноде. Материальный баланс электролиза можно было бы представить квази-уравнением:



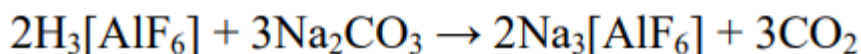
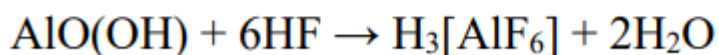
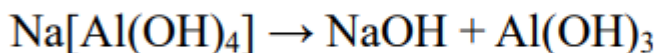
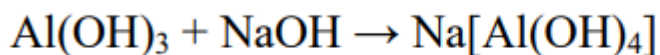
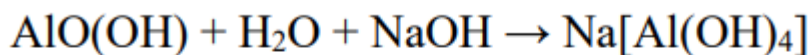
В действительности угля при производстве алюминия выгорает гораздо больше – в процессе формовки ванны и при окислении O_2 воздуха в процессе эксплуатации. Это одно из самых «грязных» производств с точки зрения выбросов парниковых газов и ПАУ (полициклических ароматических углеводородов). В мире идёт активное исследование материалов «инертного анода», на которых происходит образование O_2 вместо $\text{ПАУ} + \text{CO} + \text{CO}_2$. К сожалению, в настоящее время известные материалы для «инертных анодов» не удовлетворяют тем или иным требованиям и замены графиту нет, поэтому экологические риски, вызванные технологией производства алюминия, сохраняются высокими.

5. В описываемом анионе $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]^{5-}$ 14 атомов фтора, пусть S из них имеют координационное число 2 (т.е. соединены сразу с двумя атомами алюминия), тогда имеют только один атом алюминия в ближайшем окружении ($14 - S$) атомов фтора. Поскольку любая химическая связь внутри полиядерного аниона соединяет металл с неметаллом (нет связей между одинаково заряженными ионами), то общее число связей, образованных как атомами алюминия, так и атомами фтора одинаково.

$N(\text{Al}) \cdot KЧ(\text{Al}) = 3 \cdot 6 = 2 \cdot S + 1 \cdot (14 - S)$, откуда получим $S = 4$. Значит, 4 атома фтора являются мостиками. Предполагают, что в промышленном расплаве, содержащем Al_2O_3 , кислород O^{2-} входит в состав мостиков полиядерных анионов.

6. Схему извлечения глинозёма Al_2O_3 из руд удобнее расшифровывать с продукта взаимодействия со щелочным раствором, это будет гидроксокомплекс алюминия $\text{E} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (вариант $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ также засчитывать). При нагревании раствора E в осадок выпадает соединение алюминия, разлагающееся при более высокой температуре с образованием Al_2O_3 , следовательно соединение не может содержать натрий, который остался бы при прокаливании в виде NaAlO_2 и уместнее всего принять что этот осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поскольку продукт E является единственным в реакции минералов со щёлочью, можно предположить что Γ (с меньшей молярной массой) и D имеющие одинаковый качественный состав являются гидратированными формами оксида алюминия $\Gamma = \text{AlO}(\text{OH})$, $\text{D} = \text{Al}(\text{OH})_3$.

Уравнения реакций (не оцениваются):



В	Г	Д	Е	Ж	З
Al_2O_3	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ либо $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	HF	$\text{H}_3[\text{AlF}_6]$

7. Чтобы понять почему $\text{AlO}(\text{OH})$ менее активен в реакции с NaOH следует учесть, что в $\text{AlO}(\text{OH})$ атомы алюминия соединены прочными кислородными мостиками ($\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$), в то время как в $\text{Al}(\text{OH})_3$ мостиковую функцию выполняет атом кислорода гидроксид-иона:



Для разрушения оксо-мостиков требуется более концентрированный раствор щёлочи. Интересно отметить, что осадки гидроксидов металлов «стареют» со временем утрачивая химическую активность вследствие образования оксо-мостиков вместо гидроксо-мостиков.

Система оценивания:

1	Вещества X , Y и Z по 1 баллу	3 балла
2	Расчет $KO(Y)$ – 1 балл Расчет доли Na в <i>смесях 1 и 2</i> по 1 баллу	3 балла
3	Продукты охлаждения <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу <i>Оценивается только пара веществ</i> Расчет массовых долей веществ после кристаллизации для <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу	4 балла
4	Указание на получение алюминия	1 балл
5	Вычисление числа мостиковых атомов фтора	1 балл
6	Вещества В , Г , Д , Е , Ж , З по 1 баллу	6 баллов
7	Указание на мостиковый атом кислорода вместо мостиковой гидроксо-группы как причину инертности	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов