Задача 10-1

Пятачок и Винни-Пух решили порадовать ослика Иа-Иа, у которого болел живот, и приготовить ему в подарок белую магнезию. Вооружившись практикумом по неорганической химии, они узнали, что для получения белой магнезии необходимо смешать растворы хлорида магния и карбоната натрия.

Пятачок подошёл к вопросу ответственно, взвесил декагидрат карбоната натрия (53.451 г) растворил его в воде, довел объём раствора в мерной колбе до 100мл, затем взвесил гексагидрат хлорида магния (39.873 г) и приготовил 100 мл его раствора в мерной колбе. Затем он смешал полученные растворы (*р-ция* 1), отфильтровал, промыл и высушил выпавший осадок вещества **X**.

Винни-Пух хотел всё сделать аккуратно и даже взвесил 38.157 г гексагидрата хлорида магния, но возня с мерными колбами ему не нравилась. Он взял две банки из-под мёда (Пятачок настоял, и Винни пришлось их помыть) в одну из них насыпал навеску хлорида магния, а в другую ложкой насыпал карбонат натрия, залил водой, размешал чайной ложкой и перелил раствор карбоната натрия к раствору хлорида магния (*р-ция* 1). Пятачок удивился, но у Винни-Пуха выпал осадок, который тоже оказался веществом X.

Винни-Пух хотел всё сделать аккуратно и даже взвесил 38.157 г гексагидрата хлорида магния, но возня с мерными колбами ему не нравилась. Он взял две банки из-под мёда (Пятачок настоял, и Винни пришлось их помыть) в одну из них насыпал навеску хлорида магния, а в другую ложкой насыпал карбонат натрия, залил водой, размешал чайной ложкой и перелил раствор карбоната натрия к раствору хлорида магния (*p-ция* 1). Пятачок удивился, но у Винни-Пуха выпал осадок, который тоже оказался веществом X.

После фильтрования и промывания осадка Винни заскучал и отправился к Кролику инспектировать его запасы мёда, а Пятачок остался в лаборатории, взвесил осадки и обнаружил, что у Винни-Пуха получилось больше вещества. Сначала Пятачок проанализировал осадки. При прокаливании $0.468 \, \mathrm{r}$ высушенного вещества $\mathbf{X} \, (\mathbf{p} - \mathbf{u}\mathbf{u}\mathbf{n} \, \mathbf{z})$ образуется $97.4 \, \mathrm{m} \, \mathbf{y}$ глекислого газа ($\mathbf{p} = 10^5 \, \mathrm{\Pia}$, $\mathbf{T} = 20 \, \mathrm{^{9}C}$) и $0.090 \, \mathrm{r}$ воды.

Затем он нагрел свой фильтрат, из прозрачного раствора выпал осадок вещества \mathbf{Y} , и выделился газ (*p*–*ция* 3). При нагревании фильтрата Винни-Пуха газ выделялся, но осадок не выпадал (*p*–*ция* 4). Это озадачило Пятачка, он отделил осадок и высушил его. Затем прокалил 0.365 г полученного \mathbf{Y} (*p*-*ция* 5), в результате чего образовалось – 64.3 мл ($\mathbf{p} = 10^5 \, \Pi \mathbf{a}$, $\mathbf{T} = 20 \, ^{\circ} \mathbf{C}$) газа и 0.143 г воды.

Вопросы:

- **1.** Определите молярные концентрации карбоната натрия и хлорида магния в растворах, приготовленных Пятачком.
- 2. Определите вещества Х и У, состав подтвердите расчётом
- **3.** Запишите реакции 1-5. Реакции 1 и 3 запишите в полной молекулярной и сокращённой ионной форме.
- **4.** Определите массовые доли веществ в растворах, которые готовил Пятачок:
 - а. над осадком Х;
 - b. в фильтрате после нагревания и выпадения осадка Y.

Считайте, что все реакции протекают количественно, упариванием раствора можно пренебречь, а плотности исходных растворов карбоната натрия и хлорида магния равны 1.187 г/мл и 1.141 г/мл, соответственно.

5. Объясните с чем связаны различия в опытах, проведенных Пятачком и Винни-Пухом.

Решение задачи 10-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Для определения молярных концентраций достаточно поделить количество вещества на объём раствора:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V, \ \pi} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10H_2O) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10H_2O)}{V, \ \pi}$$
$$\frac{53.451 / 286.138}{0.1} = 1.868 \frac{\text{MOJA}_5}{\pi}$$

Аналогично

$$C(MgCl_2) = \frac{39.873/_{203.301}}{0.1} = 1.961\frac{_{MO,Tb}}{_{T}}$$

2. При разложении **X** выделяются CO_2 и H_2O . Определим их количества:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5(\Pi \text{a}) \cdot 97.4(\text{мл})}{8.314(\frac{\Pi \text{ж}}{\text{моль:K}}) \cdot 293(\text{K})} : 1000 \approx 4 \text{ ммоль}$$

Для расчета в системе СИ *мл* необходимо перевести в \mathbf{m}^3 , т.е. разделить на 10^6 , тогда ответ будет в *моль*.

$$\nu({\rm H_2O}) = \frac{0.090}{18.015} \cdot 1000 \approx 5$$
 ммоль

Если предположить, что в осадок выпал карбонат магния, то твердый остаток прокаливания – это оксид магния, вычислим его массу:

$$m(\mathrm{MgO}) = 0.468 - 0.090 - 4 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.202 \,\mathrm{r}$$

$$\nu(\mathrm{MgO}) = \frac{0.202}{40.304} \cdot 1000 \approx 5 \,\mathrm{ммоль}$$

$$\nu(\mathrm{MgO}) : \nu(\mathrm{CO}_2) : \nu(\mathrm{H}_2\mathrm{O}) = 5 : 4 : 5$$

X – это основный карбонат магния состава $5 MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ или $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ или $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Повторим те же вычисления для Y:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 (\text{Па}) \cdot 64.3 (\text{мл})}{8.314 (\frac{\text{Лж}}{\text{моль·K}}) \cdot 293 (\text{K})} : 1000 \approx 2.64 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.143}{18.015} \cdot 1000 \approx 7.94 \text{ ммоль}$$

$$m(\mathrm{MgO}) = 0.365 - 0.143 - 2.64 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.106 \,\mathrm{r}$$

$$\nu(\mathrm{MgO}) = \frac{0.106}{40.304} \cdot 1000 \approx 2.63 \,\mathrm{ммоль}$$

$$\nu(\mathrm{MgO}): \nu(\mathrm{CO}_2): \nu(\mathrm{H}_2\mathrm{O}) = 2.63: \, 2.64: \, 7.94 \approx 1:1:3$$

Y - это карбонат магния состава MgO·CO₂·3H₂O или MgCO₃·3H₂O

3. Уравнения реакций:

1a)
$$6MgCl_2 + 6Na_2CO_3 + 6H_2O = Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O \downarrow + 12NaCl + Mg(HCO_3)_2$$

16)
$$5\text{MgCl}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 10\text{NaCl} + 2\text{NaHCO}_3$$

В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:

$$5 \text{ Mg}^{2+} + 6 \text{ CO}_3^{2-} + 6 \text{ H}_2\text{O} = \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2 \text{ HCO}_3^{-}$$

- 2) $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O = 5MgO + 4CO_2 + 5H_2O$
- 3a) $Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O = MgCO_3 \cdot 3H_2O \downarrow + CO_2 \uparrow$
- **36)** $MgCl_2 + 2 NaHCO_3 + 2H_2O = MgCO_3 \cdot 3H_2O \downarrow + CO_2 \uparrow + 2NaCl$

В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:

$$Mg^{2+} + 2 HCO_3^- + 2H_2O = MgCO_3 \cdot 3H_2O \downarrow + CO_2 \uparrow$$

- 4) $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$
- 5) $MgCO_3 \cdot 3H_2O = MgO + CO_2 + 3H_2O$
 - 4. Для определения массовых долей вычислим массы исходных растворов:

$$m(p\text{-}pa\,\mathrm{Na_2CO_3}) = V \cdot \rho = 118.7\,\mathrm{r}$$
 $m(p\text{-}pa\,\mathrm{MgCl_2}) = 114.1\,\mathrm{r}$

Согласно расчетам в п. 1 в недостатке находится карбонат натрия.

Из уравнения *p-ции* 1 видно, что $\nu(\mathbf{X}) = \frac{1}{6} \cdot \nu(\mathrm{Na_2CO_3}) \approx 31.13$ ммоль

$$m(\mathbf{X}) = 31.13 \cdot 10^{-3} \cdot 467.631 \approx 14.6 \,\mathrm{r}$$

Таким образом, масса раствора:

$$m(p-pa) = 118.7 + 114.1 - 14.6 \approx 218.2 \,\mathrm{r}$$

При нагревании раствора гидрокарбонат-ион разлагается, при этом раствор насыщается углекислым газом, благодаря чему подавляется гидролиз катиона магния и выделяется средний карбонат магния. Количество осадка ${\bf Y}$

определяется гидрокарбонат-ионом в растворе:

$$\nu(HCO_3^-) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{3} = \frac{0.1868}{3} = 0.0623 \text{ моль}$$
 $\nu(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{\nu(HCO_3^-)}{2} = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{6} = 0.0311 \text{ моль}$
 $m(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.0311 \cdot 138.358 \approx 4.30 \text{ г}$
 $m(\text{CO}_2) = 0.0311 \cdot 44.009 = 1.37 \text{ г}$

Масса раствора после кипячения:

$$m(p-pa) = 218.2 - 4.30 - 1.37 \approx 212.5 \,\mathrm{r}$$

При определении массовых долей веществ в растворе необходимо понимать, что соли в растворе полностью диссоциируют.

Рассмотрим два варианта.

В соответствии с уравнениями 1а и 3а:

В-во в	Кол-во в-ва, моль		m F	co 0/
растворе над Х	Было	Стало	т, г	ω, %
$MgCl_2$	0.1961	0.0093	0.885	0.41
Na ₂ CO ₃	0.1868 0			
NaCl	0	0.3736	21.834	10.01
$Mg(HCO_3)_2$	0 0.0311		4.551	2.09
В-во в	Кол-во в-ва, моль		E	62 0/
растворе над Ү	Было	Стало	т, г	ω, %

0.0093 | 0.0093 | 0.885 | 0.42

21.834 | 10.27

0.3736

В растворе над осадком гидроксокарбоната магния присутствуют $MgCl_2$, NaCl и $Mg(HCO_3)_2$, их массовые доли равны 0.41%, 10.1% и 2.09%, соответственно.

0.3736

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только MgCl₂, NaCl, из-за уменьшения массы раствора их массовые доли увеличились 0.42% и 10.27%, соответственно.

В соответствии с уравнениями 16 и 36:

В-во в	Кол-во в-ва, моль		*** F	62 0/
растворе над Х	Было	Стало	т, г	ω, %
$MgCl_2$	0.1961	0.0404	3.846	1.76
Na ₂ CO ₃	0.1868	0		
NaCl	0	0.3113	18.193	8.34
NaHCO ₃	0	0.0623	5.234	2.40
В-во в	Кол-во в-ва, моль		m F	62 0/
растворе над Ү	Было	Стало	т, г	ω, %
$MgCl_2$	0.0404	0.0093	0.885	0.42
NaCl	0.3113	0.3736	21.834	10.27
NaHCO ₃	0.0623	0	0	

В растворе над осадком гидроксокарбоната магния присутствуют $MgCl_2$, NaCl и NaHCO₃, их массовые доли равны 1.76%, 8.34% и 2.40%, соответственно.

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только $MgCl_2$, NaCl, их массовые доли 0.42% и 10.27%, соответственно.

5. Как видно в сокращенной ионной форме реакции 1 взаимодействие между карбонатом натрия и катионами магния протекает в соотношении 6 : 5, в опыте Пятачка в растворе после выделения осадка остались катионы магния, при кипячении гидрокарбонат-ионы разлагаются:

$$2HCO_3^- = CO_2 + CO_3^{2-}$$

и из-за повышения концентрации карбонат-ионов образуется осадок карбоната магния.

В опыте Винни-Пуха, судя по наблюдениям, магний полностью перешел в осадок, об этом говорит бОльшая масса осадка, чем у Пятачка и отсутствие осадка после нагревания фильтрата. Т.е. в опыте Винни-Пуха в избытке был не хлорид магния, а карбонат.

Следует отметить, что магний образует также гидроксокарбонат $Mg(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$, который представляет собой продукт более глубокого гидролиза катионов магния и при большом избытке карбоната натрия следует ожидать его образование наряду с $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Система оценивания:

1.	Расчет молярных концентраций по 1 баллу		2 балла
2.	Расчет состава X и Y по 2 балла		4 баллов
3.	Уравнения реакций 1 - 5 по 1 баллу		8 баллов
	оба варианта (а и б) оцениваются полным баллом		
	Сокращенные ионные уравнения по 1.5 балла		
4.	Расчет концентраций в растворе по 2 балла		4 балла
5.	Указание на избыток карбоната натрия		2 балла
		итого:	20 баллов