Задача №5

Ниже представлена схема превращений:

Оранжевый
$$X$$
 Желтый раствор H_2O
 Na_3PO_4
 Белый $CaCl_2$
 Y
 $A; B$
 Z

 реакция 1
 реакция 2
 реакция 3
 реакция 4

Известно, что:

- 1) Если к исходному оранжевому раствору добавить концентрированную соляную кислоту, то окраска изменится на красную (*реакция 5*).
- 2) При нагревании вещества \mathbf{X} в инертной атмосфере масса вещества сначала уменьшается на 42,86%, а при дальнейшем прокаливании остатка ещё на 37,50%.
- 3) ${\bf Z}$ желтоватое воскообразное ядовитое вещество, хранящееся под слоем очищенной воды.
- 4) Если расплавить обезвоженный белый осадок, полученный в ходе реакции 2, и пропускать через расплав постоянный электрический ток, то образуется металл C, ещё одно простое вещество и одно сложное (реакция 6).
- 5) Одним из возможных продуктов взаимодействия металла C с веществом Z, является вещество D немолекулярного строения (массовая доля металла в D равна 18,42%). Выполните следующее задание:
- 1) Определите вещества X, Y, Z, A D, и каким веществом является белый осадок. Запишите их формулы. Какое вещество содержится в исходном оранжевом растворе?
- 2) Напишите уравнения реакций №2, №3, №4, №6. Объясните изменение окраски раствора в ходе реакций №1 и №5.
- 3) Объясните, почему протекает реакция №3.
- Изобразите структуру вещества **D**.

Решение:

1) Так как окраска желтого раствора меняется на оранжевую при добавлении вещества X, то можно предположить, что оранжевый раствор – это раствор, содержащий дихромат-анионы. Это предположение противоречит факту, что при добавлении концентрированной соляной кислоты окраска меняется на красную (для катионов Cr³⁺, которые должны были образоваться, характерна другая окраска раствора). Поэтому в исходном оранжевом растворе содержится другое вещество. Судя по изменениям цветов, под это описание подходит метилоранж, тогда Х – вещество, являющееся щелочью, или вещество, взаимодействующее с раствором с образованием щелочи. Найдем, что собой представляет вещество Х. Для этого проанализируем конец цепочки превращений. Веществом Z, судя по описанию, может быть белый фосфор, особенно, если учесть, что на предыдущих стадиях участвуют ортофосфат натрия и хлорид кальция. Реакция 4, судя по всему, это реакция получения белого фосфора при спекании ортофосфата кальция, оксида кремния (IV) и угля. Тогда, Y – ортофосфат кальция, A и B – это оксид кремния (IV) и уголь (или наоборот). Тогда белый осадок - это нерастворимая соль ортофосфорной кислоты. С учетом того, что Х является щелочью или взаимодействует с водой с образованием щелочи, то разумно предположить, что Х – растворимое основание, разлагающееся при нагревании на оксид и воду, чем обусловлено одно из изменений масс при нагревании. Необходимо проанализировать изменение масс гидроксида лития (единственный гидроксид щелочного металла, который подвергается разложению на оксид и воду), гидроксида таллия (I), гидроксида кальция, стронция и бария при разложении на оксид и воду:

Гидроксид	LiOH	TIOH	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
Отношение массы					
воды к массе гид-	0,375	0,044	0,243	0,148	0,105
роксида					

Таким образом, второму изменению массу вещества \mathbf{X} при нагревании соответствует разложение гидроксида лития на оксид лития и воду. Поймем, почему меняется масса в начале процесса нагревания вещества \mathbf{X} . Пусть при нагревании \mathbf{X} образовался 1 моль гидроксида лития. Тогда его масса равна

24 г, и это составляет 57,14% (100% - 42,86%) от массы вещества **X**. Значит, масса **X** равна:

$$m(X) = m(LiOH) : 0.5714 = 24 \Gamma : 0.5714 = 42 \Gamma$$

Несложно заметить, что разница масс (42 г – 24 г = 18 г) соответствует одному моль воды, тогда \mathbf{X} – это моногидрат гидроксида лития LiOH·H₂O, добавление которого к раствору метилоранжа обуславливает изменение окраски раствора.

Тогда, белый осадок — это ортофосфат лития Li_3PO_4 , продуктами электролиза расплава которого являются литий (металл C), оксид фосфора (V) и кислород.

При взаимодействии лития (\mathbf{C}) с фосфором (\mathbf{Z}) возможно образование ряда фосфидов лития. Рассчитаем состав фосфида $\mathrm{Li}_{x}\mathrm{P}_{y}$, образующегося в нашем случае. Пусть масса фосфида равна $100~\mathrm{r}$, тогда:

$$m(Li)=m(Li_xP_y)\cdot\omega(Li)=100\ \Gamma\cdot0,1842=18,42\ \Gamma$$
 $m(P)=m(Li_xP_y)-m(Li)=100\ \Gamma-18,42\ \Gamma=81,58\ \Gamma$ $n(Li)=m(Li):M(Li)=18,42\ \Gamma:7\ \Gamma/\text{моль}\approx2,631\ \text{моль}$ $n(P)=m(P):M(P)=81,58\ \Gamma:31\ \Gamma/\text{моль}\approx2,631\ \text{моль}$

Следовательно, соотношение количества атомов лития и фосфора равно 1:1, т.е. формула фосфида лития – LiP (вещество **D**). Итого:

A	В	С	D	X	Y	Z	Белый осадок
C	SiO ₂	Li	LiP	LiOH·H ₂ O	$Ca_3(PO_4)_2$	P_4	Li ₃ PO ₄

2) Уравнения реакций 2-4, 6:

Реакция 2: 3LiOH + Na₃PO₄ → Li₃PO₄ + 3NaOH

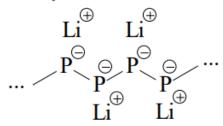
Реакция 3: $2Li_3PO_4 + 3CaCl_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6LiCl$

Реакция 4: $2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \rightarrow P_4 + 10CO + 6CaSiO_3$

Реакция 6: $4\text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow 12\text{Li} + \text{P}_4\text{O}_{10} + 3\text{O}_2$

Изменение окраски метилоранжа в ходе реакции 1 и реакции 5 связано с изменением среды раствора.

- 3) Реакция 3 протекает в водном растворе, т.к. ортофосфат лития обратимо растворяется, как и любое нерастворимое вещество. Переходящие в раствор ортофосфат-анионы связываются катионами кальция в ортофосфат кальция, который выпадает в осадок. Равновесия смещены в сторону образования ортофосфата кальция, т.к. его растворимость ниже.
 - Структура фосфида лития LiP следующая:



Критерии оценивания:

- 1) Любой разумный вывод формулы вещества X-4 балла (2 балла за вывод формулы гидроксида лития, 2 балла за вывод формулы гидрата лития). Расчет формулы вещества D-1 балл. Определение остальных веществ по 1 баллу. Всего 11 баллов.
- 2) Уравнения реакций и объяснение изменения окраски раствора no 1 баллу. Всего 5 баллов.
 - 3) Объяснение причины протекания реакции 3 2 балла.
 - 4) Структура вещества D 2 балла.

Итого: 20 баллов