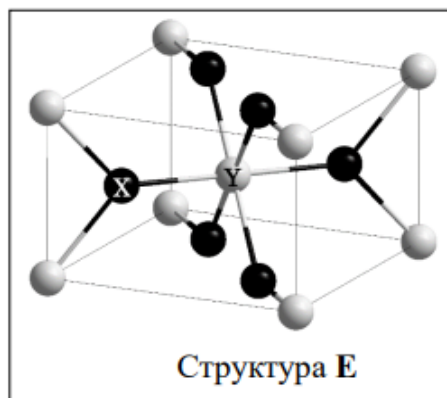


Задача 10-4

Элементы **X** и **Y** образуют ряд бинарных соединений **A – E**. Для анализа веществ **A – C** на содержание **Y** навеску каждого из них сплавляли с избытком хлората и гидроксида натрия (*р-ция 1-3*). После завершения реакции плав охладили, растворили в воде¹, полученный раствор



подкислили раствором серной кислоты (*р-ция 4*), перенесли в мерную колбу

¹ Полученный раствор не даёт нерастворимого в кислотах осадка при добавлении хлорида бария.

на 100 мл и довели до метки. Для анализа **D** навеску вещества растворили в разбавленном растворе серной кислоты, раствор перенесли в колбу на 100 мл и довели до метки. Далее во всех случаях к аликвоте 10 мл добавляли избыток иодида натрия (*р-ция 5*) и титровали коричневый раствор стандартным раствором тиосульфата натрия ($C = 0.100$ моль/л) (*р-ция 6*). Вещество **E** чёрного цвета реагирует с соляной кислотой с выделением жёлто-зелёного газа (*р-ция 7*).

Массы исходных навесок и средний объём тиосульфата натрия, пошедший на титрование одной аликвоты, приведены в таблице:

	A	B	C	D	E
$T_{пл}, K$	разлагается (<i>р-ция 8</i>)	~2700	разлагается	470	разлагается
Масса навески, мг	187.0	228.5	232.6	305.0	
Средний объём раствора тиосульфата натрия, мл	8.25	9.02	8.58	9.15	

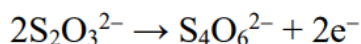
Вопросы:

1. Определите неизвестные элементы **X** и **Y**, вещества **A – E**.
Ответ подтвердите расчётом.
2. Запишите уравнения реакций **1 – 8**, если известно, что в реакции **8** не образуется газообразных продуктов.

Решение задачи 10-4 (автор: Долженко В.Д.)

1. При анализе веществ **A – D** на стадии щелочного сплавления происходит окисление, при добавлении иодида натрия образуется коричневый раствор вследствие окисления иодид-иона: $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_3^-$.

В реакции с иодом тиосульфат является одноэлектронным восстановителем:



Вычислим количество вещества тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, по формуле: $v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C \cdot V$.

Вещества анализируют на содержание **Y**, скорее всего именно этот элемент меняет степень окисления. Так как мы не знаем изменение степени окисления **Y** при добавлении иодида натрия, возможно вычислить только $n \cdot v(\text{Y}) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (здесь n – изменение степени окисления).

Так как количество вещества определяли в 10 мл, а навеску после сплавления переносили в колбу на 100 мл, количество вещества следует умножить на 10, и молярная масса веществ в расчёте на один атом **Y** может быть определена по формуле:

$$M(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{навески})}{v(\text{Y}) \cdot 10} = \frac{m \cdot n}{10 \cdot v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{m \cdot n}{10 \cdot C \cdot V} :$$

	A	B	C	D
M/n , г/моль	22.67	25.33	27.11	33.33

Для получения целых чисел умножим полученные значения на 3:

	A	B	C	D
$3 \cdot M/n$, г/моль	68.00	76.00	81.33	100.00

Так как все молярные массы приведены на 1 атом **Y**, состав соединений можно представить в виде X_mY . Вычтем из всех полученных молярных масс молярную массу **A**:

	A	B	C	D
ΔM , г/моль	0	8.00	13.33	32.00

Полученные значения 8 и 32 позволяют предположить, что элемент **X** – это кислород ($M = 16 \text{ г/моль}$) или сера ($M = 32 \text{ г/моль}$).

Если **X** – кислород, а состав **A** = **YO**, тогда **B** = **Y₂O₃**, **D** = **YO₃**.

Если **X** – сера, тогда **A** = **Y₂S**, **B** = **Y₄S₃**, **D** = **Y₂S₃**.

Рассчитаем молярную массу **Y**. Если **X** – кислород, то $M(Y) = 52 \text{ г/моль (Cr)}$, если **X** – сера, тогда $M(Y) = 52 \text{ г/моль (Cr)}$. Для нестехиометричного **Cr₄S₃** трудно ожидать температуру плавления $\sim 2700^\circ\text{C}$. Кроме того в условии указано, что щелочной расплав после окисления не содержит сульфат-ионов. Таким образом, **X** – кислород, а **Y** – хром.

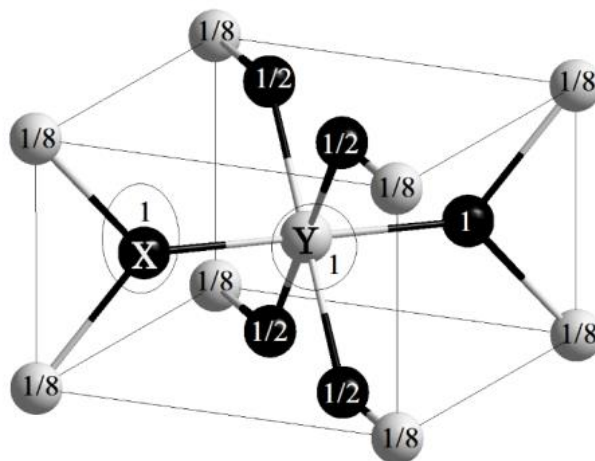
Установим состав **C**. $M(C) = M(\text{Cr}_p\text{O}_q) = 52p + 16q = 81.33p \Rightarrow 29.33p = 16q$. Умножим левую и правую часть на 3: $88p = 48q \Rightarrow p : q = 48 : 88 = 6 : 11$. Таким образом, состав **C** = **Cr₆O₁₁**.

ИТОГО:

A	B	C	D
CrO	Cr₂O₃	Cr₆O₁₁	CrO₃

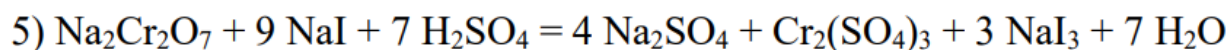
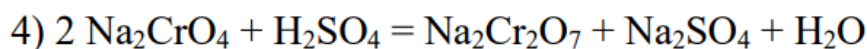
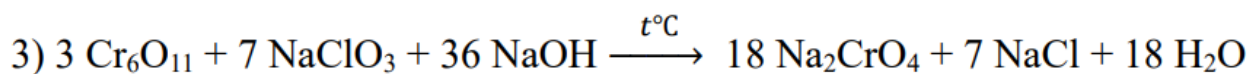
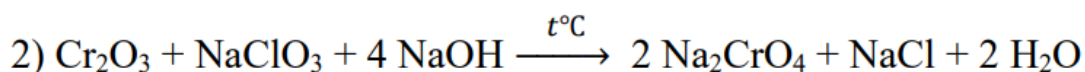
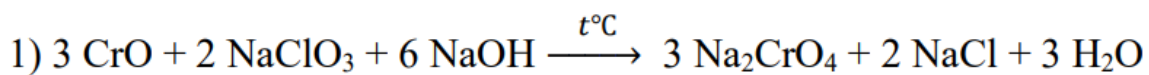
В приведённой элементарной ячейке содержится 4 чёрных атома и 2 белых.

Атомы в вершинах принадлежат данной ячейке на 1/8, атомы на гранях – на 1/2, а атомы в объёме ячейки принадлежат ей полностью:

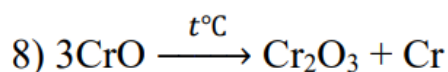
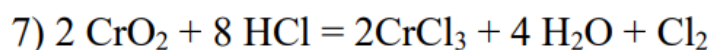
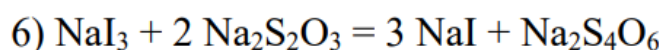
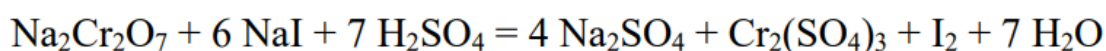


Таким образом, состав **Cr : O** = **2 : 4**, т.е. состав оксида **E** = **CrO₂**.

2. Уравнения реакций:



Если в качестве продукта указан I_2 , то за уравнение выставляется только половина баллов.



Система оценивания:

1	Элементы X и Y по 1 баллу Вещества А – Е по 1 баллу	7 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
		Итого: 15 баллов