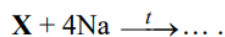


### Задача 10-1

#### *Азы получения одного металла*

Получение тугоплавкого металла **М** обычно проводят восстановлением его соединения **X** магнием:  $X + 2Mg \xrightarrow{t} \dots$ , хотя исторически первым способом его выделения в чистом виде было взаимодействие с натрием, в ходе которого реакционная смесь сильно нагревается (в реакции с 10 г **X** выделяется 49.9 кДж теплоты):



Кроме того, были попытки его получения из **X** восстановлением водородом по реакции:  $X + 2H_2 \xrightarrow{t} \dots$ .

Все эти реакции проводятся при высоких температурах (выше 700 °С). Температурный режим проведения процессов термодинамически определяется изменениями энергии Гиббса этих реакций (в Дж/моль), которые зависят от температуры (в К) следующим образом (порядок зависимостей не совпадает с порядком описания реакций в тексте):

$$\Delta G^\circ = 366900 - 150T, \quad \Delta G^\circ = -540600 + 188T, \quad \Delta G^\circ = -946400 + 273T.$$

Соотнесите зависимости энергии Гиббса от температуры с описанными в задаче реакциями. Ответ объясните.

. Определите металл **М** и соединение **X**. Ответ объясните расчётом.

. Какой из трёх процессов требует наибольшей температуры? Рассчитайте, при какой минимальной температуре он будет протекать при стандартных давлениях компонентов.

В качестве альтернативного лабораторного способа получения небольших порций **М** предложена реакция оксида **М** с твердым веществом **Y**. В твердой смеси продуктов присутствует **М** и основной оксид, использовавшийся ещё в

Древнем Риме для получения цемента, его удаляют промывкой смеси соляной кислотой. Также при взаимодействии 1.000 г оксида **М** с 1.054 г **Y** образуется 0.241 л газа (при 900°С и 10 атм).

. Определите формулу **Y**, запишите уравнение реакции получения **М**. Ответ объясните расчётом.

Получение восстановлением водородом этого металла не является предпочтительным, так как **М** способен образовывать довольно устойчивые гидриды нестехиометричного состава  $MH_x$ . Образец  $MH_x$  массой 5.00 г полностью растворили в избытке соляной кислоты (*реакция 1*). Образовавшийся в результате окрашенный раствор со временем на воздухе побледнел (*реакция 2*). Для количественного определения содержания **М** в этом растворе побледневший раствор выдержали некоторое время над металлическим цинком (*реакция 3*), после чего отобрали из полученного раствора одну десятую часть и оттитровали раствором перманганата калия. На титрование ушло 19.68 мл 0.1024 М раствора  $KMnO_4$ .

. Рассчитайте состав  $MH_x$ . Запишите уравнения *реакций 1 – 4*. Ответ подтвердите расчётом.

## Решение задачи 10-1

1. Исходя из общей формулы  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , можно прямо из зависимостей определить энтальпии и энтропии реакций и провести соотнесение.

Как видим, энтальпии равны +366.9, -540.6 и -946.4 кДж/моль. Наименее активный восстановитель – водород, наиболее активный – натрий, поэтому реакция с водородом, вероятно, эндотермическая ( $\Delta H^\circ > 0$ ), а с натрием – более экзотермическая (-946.4 кДж/моль), чем с магнием (-540.6 кДж/моль).

Можно использовать и энтропии, которые составляют, судя по условию, +150, -188 и -273 Дж/(моль·К). Натрий при этой температуре – газ, но превращается он в ионное соединение и твердый металл, поэтому реакция с участием натрия должна иметь отрицательную энтропию. Магний при этой температуре – либо газ, либо жидкость, однако даже если это газ, то уменьшение энтропии в реакции с магнием меньше, так как его вступает в реакцию только 2 моль (а натрия – 4 моль). Водород восстанавливает соединение металла с выделением водородного соединения (галогеноводорода, воды и т.д.), при этом количество газов в реакции либо сохраняется ( $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ), либо увеличивается ( $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{HHal}$ ), поэтому реакция с водородом сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, для реакции с натрием  $\Delta S^\circ = -273$  Дж/(моль·К), с магнием –  $\Delta S^\circ = -188$  Дж/(моль·К), с водородом –  $\Delta S^\circ = +150$  Дж/(моль·К).

Оба рассуждения приводят к соответствию:



Участнику достаточно аргументировать соответствие одним способом.

2. Рассчитаем молярную массу X.

$$n(\text{X}) = 49.9/946.4 = 0.05273 \text{ моль}$$

$$M(X) = 10/0.05273 = 189.7 \text{ г/моль.}$$

Если это оксид, то он должен иметь формулу  $MO_2$ , так как требует 2Mg или 4Na для восстановления. Тогда молярная масса металла **M** равна  $189.7 - 32 = 157.7 \text{ г/моль}$ , что соответствует гадолинию, для которого не характерна степень окисления +4.

Если это галогенид, то из тех же соображений его формула –  $MHal_4$ . Если это фторид, то  $M(M) = 189.7 - 19 \cdot 4 = 113.7$ , что соответствует индию, который также не имеет устойчивой степени окисления +4. Если это хлорид, то  $M(M) = 189.7 - 35.5 \cdot 4 = 47.7$ , что соответствует титану. Тогда **M** – **Ti**, **X** – **TiCl<sub>4</sub>**.

**3.** Реакции с натрием и магнием имеют отрицательную энергию Гиббса при любых температурах, кроме совсем высоких ( $T \geq 946400/273 = 3467 \text{ К}$  для натрия и  $T \geq 540600/188 = 2876 \text{ К}$  для магния). **Реакция с водородом** при стандартных давлениях реагентов и продуктов протекает только при температурах, при которых  $\Delta G^\circ = 366900 - 150T < 0$ . То есть  $T_{\min} = 366900/150 = \mathbf{2446 \text{ К}}$ .

**4.** Оксид, использовавшийся для получения цемента – это оксид кальция, CaO. В реакции из 1TiO<sub>2</sub> должно образовываться 2CaO и 1Ti. Рассчитаем исходя из этого молярную массу выделяющегося газа.

$$n(\text{TiO}_2) = 1/79.9 = 0.01252 \text{ моль}$$

$$n(\text{CaO}) = 2 \cdot 0.01252 = 0.02504 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaO}) = 0.02504 \cdot 56.08 = 1.404 \text{ г}$$

$$n(\text{Ti}) = 0.01252 \text{ моль}$$

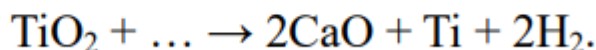
$$m(\text{Ti}) = 0.01252 \cdot 47.9 = 0.600 \text{ г}$$

Поскольку в реакцию вступили 1 г оксида титана и 1.054 г Y, то масса газа равна  $1 + 1.054 - 1.404 - 0.600 = 0.05 \text{ г}$ .

$$n(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 10 \cdot 0.241 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1173} = 0.02504 \text{ моль}$$

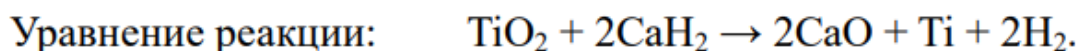
$M(\text{газа}) = 2 \text{ г/моль}$ . То есть в реакции образуется 0.02504 моль H<sub>2</sub>.

Уравнение реакции пока принимает следующий неполный вид:

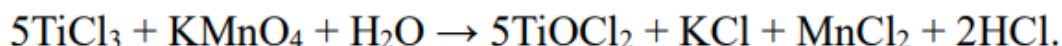


Видно, что в левой части не хватает 2 атомов Са и 4 атомов водорода.

Значит, Y – это гидрид кальция,  $\text{CaH}_2$ .



5. Окрашенные ионы титана в растворе – это  $\text{Ti}^{3+}$ . Реакция, происходящая при титровании, тогда выглядит так:



Рассчитаем количество и массу титана, а затем количество водорода.

$$n(\text{KMnO}_4) = cV = 0.1024 \cdot 0.01968 = 0.002015 = 2.015 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{Ti}^{3+}) = 5n(\text{KMnO}_4) = 10.076 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{Ti}) = 10n(\text{Ti}^{3+}) = 0.10076 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ti}) = n(\text{Ti}) \cdot M(\text{Ti}) = 4.826 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 5 - 4.826 = 0.174 \text{ г}$$

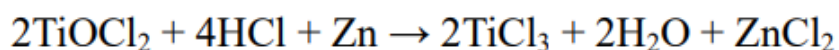
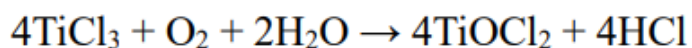
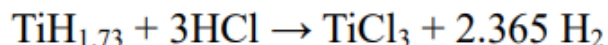
$$n(\text{H}) = 0.174 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) : n(\text{Ti}) = 1.73 = x.$$



Формула гидрида –  $\text{TiH}_{1.73}$ . Допустимы отклонения в несколько сотых для  $x$ .

Уравнения реакций:



**Система оценивания:**

1	Верное соответствие с верным объяснением – по 1 баллу без объяснения или с неверным объяснением – по 0 баллов.	3 балла
2	Расчет молярной массы X – 1 балл формулы M и X – по 1 баллу	3 балла
3	Выбор реакции с водородом – 1 балл, расчёт температуры – 2 балла	3 балла
4	За оксид кальция – 1 балл Расчет молярной массы газа – 1 балл Формула газа – 1 балл Формула Y – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	5 баллов
5	Расчёт $x$ – 2 балла Уравнения реакций – по 1 баллу	6 баллов
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		