

Задача 9-2

Порошок **A** массой 11.634 г прокалили в инертной атмосфере (*р-ция 1*). Образовавшийся твердый остаток **B** нагрели в токе аммиака при этом образовался металл **X** массой 9.324 г (*р-ция 2*). Газовую смесь, выделившуюся в результате прокаливании вещества **A**, охладили до 0 °. При этом масса ее уменьшилась на 0.270 г, а в составе остался только газ **C** ($\rho = 1.964$ г/л при н.у.), который полностью поглощается избытком раствора гидроксида бария, масса выпавшего осадка 5.920 г.

Соединение **A** входило в состав белых красок, которые пользовались большой популярностью из-за их высокой кроющей способности. Однако со временем краски начинали темнеть и даже чернеть из-за образования **L**. Для устранения потемнения поверхность обрабатывают водным раствором **D**. При добавлении в раствор **D** порошка диоксида марганца (*р-ция 3*) образуются биологически важная жидкость **E** и газообразный двухатомный газ **F**, в котором вспыхивает тлеющая лучина. При взаимодействии **L** и **F** образуется газ **G** (плотность газа равна 2.578 г/л (давление 99.7 кПа, температура 25 °C).

Вопросы:

- 1) Определите соединения **A – G** и **L**. Ответ обоснуйте, подтвердив расчетами.
- 2) Запишите уравнения реакций **1 – 3**.
- 3) Объясните потемнение белой краски с пигментом **A** (*р-ция 4*) и напишите реакцию «реставрации» соединением **D** (*р-ция 5*).
- 4) Напишите уравнение реакции прокаливании соединения **A** на воздухе (*р-ция 6*).
- 5) При попадании раствора **D** на жёлтые участки при «реставрации» они обесцвечиваются. Определите вещество **K**, отвечающее за желтый цвет на картинах, если известно, что **K** – бинарное соединение с массовой долей одного из элементов 22.19%.

Решение задачи 9-2 (авторы: Чумерин Д.С., Прасолов П.В.)

1) Найдем молярную массу газа **C**:

$$M(C) = \rho \cdot V_m = 1.964 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 22.4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \approx 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует оксиду углерода(IV), оксиду азота(I) или пропану. Далее этот газ поглощается раствором гидроксида бария и даёт с ним осадок. Можно сделать вывод о том, что газ **C** – оксид углерода(IV) (или углекислый газ). Таким образом, в состав соединения **A** входит карбонат-ион. Количество можем определить исходя из массы осадка карбоната бария:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{BaCO}_3)}{M(\text{BaCO}_3)} = \frac{5.920 \text{ г}}{197.34 \text{ г/моль}} = 0.030 \text{ моль}$$

После охлаждения газовой смеси до комнатной температуры масса уменьшилась на 0.27 г. Можно предположить, что изменение массы – масса воды. Найдем количество сконденсировавшейся воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.270 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0.015 \text{ моль}$$

Найдем массовую долю металла **X** в соединении **A**

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(A)} \cdot 100 \% = \frac{9.324 \text{ г}}{11.634 \text{ г}} \cdot 100 \% = 80.14 \%$$

Найдем количество кислорода в соединении **A**

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}) = 2 \cdot 0.015 \text{ моль} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0.030 \text{ г}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{C}) = 0.03 \text{ моль} \cdot 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0.360 \text{ г}$$

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= m(A) - m(X) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = \\ &= 11.634 - 9.324 \text{ г} - 0.030 \text{ г} - 0.360 \text{ г} = 1.92 \text{ г} \end{aligned}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{1.92 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0.12 \text{ моль}$$

Для соединения **A** состава $X_xH_yC_zO_p$ найдем соотношение водорода, углерода и кислорода

$$y : z : p = n(H) : n(C) : n(O) = 0.03 : 0.03 : 0.12 = 1 : 1 : 4$$

Найдем молярную массу металла **X**, предварительно вычислив массовую долю кислорода в соединении **A**.

$$\omega(O) = \frac{m(O)}{m(A)} \cdot 100 \% = \frac{1.92 \text{ г}}{11.625 \text{ г}} \cdot 100 \% = 16.516 \%$$

Молярная масса соединения **A** в общем виде через кислород

$$M(A) = \frac{16 \cdot 4k}{0.16516} = 387.5 \cdot k$$

Молярная масса соединения **A** в общем виде через металл

$$M(A) = \frac{A_r(X) \cdot x}{0.8013}$$

где x – число атомов металла **X** в соединении **A**

Объединим два полученных уравнения

$$\frac{A_r(X) \cdot x}{0.8013} = 387.5k \Rightarrow A_r(X) = \frac{387.5k \cdot 0.8013}{x} = \frac{310.5k}{x}$$

x \ k	1	2	3
1	310.5		
2	155.25		
3	103.5	207	
4	77.625	155.25	232.875

Перебирая варианты, подходящим получается вариант при $k = 2$ и $x = 3$. Следовательно, металл **X** – свинец (Pb).

Определим состав соединения **A** ($Pb_xH_yC_zO_p$).

$$x : y : z : p = 3 : 2 : 2 : 8 \quad Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$$

Другой метод рассуждений, также позволит получить правильный ответ. Мы определили соотношение углерода, кислорода и водорода 1:4:1, что может соответствовать анионам (OH)(CO₃), т.е. состав **A** может быть **M^I₃(OH)(CO₃)**, **M^{II}₃(OH)₂(CO₃)₂** или **M^{III}(OH)(CO₃)**. Вычисли молярную массу **M**:

$$A_r(\mathbf{M^I}) = \frac{m(\mathbf{X})}{n(\mathbf{C}) \cdot 3} = \frac{9.315\text{г}}{0.03\text{моль} \cdot 3} = 103.5 \text{ г/моль}$$

$$A_r(\mathbf{M^{II}}) = \frac{m(\mathbf{X})}{n(\mathbf{C}) \cdot 1.5} = \frac{9.315\text{г}}{0.03\text{моль} \cdot 1.5} = \mathbf{207 \text{ г/моль} \Rightarrow Pb}$$

$$A_r(\mathbf{M^{III}}) = \frac{m(\mathbf{X})}{n(\mathbf{C})} = \frac{9.315\text{г}}{0.03\text{моль}} = 310.5 \text{ г/моль}$$

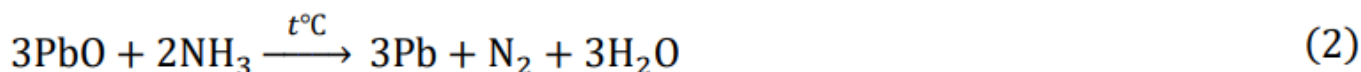
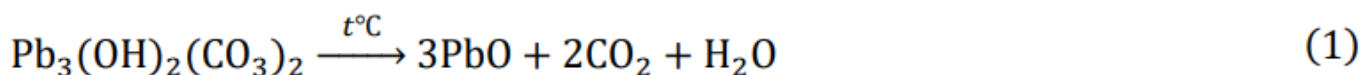
Найдем молярную массу **G**, используя уравнение Менделеева-Клапейрона.

$$M(\mathbf{G}) = \frac{RT}{p} \rho(\mathbf{G}) = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{99.7 \text{ кПа}} 2.578 \frac{\text{г}}{\text{л}} \approx 64 \text{ г/моль}$$

Следовательно, **G** – сернистый газ (SO₂), а **L** – сульфид свинца.

Исходя из описания, можно предположить, что вещество **D** – пероксид водорода (H₂O₂). Следовательно, **E** – вода (H₂O) и **F** – кислород (O₂). А при «реставрации» происходит окисление сульфида.

2) Запишем уравнения описанных реакций:



3) Потемнение красок обусловлено образованием черного сульфида свинца(II) (PbS) под действием малых, но всегда присутствующих в воздухе, концентраций сероводорода.

Запишем уравнение реакции.



При действии на сульфид свинца(II) пероксидом водорода образуется

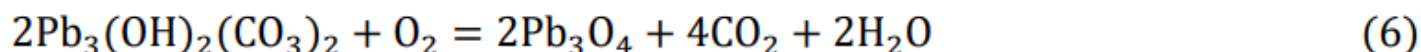
сульфат свинца(II) (PbSO_4) – соединение белого цвета, что «восстанавливает» исходную окраску свинцовых белил.

Запишем уравнение реакции.



4) При прокаливании на воздухе $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ свинец окисляется кислородом до свинцового сурика – оксида свинца(II,IV) (Pb_3O_4).

Запишем уравнение реакции.



5) Вещество, отвечающее за жёлтую окраску, реагирует с перекисью водорода как и сульфид свинца. Можно предположить, что соединение **К** – сульфид другого металла. В общем виде сульфид можно записать как M_2S_n .

Найдем относительную атомную массу металла.

$$\begin{aligned} \omega(\text{S}) &= \frac{A_r(\text{S}) \cdot n}{M_r(\text{K})} \Rightarrow A_r(\text{S}) \cdot n = M_r(\text{K}) \cdot \omega(\text{S}) \\ &= (2A_r(\text{Me}) + A_r(\text{S}) \cdot n) \cdot 0.22222 \end{aligned}$$

Преобразуем полученное уравнение.

$$A_r(\text{S}) \cdot n = (2A_r(\text{Me}) + A_r(\text{S}) \cdot n) \cdot 0.22222$$

$$32n = (2A_r(\text{Me}) + 32n) \cdot 0.22222$$

$$0,44444A_r(\text{Me}) = 24.88896n$$

$$A_r(\text{Me}) = 56n$$

Перебирая варианты, подходящим получается вариант при $n = 2$. Следовательно, металл – кадмий (Cd). Вариант с железом не подходит, так как в таком случае формула соединения **К** должна была бы быть Fe_2S .

Следовательно, соединение **К** – сульфид кадмия (CdS).

Система оценивания:

1	За соединения A – G и L по 1 баллу <i>при отсутствии обоснования – 0 баллов</i>	8 баллов
2	Уравнения 1 - 3 – по 1 баллу	3 балла
3	Реакции 4 и 5 по 1 баллу	2 балла
4	Верно написано уравнение химической реакции	1 балл
5	Верно определено соединение К .	1 балл
	ИТОГО	15 баллов

