

Задача 9-3

Препарат «Охоне», представляющий собой смесь трёх бесцветных солей элемента, при этом X_1 и X_2 имеют одинаковый качественный состав. Кристаллики каждой из трёх солей окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Некоторые другие свойства солей представлены в таблице ниже.

Соль	X_1	X_2	X_3
Температура плавления, °C	разлагается до плавления		
Среда водного раствора	нейтральная, меняется на кислую при хранении	кислая	нейтральная

Для количественного анализа смеси приготовили 225.0 мл водного раствора, содержащего 0.901 г «Охоне» (далее **раствор 1**).

Для определения содержания соли X_1 в смеси использовали следующий метод. К аликвоте 20.0 мл **раствора 1** добавили 10.0 мл серной кислоты и 5.0 мл 20%-го (по массе) раствора иодида калия. После этого полученный раствор бурого цвета титровали 0.0500 М раствором $Na_2S_2O_3$. На титрование ушло 10.4 мл раствора тиосульфата натрия.

Для определения содержания соли X_2 аликвоту **раствора 1** объёмом 20.0 мл быстро титровали 0.0100 М раствором гидроксида натрия. На титрование уходит 13.0 мл раствора NaOH.

Длительное нагревание третьей порции **раствора 1** объёмом 50.0 мл привело к выделению небольшого количества газа, в котором вспыхивает тлеющая лучина. По окончании выделения газа к полученному раствору добавили избыток раствора нитрата бария, что привело к выпадению осадка, который отфильтровали, промыли раствором соляной кислоты и высушили. Масса осадка после прокаливании составила 0.304 г.

Дополнительно измерили pH 1%-го (по массе) раствора препарата «Охоне» в воде, он оказался равен 2.3.

Установите состав солей $X_1 - X_3$ и их массовое содержание (в %) в препарате реакций, которые были использованы при количественном анализе.

Изобразите структурные формулы кислот, которые образуют соли $X_1 - X_3$ и качественно укажите их силу по каждой ступени (сильная, средней силы или слабая).

Определите объём газа (при н.у.), который выделился при длительном нагревании 50 мл **раствора 1**.

Примечание: в расчётах используйте молярные массы с точностью до сотых долей г/моль.

Решение задачи 9-3

1. Судя по описанию последней части анализа, анионы, образующие соли $X_1 - X_3$, можно превратить в осаждаемый с помощью катионов Ba^{2+} анион. К таким относятся: SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} . Обратим внимание, что раствор смеси «Охоне» в воде имеет кислую среду – таким образом, в состав смеси **точно** не могут входить карбонаты, сульфиты и силикаты: в первых двух случаях неминуемо происходит выделение газов из раствора, а в третьем – выпадение осадка. Таким образом, скорее всего, речь в задаче идёт о солях фосфорсодержащих или серосодержащих кислот.

По методу определения содержания соли X_1 в смеси можно догадаться, что она представляет собой окислитель, так как способна окислять иодид-ионы, содержание которых затем определяется иодометрическим титрованием.

Так как средние соли серной и фосфорной кислот не могут давать раствор с $pH = 2.3$, можно понять, что солью X_2 , которую анализируют, используя кислотно-основное титрование, является либо гидросульфат, либо один из гидрофосфатов.

Наконец, в фиолетовый цвет пламя окрашивают соли калия. Таким образом, смесь образуют элементы К, Н, О и (S или Р). Осталось определиться с последним элементом. Можно воспользоваться тем фактом, что фосфорная кислота является слабой по 2-й и 3-й ступеням и даже чистый 1%-й (по массе) раствор дигидрофосфата калия не способен дать такой низкий pH ($K_{a2} = 1 \cdot 10^{-7}$). *Данный аргумент является довольно специфическим, но далее будет показано, что вариант с фосфором действительно не соответствует многим условиям задачи.*

Тогда однозначно **речь идёт о соединениях, состоящих из элементов К, Н, О и S** – гидросульфат-ион является кислотой средней силы ($K_{a2} = 10^{-2}$) и способен создать такую кислотность в растворе. Тогда **X_2 – гидросульфат калия $KHSO_4$** .

По высокой устойчивости соли **X_3** и нейтральной среде её водного раствора можно заключить, что **X_3 – сульфат калия K_2SO_4** .

Рассчитаем общее количество серы в навеске «Охоне». В порции раствора 50мл через массу осаждённого сульфата бария:

$$\nu(S) = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{0.304 \text{ г}}{233.39 \text{ г/моль}} = 1.303 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

А в исходной навеске содержится

$$\nu(S) = \frac{225}{50} \cdot 1.303 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 5.863 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Теперь можно рассчитать количество отдельных компонентов.

Массовое содержание $KHSO_4$ рассчитать проще всего по закону эквивалентов, при этом необходимо помнить о том, что объём титранта дан на одну аликвоту, а не на весь объём:

$$c(KHSO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0100 \text{ М} \cdot 13.0 \text{ мл}}{20.0 \text{ мл}} = 6.50 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

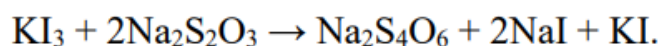
В навеске 0.901 г «Охоне» содержится $6.50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.225 = 1.463 \cdot 10^{-3}$ моль $KHSO_4$.

$$m(KHSO_4) = 1.463 \cdot 10^{-3} \cdot 136.17 = 0.199 \text{ г}$$

$$\omega(KHSO_4) = \frac{m(KHSO_4)}{m_{\text{образца}}} = \frac{0.199}{0.901 \text{ г}} \cdot 100\% = \mathbf{22.1\%}.$$

Соединения серы(VI) не обладают ярко выраженными окислительными свойствами (за исключением концентрированной серной кислоты); с учётом этого, можно предположить, что соль X_1 обладает окислительными свойствами за счёт наличия пероксидной группы в структуре аниона. Такая гипотеза поддерживается тем, что при нагревании происходит выделение газа без цвета и запаха, что можно объяснить диспропорционированием кислорода в степени окисления -1 . Таких солей можно подобрать несколько: $KHSO_5$, $K_2S_2O_8$, KHS_2O_8 . Однако сразу же можно отместить последний вариант – водный раствор соли KHS_2O_8 должен иметь кислую среду, а не нейтральную. Из оставшихся двух солей по условию об одинаковом с X_2 качественном составе подходит только $KHSO_5$, отсюда можно заключить, что X_1 – **монопероксосульфат калия $KHSO_5$** . Среда в его водном растворе практически нейтральная (см. п. 2).

Теперь можно установить содержание $KHSO_5$ в смеси. Сначала $KHSO_5$ окисляет иодид-ионы в трийодид-ионы, количество которых затем определяется иодометрическим титрованием:



Тогда можно рассчитать количество $KHSO_5$ как половину количества тиосульфата, затраченного на титрование:

$$c(KHSO_5) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{2 \cdot V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0500 \text{ М} \cdot 10.4 \text{ мл}}{2 \cdot 20.0 \text{ мл}} = 0.013 \text{ М}$$

В навеске 0.901 г «Охоне» содержится $0.013 \cdot 0.225 = 2.925 \cdot 10^{-3}$ моль $KHSO_5$.

$$m(KHSO_5) = 2.925 \cdot 10^{-3} \cdot 152.17 = 0.445 \text{ г.}$$

$$\omega(KHSO_5) = \frac{m(KHSO_5)}{m_{\text{образца}}} = \frac{0.445 \text{ г}}{0.901 \text{ г}} \cdot 100\% = \mathbf{49.4\%}.$$

Тогда массовая доля сульфата калия равна: $100\% - 49.4\% - 22.1\% = \mathbf{28.5\%}$. В навеске 0.901 г «Охоне» содержится $\frac{0.285 \cdot 0.901}{174.26} = 1.474 \cdot 10^{-3}$ моль K_2SO_4 .

Таким образом, в навеске 0.901 г «Охоне» содержится

$$v(S) = 1.474 \cdot 10^{-3} + 2.925 \cdot 10^{-3} + 1.463 \cdot 10^{-3} = 5.862 \cdot 10^{-3} \text{ моль серы.}$$

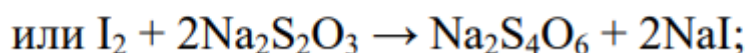
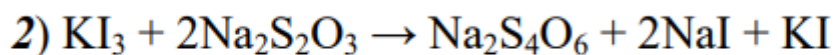
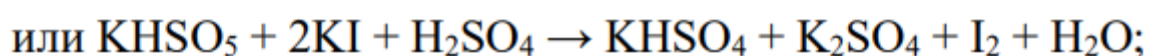
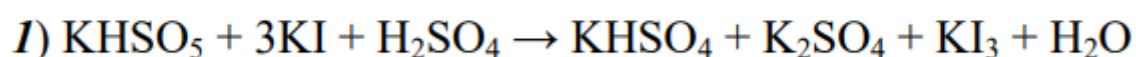
Что согласуется с вычисленным ранее значением на основании массы сульфата бария.

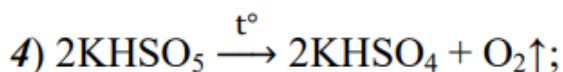
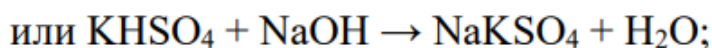
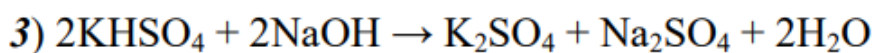
Состав чистой смеси «Охоне» также выражают как тройную соль:
 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

Примечание: данный расчёт является одним из вариантов решения; альтернативные расчёты, приводящие к верным результатам, оцениваются полным баллом.

Стоит отметить, что аналогичные результаты расчёта дадут соли KH_2PO_5 (X_1) (соль реально существующей пероксофосфорной кислоты), KH_2PO_4 (X_2) и K_2HPO_4 (X_3), в предположении, что весовой формой фосфора является гидрофосфат бария BaHPO_4 (который не столь термически устойчив, как сульфат, вследствие отщепления воды при нагревании уже при 400 °C). Однако при этом раствор KH_2PO_5 будет изначально иметь слабоокислую среду, а раствор K_2HPO_4 – щелочную среду, что не соответствует условиям. Также K_2HPO_4 при нагревании отщепляет воду и превращается в пирофосфат, в то время как X_3 по условию плавится без разложения при достаточно высокой температуре. Следует также отметить, что осадок соли бария промывали соляной кислотой, что должно было бы привести к растворению фосфатов. Четыре указанных пункта **не позволяют** рассматривать соли фосфорных кислот как альтернативное решение задачи.

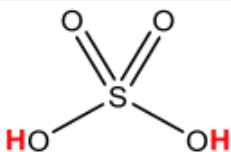
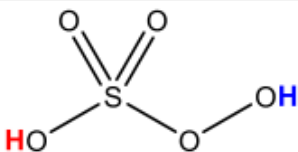
Уравнения реакций, использованных при анализе:





5) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ (засчитываются уравнения реакций, соответствующих данной сокращённой ионной форме).

2. Структурные формулы кислот и их сила по каждой ступени приведены ниже.

Кислота	Серная кислота (соли X ₂ и X ₃)	Кислота Каро (соль X ₁)
Структурная формула		
Сила кислот	по 1-й ступени <u>сильная</u> по 2-й ступени <u>средней силы</u>	по 1-й ступени <u>сильная</u> (примерно как H ₂ SO ₄ по 1-й ступени) по 2-й ступени <u>слабая</u> (примерно как H ₂ O ₂ по 1-й ступени)

3. При нагревании **раствора 1** разлагается только KHSO₅, причём согласно уравнению 4 при разложении 2 моль вещества выделяется 1 моль кислорода.

$$v(\text{O}_2) = \frac{v(\text{KHSO}_5)}{2} = \frac{c(\text{KHSO}_5) \cdot V(\text{KHSO}_5)}{2} = \frac{0.013 \text{ М} \cdot 0.05 \text{ л}}{2} = 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = v(\text{O}_2) \cdot 22.4 \text{ л} = 7.28 \text{ мл}$$

Источник информации: DuPont™ Oxone® Monopersulfate Compound, General Technical Attributes (URL-ссылка: <http://www.watguardinc.com/files/90708730.pdf>).

Система оценивания:

1.	Вывод о каждом из элементов – по 1 балл <i>Достаточно наличия элементов в составе предлагаемых соединений для оценивания полным баллом за каждый из элементов</i>	4 балла
	Определение состава солей $X_1 - X_3$ – по 1 баллу	3 балла
	Установление массовых долей компонентов – по 1 баллу	3 балла
	<i>Если сделан расчёт для неверно установленных соединений – 0 баллов; Ответы без расчёта – 0 баллов</i>	
	Уравнения пяти реакций – по 1 баллу <i>Реакции с верными сокращёнными ионными формами, но неверными полными – по 1 баллу; реакции с неверно установленными соединениями – 0 баллов</i>	5 баллов
2.	Структурные формулы кислот – по 1 баллу	2 балла
	Сила кислот по каждой ступени – по 0.5 балла	2 балла
	<i>Если верно сделано для неверно установленных кислот – по 0.25 балла</i>	
3.	Объём кислорода	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов