

### Задача 10-1

Неизвестная соль  $X_1$  металла  $X$  растворима в воде, а при электролизе её водного раствора может быть получена хлорная известь (*р-ция 1*). Неизвестная соль  $Y_1$  металла  $Y$  растворима в воде, она окрашивает пламя в жёлтый цвет, водный раствор этой соли окрашивает метилоранж в жёлтый цвет. К раствору  $Y_1$  добавляли по каплям азотную кислоту (*р-ция 2*) до тех пор, пока метилоранж не стал красным. К этому раствору добавили нитрат серебра, наблюдали выпадение жёлтого осадка (*р-ция 3*).

К раствору соли  $Y_1$  по каплям при интенсивном перемешивании прибавили 12,1 мл 40,0%-ного раствора  $X_1$  ( $\rho = 1,396 \text{ г/см}^3$ ) до выпадения белого осадка  $Z$  (*р-ция 4*), массовая доля  $X$  в котором равна 38,03%. Осадок  $Z$  отфильтровали, к фильтрату добавили избыток азотной кислоты и нитрата серебра, масса выпавшего при этом белого творожистого осадка составила 17,45 г. Если образовавшийся осадок  $Z$  не отфильтровать быстро, он постепенно превращается в кристаллический продукт  $M$  (*р-ция 5*), играющий важную роль в организме человека. При прокаливании  $Z$  его масса уменьшается на 1,90% (*р-ция 6*).

#### **Вопросы:**

1. Определите металлы  $X$ ,  $Y$  и неизвестные вещества  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Z$ ,  $M$ , зная, что в состав  $Z$  входит три аниона, а в состав  $M$  только два. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
3. Найдите массовые доли всех веществ в растворе, полученном смешением 90 г 6%-ной соляной кислоты и 10 г вещества  $Y_1$ .

### Решение задачи 10-1 (автор: Дроздов А.А.)

1. Хлорная известь – это  $\text{CaOCl}_2$ , значит  $\text{X}$  –  $\text{Ca}$ , а  $\text{X}_1$  –  $\text{CaCl}_2$ .

Соль металла  $\text{Y}$  окрашивает пламя в желтый цвет, значит  $\text{Y}$  – это натрий.

Жёлтые соли серебра – это фосфат и иодид, однако при смешении  $\text{Y}_1$  с солью кальция выпадает осадок, значит  $\text{Y}_1$  – это фосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Об этом также свидетельствует щелочная среда раствора (окраска индикатора).

Вычислим количество вещества  $\text{CaCl}_2$ , добавленного для получения  $\text{Z}$ :

$$\nu(\text{CaCl}_2) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M \cdot 100\%} = \frac{12,1 \cdot 1,396 \cdot 0,4}{40,078 + 35,453 \cdot 2} = 0,06088 \text{ моль}$$

Вычислим количество вещества  $\text{AgCl}$ , выпавшего из фильтрата:

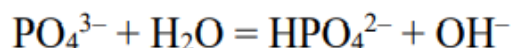
$$\nu(\text{AgCl}) = \frac{m}{M} = \frac{17,45}{107,87 + 35,453} = 0,12175 \text{ моль}$$

Таким образом, хлорид-ионы остались в растворе, значит, в осадке  $\text{Z}$  хлорид-ионов нет.

Найдем молярную массу  $\text{Z}$  в расчете на один  $\text{Ca}$ :

$$40,08/0,3803=105,275 \text{ г/моль}$$

Фосфат натрия гидролизуеться в водном растворе:



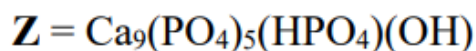
Запишем формулу  $\text{Z}$ , состоящую из катиона кальция и анионов фосфата, гидрофосфата и гидроксида:  $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$ , и составим уравнения, используя молярную массу и принцип электронейтральности:

$$\begin{cases} 40,078 \cdot k + 94,97 \cdot l + 95,978 \cdot m + 17,007 \cdot n = 105,275 \cdot k \\ 2 \cdot k = 3 \cdot l + 2 \cdot m + n \end{cases}$$

$$\begin{cases} l = 10,255 \cdot m - 5,2315 \cdot n \\ k = 16,382 \cdot m - 7,3473 \cdot n \end{cases}$$

$k$	$l$	$m$	$n$
9,0	5,0	1,0	1,0
25,4	15,3	2,0	1,0
18,1	10,0	2,0	2,0
41,8	25,5	3,0	1,0
10,7	4,8	2,0	3,0

Лучший вариант  $k = 9$ ,  $l = 5$ ,  $m = 1$ ,  $n = 1$ , что соответствует



Данный вариант решения очень чувствителен к точности вычисления. Рассмотрим альтернативный способ:

Если состав  $\text{Ca}_k(\text{PO}_4)_l(\text{HPO}_4)_m(\text{OH})_n$ , то при его разложении потеря массы будет связана с удалением воды, молярная масса которой равна 18,015, значит молярная масса в расчёте на одну молекулу воды:

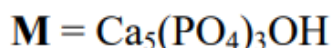
$$18,015 / 0,019 = 948,16 \text{ г/моль}$$

Откуда получаем оценку для  $k = 948,16 / 105,275 = 9$ . Для большего числа молекул воды  $k$  увеличивается в  $h$  раз, где  $h$  – число молекул воды. Если при разложении выделяется одна молекула воды, то  $m + n = 2$ . Суммарный заряд катионов кратен 3, следовательно,  $m = n$  и для одной молекулы воды  $m = n = h$ . Тогда уравнение электронейтральности можно переписать:

$$6 \cdot h = l + h$$

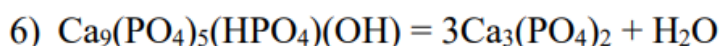
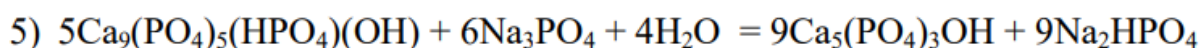
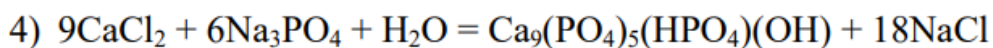
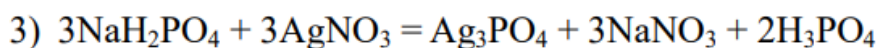
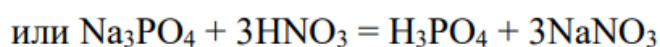
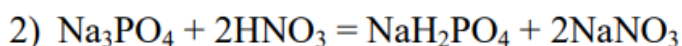
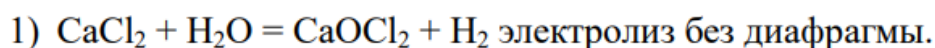
Для  $h = 1$  получаем ответ  $\mathbf{Z} = \text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$ .

Основу кости составляют коллагеновые волокна, окруженные кристаллами гидроксиапатита:



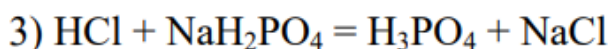
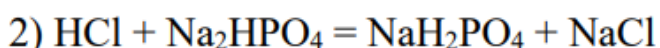
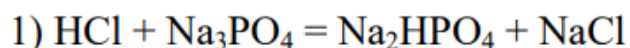
Соединение  $\mathbf{Y}_1$  не может быть гидрофосфатом натрия, т.к. хорошо известно, что при смешении концентрированного раствора хлорида кальция с гидрофосфатом натрия образуется брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, наличие в составе осадка  $\mathbf{Z}$  трёх анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  с преобладанием  $\text{PO}_4^{3-}$ , однозначно свидетельствует в пользу  $\mathbf{Y}_1 = \text{Na}_3\text{PO}_4$ .

## 2. Уравнения реакций:





3. При добавлении фосфата натрия к раствору соляной кислоты последовательно протекают следующие реакции:



$$\nu(\text{HCl}) = 90 \cdot 0,06 / 36,5 = 0,148 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 10 / 164 = 0,061 \text{ моль}$$

Как видно из сравнения количества вещества реагентов, первая и вторая реакции протекают полностью, на это будет израсходовано 0,122 моль соляной кислоты. Останется 0,026 моль, значит, в ходе третьей реакции образуется 0,026 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и будет израсходовано столько же  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , т.е. его количество составит  $0,061 - 0,026 = 0,035$  моль. Количество моль хлорида натрия будет равно количеству вещества  $\text{HCl}$ .

В ходе реакций газы и осадки не выделяются, значит, в конечном растворе  $m(\text{раствора}) = 90 + 10 = 100 \text{ г}$

$$m(\text{NaCl}) = 0,148 \cdot 58,5 = 8,66 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaCl}) = 8,66\%$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,026 \cdot 98 = 2,55 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,55\%$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,035 \cdot 120 = 4,20 \text{ г}$$

$$\omega\%(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4,20\%$$

### Система оценивания:

1	Металлы <b>X</b> и <b>Y</b> по 1 баллу Вещества <b>X<sub>1</sub></b> и <b>Y<sub>1</sub></b> по 2 балла Вещество <b>Z</b> – 3 балла Вещество <b>M</b> – 1 балл	10 баллов
2	Уравнения реакций <b>1 – 6</b> по 1 баллу <i>Если в р-ции 3 в качестве продукта <math>\text{HNO}_3</math>, то 0 баллов</i>	6 баллов
3	Определение массы раствора – 1 балл Расчёт долей $\text{NaCl}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ по 1 баллу	4 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>