

Задача 9-2

Ионные соединения неметаллов

Чаще всего бинарные соединения неметаллов, находясь в твёрдом состоянии, имеют молекулярное или атомное строение. Однако некоторые из них в твёрдом состоянии представляют собой ионные соединения. Такими, например, являются оксиды **A** и **B** элементов **X** и **Y**, соответственно. Вещество **A** начинает разлагаться при температуре ниже комнатной, а **B** при небольшом нагревании (*р-ции 1 и 2*). При взаимодействии **A** с водой образуются две кислоты **C** и **D** (*р-ция 3*), а при реакции **B** с водой – только кислота **E** (*р-ция 4*). Вещество **B** способно вступать в обменную реакцию с безводной кислотой **D** (*р-ция 5*). В ходе реакции образуется кислота **E** и ионное соединение **F**. Мольные доли атомов кислорода в молекулах **A** и **F** равны и на 0.0357 больше, чем в молекуле **B**.

Для проведения анализа 0.100 г **F** растворили в 100 мл воды (*р-ция 6*), оттитровали аликвоту этого раствора объёмом 10 мл раствором NaOH ($C = 0.0097 \text{ моль/л}$). Титрование повторили трижды, объём щелочи, пошедший на титрование: 14.1, 14.4 и 14.2 мл.

Вопросы:

1. Вычислите суммарную концентрацию кислот в водном растворе **F**.
2. Определите элементы **X** и **Y**. Установите состав веществ **A-F**. Ответ подтвердите расчётом.
3. Изобразите структурные формулы катионов и анионов **A** и **B**, а также структурные формулы этих соединений в газовой фазе.
4. Приведите уравнения реакций 1 - 5.
5. Приведите пример еще одного бинарного ионного соединения неметаллов, в состав которого входит элемент **X**.

Решение задачи 9-2 (автор: Зарочинцев А.А.)

1. Соединение **F** при растворении в воде даёт две кислоты **E** и **D**. Вычислим концентрацию кислот в полученном растворе. Для этого определим средний объём щелочи, пошедший на титрование:

$$V_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(V_1 + V_2 + V_3) = 14.23 \text{ мл}$$

Суммарная концентрация кислот в растворе:

$$C = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{ср}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0097 \cdot 14.23}{10} = 0.0138 \text{ моль/л}$$

2. Если предположить, что при гидролизе **F** образуются кислоты **E** и **D** в соотношении 1 : 1, то количество вещества **F** может быть вычислено следующим образом:

$$\nu_{\text{F}} = \frac{C \cdot 0.1 \text{ л}}{2} = 0.00069 \text{ моль},$$

следовательно

$$M_{\text{F}} = \frac{m_{\text{F}}}{\nu_{\text{F}}} = \frac{0.1}{0.00069} \approx 145 \text{ г/моль}$$

Соединение **F** (вследствие того, что описанная реакция его образования является реакцией обмена) состоит из катионов **B** и анионов **A**. Равенство мольных долей кислорода в **A** и **F** говорит о том, что в формульных единицах **A** и **F** одинаковое количество атомов кислорода. Чтобы установить точное соотношение атомов в соединениях, составим таблицу:

Соотношение атомов X:O	2:2	2:3	2:4	2:5	2:6	2:7
Мольная доля O	0.5	0.6	0.6667	0.7143	0.75	0.7778
Разница, %		0.10	0.0667	0.0476	0.0357	0.0278

Как видно из таблицы, разность между мольными долями в 0.0357, указанная в условии задачи, достигается при соотношениях атомов 2:5 и 2:6.

Таким образом, в **A** и **F** соотношение атомов 2:6, а в **B** – 2:5, с преобладанием атомов кислорода. Невозможно предположить, что ионный оксид может содержать катионы Э^{5+} или O^{2-} , значит катионы и анионы имеют сложный состав: ЭO_3^- , ЭO_4^- и ЭO_2^+ . Сочетание этого катиона и анионов может дать и $\text{Э}_2\text{O}_5 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_3^-]$, и $\text{Э}_2\text{O}_6 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_4^-]$.

Для **F** = $[\text{XO}_2^+][\text{YO}_4^-]$ известна молярная масса:

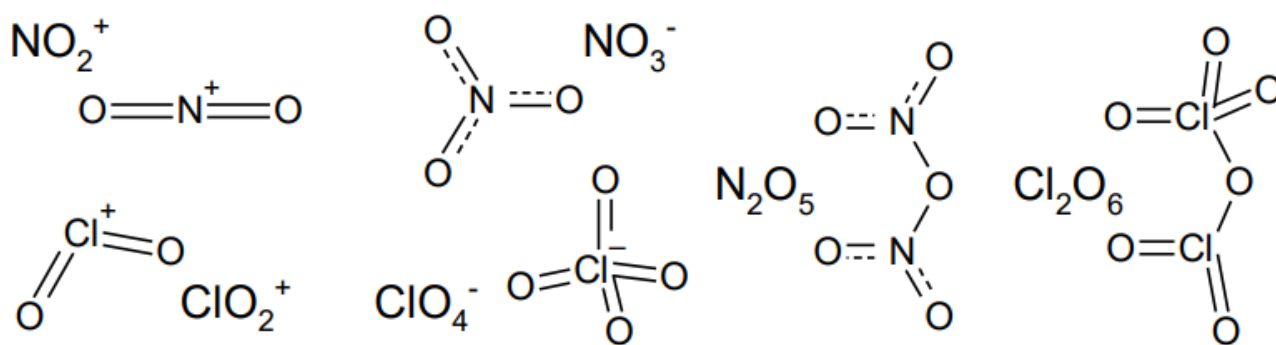
$$M_{\text{X}} + M_{\text{Y}} \approx M_{\text{F}} - 6 \cdot M_{\text{O}} = 49 \text{ г/моль}$$

В – ангидрид кислоты **Е**, так как при его гидролизе образуется только она, а значит степень окисления элемента в этом соединении +5 и она устойчива к диспропорционированию: N_2O_5 и P_2O_5 формально удовлетворяют данному требованию, однако $49 - 14 = 35(\sim\text{Cl})$, а $49 - 31 = 18(\sim\text{F})$, что позволяет сделать однозначный выбор в пользу $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{N}$, $\text{A} = [\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$, $\text{B} = [\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$, $\text{E} = \text{HNO}_3$, $\text{F} = [\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$.

При гидролизе Cl_2O_6 образуется раствор 2-х кислот: $\text{C} = \text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ и $\text{D} = \text{HCl}^{+7}\text{O}_4$.

A	B	C	D	E	F
$[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$	$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$	HClO_3	HClO_4	HNO_3	$[\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$

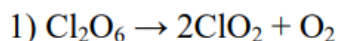
3. Структурные формулы:



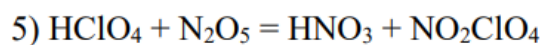
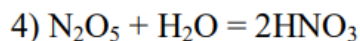
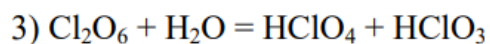
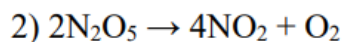
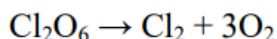
Для определения геометрического строения катионов и анионов можно

воспользоваться методом Гиллеспи (метод отталкивания электронных пар валентной оболочки). Катион NO_2^+ – линейный, а ClO_2^+ – угловой, анион NO_3^- – плоский, ClO_4^- имеет тетраэдрическое строение.

4. Уравнения реакций:



или



5. Примеров ионных соединений неметаллов не слишком много, среди соединений хлора – это PCl_5 , который в твердом виде состоит из тетраэдрических ионов PCl_4^+ и октаэдрических PCl_6^- .

Система оценивания:

1.	Вычисление концентрации кислоты по результатам титрования	1 балл
2.	Элементы X=Cl и Y=N по 0.5 балла Вещества А – F, по 1 баллу (6 баллов)	7 баллов
3.	Структурные формулы ионов и молекул по 1 баллу	6 баллов
4.	Уравнения реакций 1-5 по 1 баллу	5 баллов
5.	Пример соединения	1 балл
		ИТОГО 20 баллов