Задача 6

Оксид **A** массой 25,2 г растворили в горячей воде (реакция l). При этом образовалась раствор, содержащий равные количества двух кислот **B** и **C**. При нейтрализации этой смеси избытком известковой воды образуется осадок (реакции 2, 3).

Если такую же массу оксида **A** окислить избытком кислорода *(реакция 4)*, то образуется соединение **D**. Вещество **D** растворили в горячей воде с образованием **C** *(реакция 5)*, нейтрализовали стехиометрическим количеством раствора гидроксида натрия (в растворе образовалась соль **E**). При добавлении к полученному раствору избытка нитрата серебра выпадает 167,6 г осадка **G** (массовая доля серебра равна 77,327%).

Образованием кристаллогидратов при выпадении осадков следует пренебречь. При расчетах значения атомных масс следует округлять до целых значений, кроме хлора ($A_r(Cl)$ = 35,5).

Вопросы и задания

- 1) Установите формулы веществ $\mathbf{A} \mathbf{G}$. Формула вещества \mathbf{G} должна быть выведена при помощи расчетов, а не угадана; если верность угаданной формулы будет проверена расчетом массовых долей элементов, то это не будет засчитано как расчет. Учтите, что молярная масса \mathbf{A} находится в пределах от 230 до 270 г/моль.
 - Напишите уравнения реакций 1-5.
- 3) Определите массовый состав (в %) осадка, полученного при нейтрализации смеси кислот известковой водой.
- 4) Изобразите структурные формулы кислот **B** и **C**, если известно, что в этих кислотах атом элемента, образующий указанные соединения, имеет тетраэдрическое окружение.

Решение

1) Определим, что такое вещество **G**. Это вещество скорее всего является средней солью серебра, судя по описанию.

I способ (метод эквивалентов)

Можно записать выражение для определения молярной массы эквивалента кислотного остатка (обозначим его X):

$$\frac{M_{\rm X}^{\rm 3KB}}{M_{Ag}^{\rm 3KB}} = \frac{22,673}{77,327}$$

Отсюда, молярная масса эквивалента кислотного остатка равна 31,667 г/моль. Перебирая валентности, получаем значение молярной массы кислотного остатка равное 95 г/моль (для валентности кислотного остатка равной трём). Следовательно, кислотный остаток – ортофосфат, соль G – ортофосфат серебра Ag_3PO_4 .

II способ (перебор по числу атомов серебра)

Пусть в формульной единице соли G содержится 1 атом серебра, тогда можно рассчитать молярную массу соли G:

$$M_G = \frac{1 \cdot M_{Ag}}{\omega_{Ag}} = \frac{108}{0.77327} = 139,667 \, (г/моль)$$

Теперь можно посчитать молярную массу кислотного остатка в соли G:

$$M_{\text{кисл.ост.}} = M_G - 1 \cdot M_{Ag} = 139,667 - 108 = 31,667 \ \Gamma/\text{моль}$$

Повторив аналогичный расчет для двух, трёх и четырёх атомов серебра в формульной единице (вряд ли будет иное число атомов серебра), может получить следующее:

Число атомов серебра в формульной единице	Молярная масса кислотного остатка, г/моль	Кислотный остаток	
1	31,667	_	
2	63,333	_	
3	95,001	PO ₄ -	
4	126,668	_	

Делаем вывод, что соль ${\bf G}$ – ортофосфат серебра Ag_3PO_4 .

2) Выведем формулу вещества А. Для этого сделаем следующие расчеты:

$$n(Ag_3PO_4)=167,6\ \Gamma:419\ \Gamma/\text{моль}=0,4\ \text{моль}=n(P)$$
 $m(P)=0,4\ \text{моль}\cdot31\ \Gamma/\text{моль}=12,4\ \Gamma$ $m(O)^{\text{из A}}=25,2\ \Gamma-12,4\ \Gamma=12,8\ \Gamma$ $n(O)^{\text{из A}}=12,8\ \Gamma:16\ \Gamma/\text{моль}=0,8\ \text{моль}$

Следовательно, простейшая формула оксида \mathbf{A} – PO_2 . С учетом указанного интервала допустимых значений молярной массы оксида \mathbf{A} , можно сделать вывод, что молекулярная формула оксида \mathbf{A} – P_4O_8 . Может показаться, что степень окисления фосфора в этом оксиде равна +4, что не характерно для фосфора. При его окислении кислородом образуется P_4O_{10} (P_2O_5) – вещество \mathbf{D} .

- 3) Кислота **C** ортофосфорная, судя по тому, что после образуется ортофосфат серебра. При растворении **A** в воде образуется ортофосфорная кислота, т.е. в этом оксиде есть фосфор со степенью окисления +5. С учетом того, что образуется равное количество другой кислоты **B**, и оксид **A** способен окисляться, то можно сделать вывод, то в оксиде **A** есть также фосфор со степенью окисления +3, причем его столько же, сколько и фосфора со степенью окисления +5. Следовательно, вещество **B** фосфористая кислота H₃PO₃.
- 4) При взаимодействии раствора кислот с гидроксидом кальция образуются осадок, состоящий из средних солей фосфористой и ортофосфорной кислот, CaHPO₃ и Ca₃(PO₄)₂ соответственно.

Количества веществ солей:

$$n(CaHPO_3) = 0,2$$
 моль $n(Ca_3(PO_4)_2) = 0,1$ моль

Массы солей:

$$m(CaHPO_3)=0,2$$
 моль · 120 г/моль = 24 г $m(Ca_3(PO_4)_2)=0,1$ моль · 310 г/моль = 31 г Массовые доли солей: $\omega(CaHPO_3)=24$ г : $(24$ г + 31 г) · $100\%\approx43,64\%$

$$\omega(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 100\% - \omega(\text{CaHPO}_3) \approx 56,36\%$$

- 5) Уравнения реакций:
- 1) $P_4O_8 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 2H_3PO_4$
- 2) $H_3PO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_3 + 2H_2O$
- 3) $2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$
- 4) $P_4O_8 + O_2 \rightarrow P_4O_{10}$
- 5) $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$
- 6) Вещества:

A	В	C	D	E	G
P_4O_8	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	$P_{4}O_{10}$	Na ₃ PO ₄	Ag ₃ PO ₄

7) Структурные формулы:

Вещество В	Вещество С
H OH OH	H-O O-H

Критерии оценивания

- 1) Определение формул веществ ${\bf A}-{\bf G}$ по 2 балла. Для вещества ${\bf G}$ должны быть приведены расчеты, иначе 0 баллов.
- 2) Уравнения реакций 1-5 по одному баллу, при отсутствии хотя бы одного коэффициента (неправильно выставленном коэффициенте) 0,5 балла за реакцию.
 - 3) Состав осадка по 1 баллу за массовую долю каждого из компонентов, в сумме 2 балла.
 - 4) Структурные формулы **В** и **С** по 0,5 балла, в сумме 1 балл.