

Задача 9-1

X и **A₁** представляют собой бинарные вещества, имеющиеся в каждой химической лаборатории. **X** – бесцветные кристаллы, растворимые в воде, а **A₁** – тёмно-коричневый порошок, нерастворимый в воде.

При действии на водный раствор **X** карбонатом натрия выпадает осадок **Y** (*р-ция 1*), взаимодействием которого с азотной кислотой получают раствор, из которого кристаллизуется вещество **Z** (*р-ция 2*). При спекании **Z** и **A₁** образуется практически черный кристаллический порошок **A₂** (*р-ция 3*).

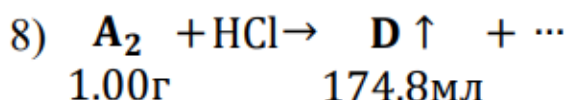
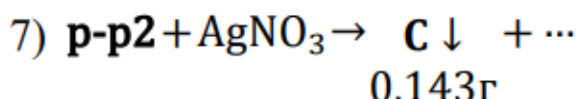
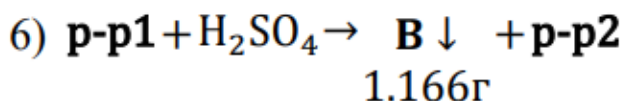
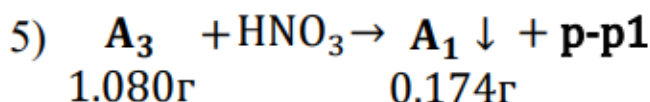
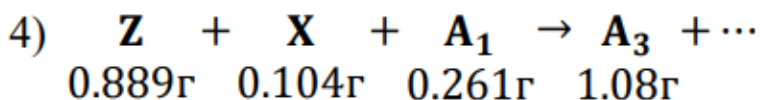
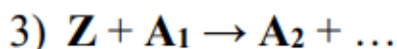
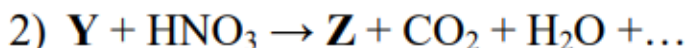
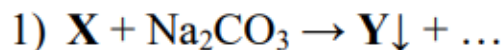
Спекли 0.889 г **Y**, 0.104 г **X**, 0.261 г **A₁** на воздухе, при этом образовался темно-синий порошок вещества **A₃** массой 1.08 г (*р-ция 4*). При действии на него азотной кислотой образовался осадок **A₁** массой 0.174 г и раствор малинового цвета (*р-ция 5*). Осадок отфильтровали, а к раствору прилили раствор серной кислоты (*р-ция 6*). Наблюдали выпадение белого осадка **B** массой 1.166 г. Его отфильтровали и к фильтрату прилили разбавленный раствор нитрата серебра (*р-ция 7*). Масса выпавшего белого творожистого осадка **C** составила 0.143 г.

При действии на 1.00 г **A₂** концентрированной соляной кислотой выделяется 174.8 мл (при н.у.) газа **D** (*р-ция 8*).

- 1) Определите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z**, **A₁**, **A₂**, **A₃**, **B**, **C**, **D**, ответ подтвердите расчетами.
- 2) Запишите уравнения реакций **1 – 8**.
- 3) 3.000 г **A₃** растворили в 50.00 г 30.00%-ной HCl, вычислите массовые доли всех веществ в полученном растворе.

Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

1. Запишем схемы реакций, приведённых в условии задачи:



Y – это нерастворимый карбонат металла M , Z – это нитрат.

Белым творожистым осадком C может быть хлорид серебра. Найдем его количество вещества: $\nu(AgCl) = 0.143/143.32 = 0.998 \text{ ммоль} \approx 1 \text{ ммоль}$. Источником хлорид-ионов может быть только X , т.к. A_1 , выпадает в осадок в реакции 6 после добавления азотной кислоты. Значит, X – хлорид металла M . Мы можем вычислить молярную массу вещества X в расчете на один атом хлора, примерно равна 104 г/моль, т.е. молярная масса металла M равна $68.5 \cdot n$, где n – число атомов хлора на формульную единицу хлорида. При $n = 2$ $M(M) = 137 \text{ г/моль} \Rightarrow M$ – барий. Значит $X = BaCl_2$; $Y = BaCO_3$; $Z = Ba(NO_3)_2$; $B = BaSO_4$; $C = AgCl$.

Количество осадка сульфата бария $\nu(BaSO_4) = 1.166/233.4 \approx 5 \text{ ммоль}$. Таким образом, мольное отношение атомов бария и хлора в соединении A_3 равно 5 : 1. Барий двухзарядный катион, значит соединение A_3 содержит ещё три трёхзарядных аниона. В расчёте на 1 атом хлора молярная масса A_3 составляет примерно 1080 г/моль. Нужно понимать, что точность молярной массы достаточно низкая, т.к. последняя значащая цифра не известна. Вычислим массу

неизвестного трехзарядного аниона, для этого вычтем из молярной массы A_3 молярную массу хлора и 5 атомов бария, затем поделим на 3:

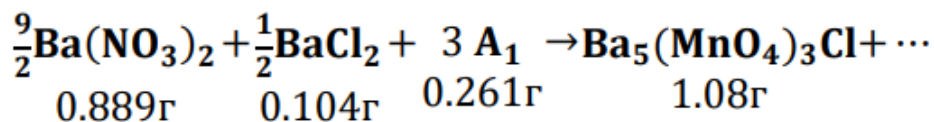
$$(1080 - 35.5 - 137 \cdot 5) / 3 \approx 119.8 \text{ г/моль}$$

Судя по методу синтеза, спекание A_1 с карбонатом и нитратом бария, неизвестный анион должен содержать атомы кислорода, вычтем массу кислорода из массы аниона:

Состав аниона	ЭO_2^{3-}	ЭO_3^{3-}	ЭO_4^{3-}	ЭO_5^{3-}
Масса Э, г/моль	87.8	71.8	55.8	39.8

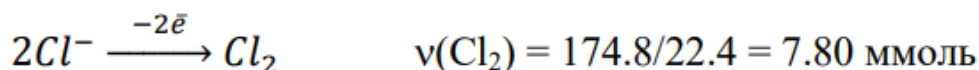
Для состава ЭO_4^{3-} по массе подходит железо, однако при обработке азотной кислотой в растворе не может быть фиолетового FeO_4^{2-} . Так как точность вычисления молярной массы $M(A_3)$ невысока, близким по массе и подходящим по свойствам является марганец, в кислой среде при диспропорционировании марганца (V) можно ожидать образование розового раствора перманганата.

Таким образом, $A_3 = \text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$. Тогда реакция 4 выглядит так:

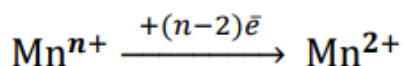


В расчёте на один атом марганца $M(A_1) = 87 \text{ г/моль}$, т.е. $A_1 = \text{MnO}_2$.

В реакции 3, нитрат бария и диоксид марганца реагируют между собой, при этом образуется манганат бария A_2 при его взаимодействии с концентрированной соляной кислотой выделяется хлор (газ D).



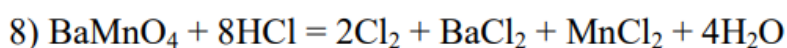
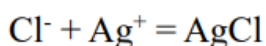
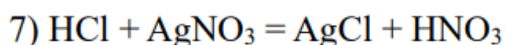
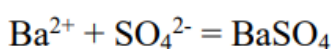
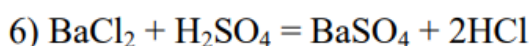
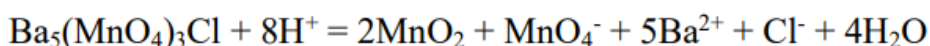
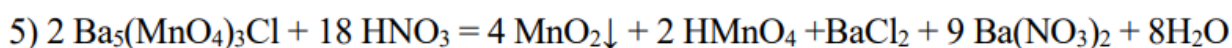
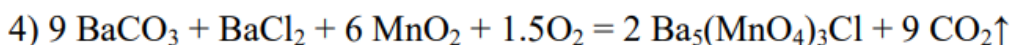
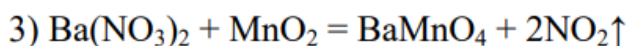
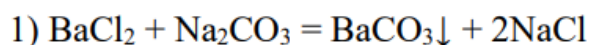
Как известно, в кислой среде Mn восстанавливается до степени окисления +2:



Тогда молярная масса A_2 в расчете на один атом марганца равна $M(A_2) = \frac{n-2}{2} \frac{1.00}{7.80 \cdot 10^{-3}} \approx (64n - 128) \text{ г/моль}$. При $n = 6$ $M(A_2) = 256 \text{ г/моль}$, следовательно, A_3 – это BaMnO_4 .

X	Y	Z	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D
BaCl ₂	BaCO ₃	Ba(NO ₃) ₂	MnO ₂	BaMnO ₄	Ba ₅ (MnO ₄) ₃ Cl	BaSO ₄	AgCl	Cl ₂

2. Уравнения реакций:



3. Вычислим массовые доли веществ в растворе



$\nu(\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}) = 3.000 / 1078.9 = 2.781 \text{ ммоль}$

$\nu(\text{Cl}_2) = 9/2 \cdot 2.781 = 12.51 \text{ ммоль}$

$m(\text{Cl}_2) = 0.887 \text{ г}$

$\nu(\text{BaCl}_2) = 5 \cdot 2.781 = 13.90 \text{ ммоль}$

$m(\text{BaCl}_2) = 2.895 \text{ г}$

$\nu(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot 2.781 = 8.342 \text{ ммоль}$

$m(\text{MnCl}_2) = 1.050 \text{ г}$

$\nu(\text{HCl в р-ции}) = 24 \cdot 2.781 = 66.74 \text{ ммоль}$

$m(\text{HCl}) = 2.433 \text{ г}$

$m(\text{раствора}) = 50.00 + 3.00 - 0.887 = 52.113 \text{ г}$

$m(\text{HCl осталось}) = 50 \cdot 0.3 - 2.433 = 12.567 \text{ г}$

В-во	BaCl ₂	MnCl ₂	HCl
Массовая доля, %	5.56	2.01	24.11

Система оценивания:

1	Каждое вещество по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнения реакций 1-8 по 1 баллу	8 баллов
3	Массовая доля каждого вещества – 1 балл	3 балла
ИТОГО:		20 баллов