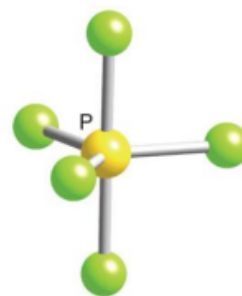


Задача 9-3

Фосфор при взаимодействии с избытком газа **А** образует твёрдое вещество **Б** (*р-ция 1*). Которое состоит из ионов X^+ и Y^- , образованных из одних и тех же двух элементов. При нагревании **Б** плавится, причём расплав состоит из молекул, имеющих форму тригональной бипирамиды (см. рис.). Нагревание выше точки кипения приводит к частичному обратимому разложению **Б** на газообразные вещества **А** и **В** (*р-ция 2*). Причем плотность газа **Б** в 2.94 раза выше, чем **А** при одинаковых условиях.



Молекула **Б**

1. Определите формулы веществ **А**, **Б** и **В**. Запишите уравнения реакций получения и разложения **Б**.

2. Из каких ионов X^+ и Y^- состоит **Б** в твердом состоянии?

3. Рассчитайте степень разложения **Б** при 250 °С (то есть долю **Б**, которая разложилась) и состав смеси **А**, **Б** и **В** (в мольных %), если плотность газообразной смеси, полученной из **Б** нагреванием до этой температуры, по **А** равна 1.65.

И **Б**, и **В** бурно реагируют с водой (*р-ции 3 и 4*) с образованием растворов, содержащих сильную кислоту **Г** и кислоты **Д** (в случае **Б**) и **Е** (в случае **В**). При пропускании газа **А** через раствор **Е** образуются **Г** и **Д** (*р-ция 5*). При длительном контакте **Б** с влажным воздухом образуется жидкое вещество **Ж** молекулярного строения (*р-ция 6*), которое в промышленности получается взаимодействием **В** с простым газообразным веществом **З** (*р-ция 7*). Молекулы **Ж** имеют такую же геометрическую форму, как и ион X^+ .

4. О каких веществах **Г – З** идет речь? Определите их формулы и запишите уравнения пяти описанных реакций.

Более сложными методами можно получить твердое вещество **Б'**, состоящее из катионов X^+ и анионов Y^- и Z^- в мольном отношении $Y^- : Z^- = 1 : 1$. Известно, что один из них образуется при растворении **Б** в воде.

5. Определите оставшийся ион Z^- . Запишите формулу **Б'** в виде совокупности ионов, учитывая, что количества анионов в составе **Б'** равны.

Решение задачи 9-3 (автор: Курамшин Б.К.)

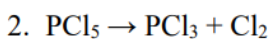
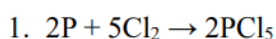
1. Молекула **Б**, имеющая форму тригональной бипирамиды, должна соответствовать формуле PM_5 , где **М** – неизвестный элемент, который может быть только галогеном. Тогда **А** – газообразный галоген, имеющий формулу M_2 . Плотности газов относятся друг к другу как их молярные массы:

$$\frac{\rho(\text{PM}_5)}{\rho(\text{M}_2)} = \frac{M(\text{PM}_5)}{M(\text{M}_2)} = \frac{30.97 + 5M(\text{M})}{2M(\text{M})} = 2.94$$

Из этого уравнения получаем $M(\text{M}) = 35.2$ г/моль. Значит, **М** – хлор, **А** -- Cl_2 , **Б** – PCl_5 .

У фосфора известно только два устойчивых хлорида PCl_5 и PCl_3 . Поэтому при разложении PCl_5 образуются хлор и PCl_3 (вещество **В**).

Уравнения реакций:



2. И катион, и анион состоят из двух элементов, то есть содержат и фосфор, и хлор. Оба иона однозарядные, тогда, с учетом степеней окисления фосфора и хлора, X^+ – это PCl_4^+ , а Y^- – PCl_6^- .

3. В реакции разложения образуются равные количества хлора и трихлорида фосфора. Пусть их молярные доли в смеси равны x . Тогда молярная доля пентахлорида фосфора равна $1 - 2x$. Выразим среднюю молярную массу смеси через молярные доли компонентов и, с другой стороны, через плотность по хлору:

$$70.90 \cdot x + 137.32 \cdot x + 208.22 \cdot (1 - 2x) = 70.90 \cdot 1.65$$

$$208.22x = 91.235$$

$$x = 0.438 = 43.8\% = x(\text{Cl}_2) = x(\text{PCl}_3)$$

$$1 - 2x = 0.124 = 12.4\% = x(\text{PCl}_5)$$

Значит, 1 моль смеси содержит по 0.438 моль Cl_2 и PCl_3 и 0.124 моль PCl_5 . Такая смесь образуется при разложении $0.124 + 0.438 = 0.562$ моль PCl_5 . Значит, количество разложившегося пентахлорида фосфора равно 0.438 моль, а общее количество до разложения – 0.562 моль. Тогда степень разложения равна $0.438 : 0.562 = 0.779 = 77.9\% \approx 78\%$.

4. Сильная кислота, образующаяся при гидролизе обоих хлоридов фосфора – это соляная кислота, то есть **Г** – HCl . При полном гидролизе галогенидов неметаллов образуются их оксокислоты в соответствующих степенях окисления. Тогда **Д** – H_3PO_4 , **Е** – H_3PO_3 .

При неполном гидролизе PCl_5 могут образоваться оксохлориды фосфора (**В**). Молекулы **Ж** имеют тетраэдрическую форму, тогда, с учетом степени окисления фосфора +5, подходит только POCl_3 . Простое вещество **З**, которое реагирует с PCl_3 с образованием POCl_3 – это кислород, O_2 .

Уравнения реакций:

3. $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
4. $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$
5. $\text{Cl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$
6. $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$
7. $2\text{PCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{POCl}_3$

5. Единственный анион, который не содержит элементов, кроме хлора и фосфора, и образуется при гидролизе PCl_5 – это хлорид-ион. Значит, Z^- – это Cl^- .

Если количества анионов равны, то формула PCl_5 , с учетом электронейтральности, выглядит следующим образом: B' – это $(\text{PCl}_4^+)_2(\text{PCl}_6^-)(\text{Cl}^-)$. В этой формуле оценивается только соотношение ионов 2:1:1, считается верной любая форма записи.

Система оценивания:

1.	Формулы А, Б, В – по 1 баллу Уравнения реакций 1 и 2 – по 0.5 балла	4 балла
2.	Формулы ионов X^+ , Y^- – по 1 баллу	2 балла
3.	Мольные доли А, Б, В в смеси – по 0.5 балла Степень разложения – 2 балла	3.5 балла
4.	Формулы Г, Д, Е, Ж, З – по 1 баллу Уравнения реакций 3 - 7 – по 0.5 балла	7.5 балла
5.	Формула Z^- – 1 балл Соотношение количеств ионов в формуле B' – 2 балла	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		