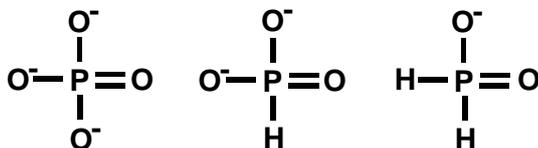


Задача 15. Неорганические фосфаты: от растворов к кристаллам

Решение

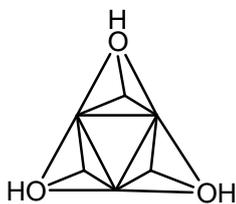
1. а.



б. 1) Сила кислот уменьшается при переходе от H_3PO_2 к H_3PO_4 , т.е. $\text{p}K_{a1}$ в этом ряду возрастает. Это объясняется индуктивным эффектом связи $\text{P}=\text{O}$, сдвигающим электронную плотность с $\text{P}-\text{OH}$ групп в тетраэдре $\text{PH}_{4-n}\text{O}_n(\text{OH})_m$: с возрастанием количества $\text{P}-\text{OH}$ групп смещение заряда на единственную для каждой из кислот группу $\text{P}=\text{O}$ будет слабее, следовательно и прочность связи $\text{O}-\text{H}$ с возрастанием числа групп в OH в кислоте увеличиться.

2) В соответствии с теорией Отталкивания Электронных Пар Валентной Оболочки (ОЭПВО) угол $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ уменьшается в той же последовательности. Подобный факт можно объяснить различной полярностью $\text{P}-\text{O}$ и $\text{P}-\text{H}$ связей, что очевидно исходя из значений электроотрицательности по Полингу для данных атомов: $\chi_{\text{P}}(\text{H})=2.20$, $\chi_{\text{P}}(\text{P})=2.19$ и $\chi_{\text{P}}(\text{O})=3.44$. Это приводит к появлению частичного отрицательного заряда δ^- на кислородном атоме и практически $\delta=0$ в случае атома водорода. Таким образом, $\text{P}-\text{O}$ связи испытывают большее отталкивание друг от друга, чем от $\text{P}-\text{H}$ связей, и в первом приближении мы можем пренебречь $\text{P}-\text{H}$ связями. Тогда в случае H_3PO_2 следует принять во внимание одну $\text{P}=\text{O}$ и одну $\text{P}-\text{OH}$ связи, одну $\text{P}=\text{O}$ и две $\text{P}-\text{OH}$ для H_3PO_3 , одну $\text{P}=\text{O}$ и три $\text{P}-\text{OH}$ в случае H_3PO_4 .

2. Три тетраэдра, связанные общими вершинами; протоны при этом связаны с одним из атомов кислорода в каждом из тетраэдров, так чтобы $K_{\text{C}}(\text{O})_{\text{OH}}=2$.



Для стехиометрии HPO_3 в случае сочленения двух тетраэдров (меньшее число по сравнению с представленным решением) они могут быть связаны только через общую грань, что противоречит условию. Таким образом, наименьшее количество атомов фосфора в метафосфорной кислоте – 3. Это соответствует *цикло*-триметафосфорной кислоте.

3. а)

m	1	2	3	4
$Q_m(P)$	$-2 \cdot 3 - 2/2 + 5 = -2$	$-2 \cdot 2 - 2 \cdot 2/2 + 5 = -1$	$-2 \cdot 1 - 2 \cdot 3/2 + 5 = 0$	$-2 \cdot 0 - 2 \cdot 4/2 + 5 = +1$

б) 1), 2)

m	1	2	3	4
$Q_m(Si)$	$-2 \cdot 3 - 2/2 + 4 = -3$	$-2 \cdot 2 - 2 \cdot 2/2 + 4 = -2$	$-2 \cdot 1 - 2 \cdot 3/2 + 4 = -1$	$-2 \cdot 0 - 2 \cdot 4/2 + 4 = 0$
$Q_m(S)$	$-2 \cdot 3 - 2/2 + 6 = -1$	$-2 \cdot 2 - 2 \cdot 2/2 + 6 = 0$	$-2 \cdot 1 - 2 \cdot 3/2 + 6 = +1$	$-2 \cdot 0 - 2 \cdot 4/2 + 6 = +2$

4. а) $m = 3$,

б) $m(Si) = 4$, $m(S) = 2$.

5. а) Т.к. в соединении отсутствуют связи М и Р, справедливо следующее соотношение:

$$KЧ_O \cdot b = (a+1) \cdot 4, \text{ кроме того, } KЧ_O = (a+1) \cdot 4/b.$$

Доли М и Р в $KЧ_O$ - $v(M) : v(P) = a : 1$, тогда число М и Р в координационном окружении О:

$$n(M) = a/(a+1) \cdot KЧ_O = a/(a+1) \cdot (a+1) \cdot 4/b = 4a/b, n(P) = 4/b, \text{ тогда } Q(O):$$

$$Q(O) = -2 + 5/4 \cdot 4/b + Z/4 \cdot 4a/b = (-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a)/b; Z - \text{ степень окисления М.}$$

$$-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a = 0: \text{ условие электронейтральности для формулы } M_aPO_b. Q(O) = 0.$$

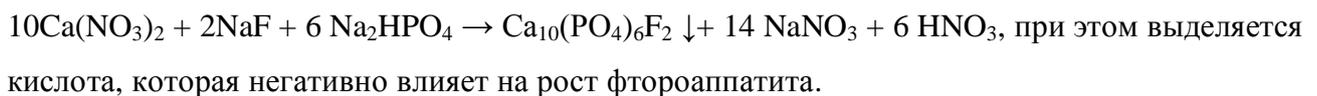
б) $n(P)$ – целое число: 1, 2 или 4 (т.к. b – целое), причем стехиометрия « M_aPO » и « M_aPO_2 » для фосфора (V) не подходит, значит $b = 4$. Отсюда из (А): $-8 + 5 + Z \cdot a = 0$, решая в целых числах: $Z = +3$ ($a=1$) или $Z = +1$ ($a=3$). Действительно, таким составам MPO_4 и M_3PO_4 отвечают соединения $AlPO_4$ и Li_3PO_4 , удовлетворяющие критерию эквивалентности всех атомов кислорода.

6. а) Поскольку ионы Ca^{2+} образуют малорастворимые соединения с NaF и Na_2HPO_4 целесообразно разделить мембраной растворы ($NaF + Na_2HPO_4$) и $Ca(NO_3)_2$

	$Ca(NO_3)_2$	NaF	Na_2HPO_4			$Ca(NO_3)_2$	NaF	Na_2HPO_4
Раствор 1	v			или	Раствор 1		v	v
Раствор 2		v	v		Раствор 2	v		



Если поддерживать рН в щелочной области во время эксперимента, или



в) В результате диссоциации $Ca(NO_3)_2$ и Na_2HPO_4 образуется по 3 иона для каждой из солей, в случае NaF – два иона. Общая концентрация слева и справа от мембраны составит:

$$c = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 + 2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 3 = (15 + 2 + 9) \cdot 10^{-3} = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ М} = 26 \text{ моль/м}^3.$$

$$p = cRT = 26 \text{ моль/м}^3 \cdot 8.31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} = 6.44 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$