

## Лекция 9. Лучшие задачи регионального этапа

### 9 класс

В сосуде при температуре 15 °С и давлении 30 кПа находится интенсивно окрашенный газ, плотность которого составляет 0.968 г/л. В составе газа – атомы только двух элементов, причем молярные доли элементов равны.

Газ подвергли освещению при постоянной температуре до тех пор, пока давление в сосуде не перестало увеличиваться и достигло 45 кПа. После этого окраска стала менее интенсивной. При добавлении в сосуд раствора щелочи окраска исчезла, а давление уменьшилось в 2 раза.

Если исходный газ выдержать при температуре 30 °С, то давление в сосуде возрастет до 39.5 кПа, а после добавления щелочи оно уменьшится в 5 раз.

1. Установите качественный и количественный состав исходного газа, если известно, что он полностью поглощается раствором щелочи.

2. Объясните результаты обоих экспериментов. Напишите уравнения реакций и подтвердите ответ расчетами. Учтите, что все описанные реакции протекают до конца.

### Решение

1. Найдем молярную массу газа.

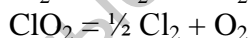
$$M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0.968 \cdot 8.314 \cdot 288}{30} = 77.3 \text{ г/моль}$$

Газ состава XY (по условию, число атомов обоих элементов – одно и то же) с такой молярной массой нет, следовательно он представляет собой смесь газов. Оба газа поглощаются щелочью, поэтому весьма вероятно, что это – кислотные оксиды, поэтому один из двух элементов – кислород.

Один из газов имеет молярную массу больше, чем 77.3 г/моль, и представляет собой кислотный оксид. Можно предположить Cl<sub>2</sub>O, тогда второй газообразный оксид – ClO<sub>2</sub>. Из условия  $N(\text{Cl}) = N(\text{O})$  находим, что  $N(\text{Cl}_2\text{O}) = N(\text{ClO}_2)$ , т.е. газ представляет собой эквимольную смесь Cl<sub>2</sub>O и ClO<sub>2</sub>. Проверяем:

$$M_{\text{ср}}(\text{Cl}_2\text{O}, \text{ClO}_2) = 0.5M(\text{Cl}_2\text{O}) + 0.5M(\text{ClO}_2) = 77.25 \text{ г/моль} - \text{подходит.}$$

2. а) При освещении давление увеличивается в 1.5 раза. Это соответствует полному разложению обоих оксидов на простые вещества:



В результате разложения образуется эквимольная смесь Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. При добавлении щелочи весь хлор поглощается, окраска исчезает, и давление уменьшается в 2 раза:

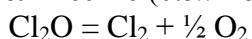


(газ – холодный, поэтому образуется гипохлорит).

б) При нагревании давление меняется как вследствие увеличения температуры, так и за счет химической реакции. Пересчитаем давление на исходную температуру 15 °С:

$$39.5 \text{ кПа} \cdot 288 \text{ К} / 303 \text{ К} = 37.5 \text{ кПа.}$$

Это означает, что за счет химической реакции оно увеличилось на ¼ по сравнению с первоначальным. Следовательно, при 30 °С разложился только один из двух оксидов. Какой именно? Допустим, исходная смесь содержала по  $x$  моль Cl<sub>2</sub>O и ClO<sub>2</sub>, всего  $2x$  моль. После нагревания общее количество вещества увеличилось на ¼ и составило  $2.5x$  моль, а после добавления щелочи осталось всего  $0.5x$  моль газа (давление уменьшилось в 5 раз). И хлор, и неразложившийся оксид хлора поглощаются раствором щелочи, следовательно остался кислород O<sub>2</sub>. В таком количестве ( $0.5x$  моль) он образуется при разложении Cl<sub>2</sub>O:



Реакции со щелочью:



(в этом случае можно принимать и образование  $\text{KClO}_3$ , так как температура более высокая),



*Ответы.*

1. По 50%  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{ClO}_2$ .

2. а) При освещении оба оксида разложились на простые вещества.

б) При нагревании разложился только  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

### 10 класс

21.6 г оксида азота (V) полностью разлагается в атмосфере 0.2 моль кислорода в сосуде объемом 10 л при постоянной температуре. После окончания реакции давление в сосуде увеличилось в 4 раза. В сосуде устанавливается следующее химическое равновесие:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ .

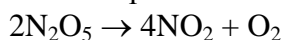
1. В каком агрегатном состоянии – твёрдом или газообразном находится оксид азота (V) при этой температуре? Обоснуйте ответ с помощью расчёта.

2. Определите степень разложения  $\text{NO}_2$ , мольные доли газов в полученной смеси и плотность смеси по водороду.

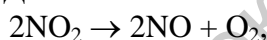
3. Во другом опыте взяли иное количество оксида азота (V), остальные условия не изменились. В результате  $\text{N}_2\text{O}_5$  разложился полностью, а степень разложения  $\text{NO}_2$  составила 40%. Сколько молей  $\text{N}_2\text{O}_5$  было взято и во сколько раз равновесное давление оказалось больше первоначального?

### Решение

1. При полном разложении 21.6 г (0.2 моль)  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



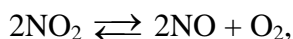
образуется 0.4 моль  $\text{NO}_2$  и 0.1 моль  $\text{O}_2$ , всего в смеси стало 0.7 моль газов (включая исходные 0.2 моль  $\text{O}_2$ ). Даже если бы весь  $\text{NO}_2$  затем разложился на  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ :



то общее количество газов составило бы 0.9 моль, на самом деле – меньше, так как  $\text{NO}_2$  разлагается обратимо.

По условию, количество газов после реакции увеличилось в 4 раза. Если бы  $\text{N}_2\text{O}_5$  был газом, то в конечной смеси должно было бы содержаться 1.6 моль газов, что невозможно. Следовательно, исходный  $\text{N}_2\text{O}_5$  был твёрдым.

2. В конечной равновесной смеси содержится  $0.2 \cdot 4 = 0.8$  моль газов. Пусть  $x$  моль  $\text{NO}_2$  разложилось:



тогда состав равновесной смеси – следующий:  $(0.4 - x)$  моль  $\text{NO}_2$ ,  $x$  моль  $\text{NO}$  и  $(0.3 + x/2)$  моль  $\text{O}_2$ .

$$(0.4 - x) + x + 0.3 + x/2 = 0.8.$$

$x = 0.2$  (степень разложения  $\text{NO}_2$  – 50%). Состав смеси: 0.2 моль  $\text{NO}_2$  (25%), 0.2 моль  $\text{NO}$  (25%), 0.4 моль  $\text{O}_2$  (50%).

Средняя молярная масса смеси:

$$M_{\text{ср}} = 0.25 \cdot 46 + 0.25 \cdot 30 + 0.5 \cdot 32 = 35 \text{ г/моль}.$$

Плотность смеси по водороду:  $D_{\text{H}_2} = 35/2 = 17.5$ .

3. При увеличении исходного количества  $N_2O_5$  в конечной равновесной смеси станет больше вещества, однако константа равновесия разложения  $NO_2$  не изменится. Поскольку объём сосуда в обоих случаях одинаковый, константу равновесия можно выразить не через равновесные концентрации, а через равновесные моли. В первом опыте:

$$K = \frac{\nu(NO)^2 \nu(O_2)}{\nu(NO_2)^2} = \frac{0.2^2 \cdot 0.4}{0.2^2} = 0.4.$$

Пусть исходное количество  $N_2O_5$  во втором опыте было  $a$  моль, тогда после его полного разложения в сосуде содержалось  $2a$  моль  $NO_2$  и  $(a/2 + 0.2)$  моль  $O_2$ . Затем  $2a \cdot 0.4 = 0.8a$  моль  $NO_2$  разложилось на  $NO$  и  $O_2$  и в равновесной смеси получилось:  $1.2a$  моль  $NO_2$ ,  $0.8a$  моль  $NO$  и  $(a/2 + 0.2 + 0.4a) = (0.9a + 0.2)$  моль  $O_2$ . Подставляем эти равновесные количества в константу равновесия:

$$K = \frac{\nu(NO)^2 \nu(O_2)}{\nu(NO_2)^2} = \frac{(0.8a)^2 \cdot (0.9a + 0.2)}{(1.2a)^2} = 0.4.$$

$a = 0.778$  моль. В конечной смеси содержится  $1.2 \cdot 0.778 = 0.933$  моль  $NO_2$ ,  $0.8 \cdot 0.778 = 0.622$  моль  $NO$  и  $0.9 \cdot 0.778 + 0.2 = 0.9$  моль  $O_2$ , всего – 2.455 моль. Давление увеличилось по сравнению с первоначальным давлением  $O_2$  в  $2.455 / 0.2 = 12.3$  раза.

*Ответы.*

1. В твёрдом.
2. Степень разложения 50%. По 25%  $NO$  и  $NO_2$ , 50%  $O_2$ . Плотность по водороду – 17.5.
3. 0.778 моль  $N_2O_5$ . В 12.3 раза.

### 11 класс

При сжигании 2.12 г смеси соединений **A-C** выделилось 1.344 л  $CO_2$  (в пересчете на н.у.) и образовалось 1.080 г воды. Когда такое же количество указанной смеси обработали сильным восстановителем  $LiAlH_4$  (реакция требует большой осторожности!), после нейтрализации получили 1.92 г соединения **D** в качестве единственного органического продукта реакции. Наконец, при обработке 2.12 г той же смеси избытком аммиачного раствора гидроксида серебра образовалось 11.88 г серебра.

1. Определите структурные формулы **A-D**.
2. Напишите уравнения реакций окисления **A-C** (реакции 1–3) и реакции их взаимодействия с аммиачным раствором гидроксида серебра (реакции 4–6).
3. Рассчитайте количественный состав смеси **A-C** (содержание каждого вещества в молях). Расчеты проверьте, используя массу вещества **D**, получившегося в результате реакций восстановления.

### Решение

1. Поскольку при горении веществ образуются только углекислый газ и вода, их брутто формулы:  $C_xH_yO_z$ . Расчеты показывают, что при сжигании смеси образовалось  $1.344/22.4 = 0.06$  моль  $CO_2$  и  $1.08/18 = 0.06$  моль воды. Следовательно, из 2.12 г смеси 0.72 г ( $0.06 \cdot 12$ ) приходилось на углерод и 0.12 г ( $0.06 \cdot 2$ ) на водород. Количество моль атомов кислорода в веществах **A-C** равно:  $(2.12 - 0.72 - 0.12)/16 = 0.08$  моль. При обработке 2.12 г смеси **A-C** аммиачным раствором оксида серебра образуется  $11.88/108 = 0.11$  моль серебра. Это «реакция серебряного зеркала»:

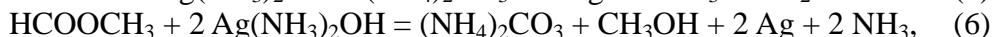
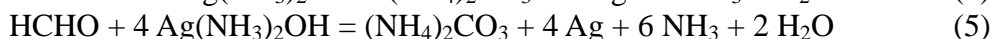


Поскольку окисление одного моля  $RCHO$  приводит к образованию 2 молей серебра, это означает, что из 0.06 молей углерода в исходной смеси  $0.11/2 = 0.055$  (92%) моль входит в состав групп  $-CHO$ . Можно предположить, что одно из соединений – формальдегид,  $HC(O)H$  (содержащий «2 группы  $-CHO$ »), а два других также содержат группу  $-CHO$ . Продуктом восстановления формальдегида является метанол,  $CH_3OH$ . По условию это единственный орга-

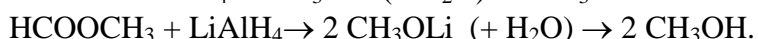
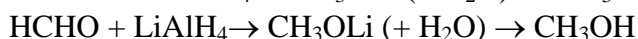
нический продукт, следовательно, образовалось 0.06 моль метанола. Это составляет 1.92 г, что соответствует условию.

Далее, уменьшение массы при восстановлении смеси при действии  $\text{LiAlH}_4$  возможно только в том случае, если один из компонентов – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$ , превращающаяся при этом в спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Метанол может образоваться также при восстановлении сложного эфира  $\text{HCOOCH}_3$  (при этом образуются две молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Итак, исходные соединения (А, В, С) – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$ , формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  и метилформиат  $\text{HCOOCH}_3$ .

2. Напишем уравнения реакций окисления:



а также схемы реакций восстановления (согласно условию они не оцениваются):



3. Теперь мы можем рассчитать количественный состав смеси. Пусть в смеси было  $x$  моль  $\text{HCO}_2\text{H}$ ,  $y$  моль  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $z$  моль  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ . Тогда из реакции сжигания расчеты по С или Н дают  $x + y + 2z = 0.06$ ; расчет по кислороду:  $2x + y + 2z = 0.08$ ; из реакции с аммиачным раствором оксида серебра  $2x + 4y + 2z = 0.11$ . Отсюда сразу получаем  $x = 0.02$  моль. Дальнейший расчет дает  $y = 0.01$  моль,  $z = 0.015$  моль.

Можно проверить наши расчеты по массе образовавшегося метилового спирта (D) при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  смеси веществ А–С: Масса D =  $32(x + y + 2z) = 32(0.02 + 0.01 + 2 \cdot 0.015) = 1.92$  г, что совпадает с условием задачи.