

Задача 9-4

«Нужны как воздух»

Серебристо-белые простые вещества **X**, **Y** и **Z**, образованные элементами одной группы, на воздухе покрываются корками, состоящими из различных соединений. Кусочек **X** оставили надолго в камере, заполненной сухим воздухом (образовались вещества **X₀** и **X₁**, массовая доля **X** в **X₀** ниже, чем в **X₁**), а затем растворили в воде (*р-ции 1 – 3*). При взаимодействии с водой образуется газ, раствор имеет щелочную реакцию среды и характерный резкий запах.

На поверхности кусочков **Y** и **Z** при длительном хранении в сухом воздухе образуются вещества **Y₀** и **Z₀**, соответственно (*р-ции 4 и 5*).

Навеску вещества **Y₀** массой 1.000 г растворили в 25.00 мл соляной кислоты ($C = 1.000$ моль/л) при этом выделился газ, поддерживающий горение, а на нейтрализацию избытка кислоты потребовалось 11.00 мл раствора NaOH ($C = 0.994$ моль/л). Такая же навеска вещества **Z₀** в избытке холодной соляной кислоты растворяется без выделения газа. Оба раствора, полученные в этих реакциях, темнеют при добавлении кристаллов иодида калия (*р-ция 6*).

Смесь веществ **Y₀** и **Z₀** применяется в космонавтике для регенерации кислорода внутри космических аппаратов. Вещества в этой смеси взяты в таком соотношении, что при поглощении углекислого газа выделяется равный объём кислорода (*р-ции 7 и 8*).

1. Определите вещества **X – Z**, **X₀**, **X₁**, **Y₀**, **Z₀**, ответ обоснуйте. Состав **Y₀** подтвердите расчётом.

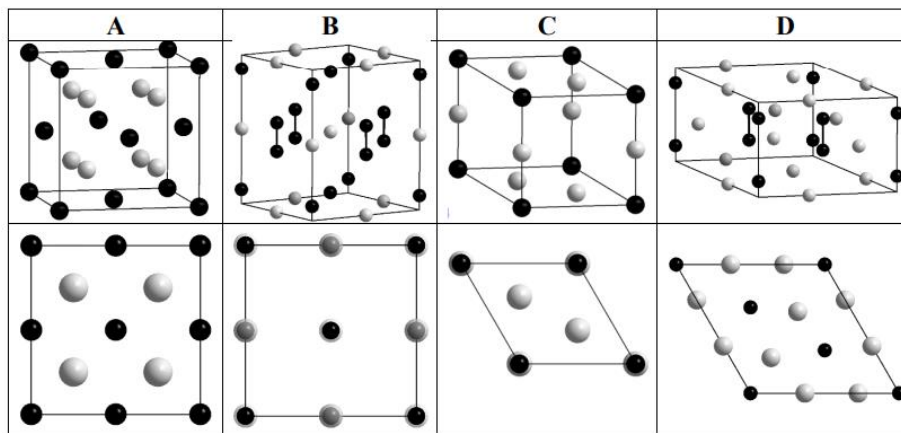
2. Напишите уравнения реакций 1 – 8.

3. Рассчитайте массовые доли веществ **Y₀** и **Z₀** в смеси, применяющейся для регенерации воздуха в космических аппаратах.

4. При температуре 25°C и давлении 101325 Па человек вдыхает около 7 литров воздуха (21 объёмный % кислорода) в минуту. Выдыхаемый воздух содержит 16 объёмных % кислорода, объём выдыхаемого воздуха примерно равен объёму вдыхаемого. В расчёте на одного человека оцените срок службы кассеты для регенерации кислорода, которая содержит 500 г смеси **Y₀** и **Z₀**.

5. В таблице приведены элементарные ячейки 4-х соединений **A – D**.

В первой строке - общий вид, во второй – проекция на основание элементарной ячейки. Белые шары полупрозрачны.



Соотнесите приведенные структуры с соединениями, упомянутыми в задаче (**X₁**, **X₀**, **Y₀**, **Z₀**). Ответ обоснуйте.

Решение задачи 9-4 (авторы: Трофимов И.А.)

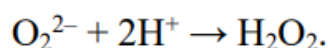
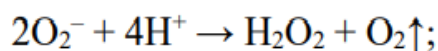
1. По описанию простых веществ можно заключить, что они представляют собой активные металлы, покрывающиеся на воздухе кислородными соединениями. Скорее всего, речь идёт про щелочные металлы, для которых характерно образование широкого спектра кислородных соединений – оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды. Последние на воздухе не образуются, поэтому рассматривать их далее не будем. Щелочноземельные металлы рассматривать не будем, поскольку основными продуктами окисления на воздухе являются оксиды, которые при реакции с кислотами не приводят к выделению газов, поддерживающих горение.

Вспомним, какие продукты могут образоваться на поверхности щелочных металлов на воздухе и рассмотрим качественные признаки их реакций с кислотами.

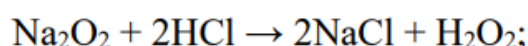
| Металл | Продукт окисления | Продукты разложения кислотой |
|-----------|---|--|
| Li | Li_2O , Li_3N | Li^+ , H_2O , NH_4^+ |
| Na | Na_2O_2 | Na^+ , $(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| K, Rb, Cs | MO_2 | M^+ , $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2) + \text{O}_2$ |

По описанию опытов с окисленными кусочками **X** заметно упоминание о появлении резкого запаха. Это указывает на выделение аммиака, который образуется при гидролизе продуктов окисления **X**. Это возможно только для лития, значит, **X** – литий.

Выделение газа, воспламеняющего тлеющую лучину, указывает на образование кислорода. Диспропорционирование ионов O_2^- и O_2^{2-} можно написать как до перекиси (и кислорода), так и до воды и кислорода. По описанию конечных растворов можно понять, что они способны окислить иодид-ионы до иода. Значит, реакции идут с образованием перекиси, а не воды:

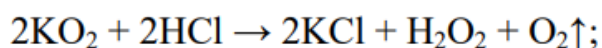


Таким образом, Z_O – пероксид. Единственный щелочной металл, образующий на воздухе пероксид – натрий.



Значит, **Z – натрий** и **Z_O – пероксид натрия Na_2O_2** .

Осталось всего три металла (K, Rb, Cs), и все они образуют супероксиды. В соответствии со стехиометрией реакции взаимодействия супероксида с соляной кислотой они реагируют в соотношении 1:1:



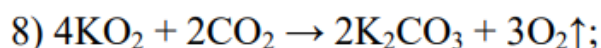
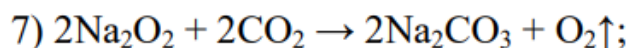
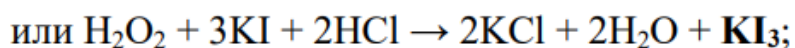
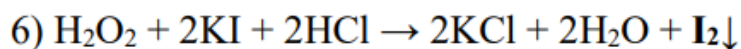
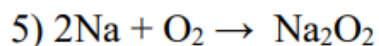
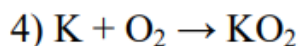
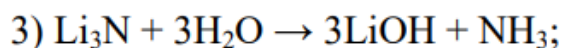
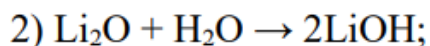
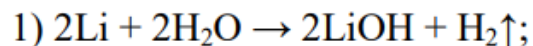
$\nu(HCl) = \nu(Y_O) = 25.00 \cdot 10^{-3} \cdot 1.000 - 11.00 \cdot 0.994 \cdot 10^{-3} \approx 0.0141$ моль
произведём расчёт молярной массы Y_O :

$$M(Y_O) = \frac{m(Y_O)}{\nu(Y_O)} = \frac{1.00 \text{ г}}{0.0141 \text{ моль}} \approx 70.9 \text{ г/моль}.$$

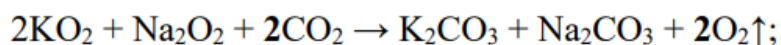
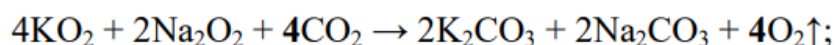
Следовательно, Y_O – супероксид калия KO_2 , тогда **Y – калий**.

| Шифр | X | Y | Z | X_1 | X_O | Y_O | Z_O |
|----------|----|---|----|---------|---------|--------|-----------|
| Вещество | Li | K | Na | Li_3N | Li_2O | KO_2 | Na_2O_2 |

2. Уравнения реакций:



3. Из уравнений реакций 7 и 8 видно, что пероксид натрия при поглощении 2 молей CO_2 выделяет 1 моль O_2 , а супероксид калия при поглощении 2 молей CO_2 выделяет 3 моль O_2 . Если суммировать реакции 7 и 8 получится искомое соотношение CO_2 и кислорода:



Ясно, что для равенства количества вещества поглощённого CO_2 количеству вещества выделившегося кислорода, необходимо смешать KO_2 и Na_2O_2 в мольном соотношении 2 : 1. Расчёт массовой доли проще всего произвести по смеси, содержащей по 1 моль пероксида натрия:

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{M(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2) + 2 \cdot M(\text{KO}_2)} = 35.45 \%, \quad \omega(\text{KO}_2) = 64.55 \%.$$

4. Согласно условиям задачи, в минуту $21 - 16 = 5 \%$ воздуха превращается из кислорода в углекислый газ. При указанных условиях молярный объём идеального газа:

$$V_M = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8.314 \cdot 298}{101325} \approx 24.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 24.5 \text{ л}$$

Человек выдыхает углекислого газа:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot V}{V_M} = \frac{0.05 \cdot 7 \text{ л/мин}}{24.5 \text{ л/моль}} = 14.3 \text{ ммоль/мин.}$$

В смеси содержится по:

$$\nu(\text{KO}_2) = \frac{\omega(\text{KO}_2) \cdot m}{M(\text{KO}_2)} = 4.54 \text{ моль}, \quad \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot m}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} = 2.27 \text{ моль.}$$

Всего в реакцию могут вступить:

$$\nu_{\text{макс}}(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{KO}_2)}{2} + \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = 4.54 \text{ моль.}$$

Такое количество CO_2 полностью израсходует кассету для регенерации.

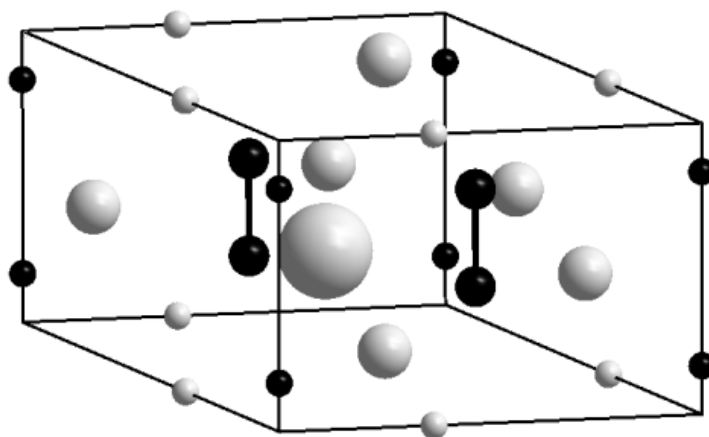
Значит, срок службы такой кассеты равен:

$$t = \frac{4.54 \text{ моль}}{0.0143 \text{ ммоль/мин}} = 317 \text{ мин} \approx 5.3 \text{ ч.}$$

5. Определим для приведенных элементарных ячеек соотношение черных и белых шариков. Атомы в вершинах ячейки принадлежат на $1/8$, атомы на ребрах – на $1/4$, атомы на гранях на $1/2$, а атомы, расположенные внутри ячейки, принадлежат ей полностью. Причём, принадлежность атома к ячейке определяется положением его центра.

| | | вершина | ребро | грань | объём | Итого | Ч : Б |
|----------|----------|---------------|----------------|---------------|-------|-------|--------------|
| A | ч | $8 \cdot 1/8$ | | $6 \cdot 1/2$ | | 4 | 1 : 2 |
| | б | | | | 8 | 8 | |
| B | ч | | $8 \cdot 1/4$ | $8 \cdot 1/2$ | 2 | 8 | 2 : 1 |
| | б | | $12 \cdot 1/4$ | 0 | 1 | 4 | |
| C | ч | $8 \cdot 1/8$ | | | | 1 | 1 : 3 |
| | б | | $4 \cdot 1/4$ | $4 \cdot 1/2$ | | 3 | |
| D | ч | | $8 \cdot 1/4$ | | 4 | 6 | 1 : 1 |
| | б | | $8 \cdot 1/4$ | $6 \cdot 1/2$ | 1 | 6 | |

Для наглядности на общем виде ячейки вещества **D** относительный размер атомов отражает степень их принадлежности к ячейке:



Глядя на соотношение атомов в соединениях легко определить $C = Li_3N$;
 $D = Na_2O_2$.

В Li_2O и KO_2 соотношение элементов 2:1 и 1:2. Т.к. в условии ничего не говорится про окраску, она не может служить основанием для выбора соединений. Наличие в структуре **B** связей между черными шариками однозначно указывает на KO_2 , в структуре, которого присутствуют супероксид-анионы. Таким образом, **A** = Li_2O , **B** = KO_2 .

Система оценивания:

| | | |
|-------------------------|--|-----------------|
| 1. | Элементы X – Z , по 1 баллу. Вещества X₁ , X₀ , Y₀ , Z₀ – по 0.5 балла Подтверждение состава Y₀ – 1 балл | 6 баллов |
| 2. | Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу | 8 баллов |
| 3. | Расчёт массовых долей Y₀ и Z₀ | 1 балл |
| 4. | Расчёт срока службы: скорость выработки CO_2 – 1 балл максимальное количество поглощённого CO_2 – 1 балл расчёт времени – 1 балл <i>Если верный расчёт произведён без промежуточных вычислений, выставляется полный балл</i> | 3 балла |
| 5. | Соотнесение структур A – D по 0.5 балла <i>ответ должен быть обоснован</i> | 2 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | | |

