

Задача 10-3

В таблице приведены составы газовых смесей бинарных соединений:

Смесь	Компоненты	Массовая доля первого компонента, %	Объёмная доля первого компонента, %	Окраска смеси
I	A + B	26,91	30,00	желтоватая
II	B + C	?	?	бесцветная
III	C + D	91,95	94,74	бесцветная

Все эти смеси при данных температуре и давлении имеют одинаковую плотность. Компоненты смеси образованы двумя элементами X и Y.

Известно, что молекулы A-C четырёхатомные.

Химические свойства соединений A-D изучены слабо. Известно, что они термически нестабильны и достаточно легко разлагаются до простых веществ. При осторожном нагревании разложение идёт не до конца: A превращается в C (*р-ция 1*), а D превращается в B (*р-ция 2*). Между тем, D можно получить из B пропуская B над раскалёнными железными стружками (*р-ция 3*). Смеси данных соединений с водородом взрывоопасны (*р-ции 4-7*). Кроме того, все они в той или иной степени гидролизуются, однако в описании продуктов гидролиза встречаются некоторые противоречия.

Вопросы:

- 1) Какова окраска соединений A-D?
- 2) Расположите газы A-D в порядке возрастания их молярных масс.
- 3) Заполните ячейки с вопросительными знаками в таблице.
- 4) Установите формулы соединений A-D.
- 5) Напишите уравнения реакций 1-7.

Указание: все газы в задаче считать идеальными.

Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Из таблицы видно, что желтоватая окраска появляется только у смеси, содержащей соединение А. Следовательно, А имеет желтоватую окраску, остальные соединения бесцветны.

2. Плотность газовой смеси выражается по уравнению идеального газа через давление, температуру и среднюю молярную массу смеси:

$$\rho = \frac{pM_{\text{ср.}}}{RT}$$

Поэтому равенство плотностей газовых смесей эквивалентно равенству их средних молярных масс, то есть: $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. III}}$.

Для идеальных газовых смесей мольная доля компонента совпадает с его объёмной долей, поэтому далее в решении будет использоваться понятие «мольная доля».

Выразим молярную массу смеси I через мольные доли компонентов:

$$M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B$$

Выразим массовые доли компонентов в произвольном количестве смеси (для удобства – 1 моль):

$$\omega_{AI} = \frac{\chi_{AI}M_A}{\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B}$$

Из данного выражения можно найти связь между молярными массами компонентов, поскольку массовые и мольные доли А известны:

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}(\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B)$$

$$\chi_{AI}M_A = \omega_{AI}\chi_{AI}M_A + \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$\chi_{AI}M_A(1 - \omega_{AI}) = \omega_{AI}(1 - \chi_{AI})M_B$$

$$M_A = \frac{\omega_{AI}(1 - \chi_{AI})}{\chi_{AI}(1 - \omega_{AI})}M_B = 0,8591M_B$$

Аналогично поступим в случае смеси III:

$$M_C = \frac{\omega_{CIII}(1 - \chi_{CIII})}{\chi_{CIII}(1 - \omega_{CIII})}M_B = 0,6342M_B$$

Для установления связи между молярными массами **B** и **D** обратимся к равенству молярных масс смесей: $M_{\text{ср. I}} = M_{\text{ср. III}}$

$$\begin{aligned}\chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B &= \chi_{CIII}M_C + (1 - \chi_{CIII})M_D \\ 0,3 \cdot 0,8591M_B + 0,7M_B &= 0,9474 \cdot 0,6342M_D + 0,0526M_D \\ 0,9577M_B &= 0,6534M_D \qquad M_B = 0,6823M_D\end{aligned}$$

Таким образом, связь между молярными массами компонентов следующая:

$$M_A = 0,8591M_B = 0,9243M_C = 0,5862M_D$$

Молярные массы соединений возрастают в ряду $M_A < M_C < M_B < M_D$.

3. Теперь вычислим мольные доли компонентов смеси **II**. Средняя молярная масса смеси равна средней молярной массе первой смеси:

$$M_{\text{ср. II}} = M_{\text{ср. I}} = \chi_{AI}M_A + (1 - \chi_{AI})M_B = 0,9577M_B$$

Следовательно, необходимо подобрать смесь **B** и **C** с молярной массой, равной $0,9577M_B$.

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})M_C = 0,9577M_B$$

С учётом того, что $M_C = 0,9295M_B$, имеем:

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})0,9295M_B = 0,9577M_B$$

С учётом того, что $M_C = 0,9295M_B$, имеем:

$$\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})0,9295M_B = 0,9577M_B$$

Сокращаем уравнение на M_B и решаем относительно χ :

$$\begin{aligned}\chi_{BII} + 0,9295 - 0,9295\chi_{BII} &= 0,9577 \\ 0,0705\chi_{BII} &= 0,0282 \qquad \chi_{BII} = 0,4\end{aligned}$$

Выражение для массовой доли первого компонента было получено ранее:

$$\omega_{BII} = \frac{\chi_{BII}M_B}{\chi_{BII}M_B + (1 - \chi_{BII})M_C} = \frac{0,4M_B}{0,9577M_B} = 0,4177$$

Таким образом, пропущенные значения в таблице это 41,77% для массовой доли и 40% для мольной.

4. Описанные свойства указывают на сильную окислительную способность соединений. Такие свойства могут быть обусловлены присутствием в молекулах атомов фтора, кислорода, хлора. Указание на реакции гидролиза позволяет отсечь кислород. Проверим молекулы галогенидов. Если молекулы А-С четырёхатомные, то их формулы будут XY_3 , X_2Y_2 и X_3Y (не соответственно). Молярная масса соединений будет равна $X + 3Y$, $2(X+Y)$ и $3X + Y$ (здесь X и Y – атомные массы элементов). Используем соотношение молярных масс, полученное выше, и составим уравнение.

Если $X < Y$, то **В** будет соответствовать XY_3 , **С** – X_2Y_2 , а **А** – X_3Y . Тогда:

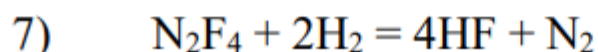
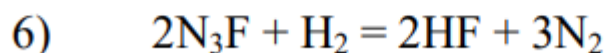
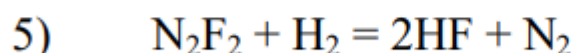
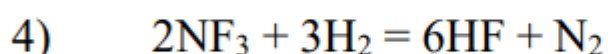
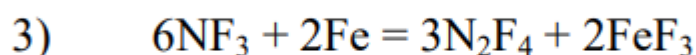
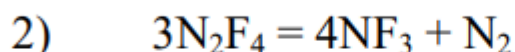
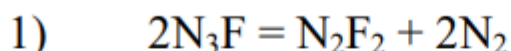
$$3X + Y = 0,8591(X + 3Y)$$

$$2,1409X = 1,5773Y \quad X = 0,7367Y$$

Второе уравнение [$3X + Y = 0,9243(2X + 2Y)$] даёт аналогичный результат.

Предположим, что X – хлор (35,5) или фтор (19). Для Y получаем 48 (Ti) и 25,8. Очевидно, оба решения не подходят. Если предположить, что Y – галоген, имеем $X = 26,15$ для хлора и $X = 14$ для фтора. Второе значение соответствует азоту и даёт соединения: **А** – N_3F , **В** – NF_3 , **С** – N_2F_2 . Молярная масса **Д**, найденная с учётом ранее составленных уравнений, составит 104 г/моль, что может соответствовать только N_2F_4 .

5. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1.	Окраска соединений – 1 балл	1 балл
2.	Ряд возрастания молярных масс газов – 4 балла (наличие уравнения связи массовой и мольной долей без правильного ответа – 2 балла)	4 балла
3.	За каждое значение – по 2 балла	4 балла
4.	Формулы соединений A-D – по 1 баллу. <i>Если ответа нет, но высказана идея о наличии фтора, кислорода или хлора в молекулах – 1 балл.</i>	4 балла
5.	Уравнения реакций 1 -7 по 1 баллу <i>порядок реакций 4 -7 могут отличаться от приведенного</i>	7 баллов
ИТОГО:		20 баллов