

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Хлорид и карбонат элемента **Y** растворимы в воде, т. е. **Y** щелочной металл. К ответу можно придти аналитически, зная, что щелочной металл проявляет единственную положительную степень окисления. Таким образом, **A** отвечает соединению, в котором неметалл находится в отрицательной степени окисления. Массовая доля **Y** в **A**: $\omega(\text{Y}) = 100 - \omega(\text{X}) = 100 - 17,02 = 82,98 \%$.

Представив формулу соединения в виде M_nX , где n – валентность неметалла, при $M = 7$ (Li) и $n = 1$; $X = (7 / 0,8298) - 7 = 1,43$ г/моль

$$n = 2; X = ((7 \cdot 2) / 0,8298) - 7 \cdot 2 = 2,87 \text{ г/моль}$$

$$n = 3; X = ((7 \cdot 3) / 0,8298) - 7 \cdot 3 = 4,31 \text{ г/моль}$$

при $M = 23$ (Na) и $n = 1$; $X = (23 / 0,8298) - 23 = 4,72$ г/моль

$$n = 2; X = ((23 \cdot 2) / 0,8298) - 23 \cdot 2 = 9,44 \text{ г/моль}$$

$$n = 3; X = ((23 \cdot 3) / 0,8298) - 23 \cdot 3 = 14,15 \text{ г/моль}$$

при $M = 39$ (K) и $n = 1$; $X = (39 / 0,8298) - 39 = 8,00$ г/моль

$$n = 2; X = ((39 \cdot 2) / 0,8298) - 39 \cdot 2 = 16,00 \text{ г/моль что соответствует двухвалентному кислороду.}$$

$$n = 3; X = (39 \cdot 3) / 0,8298 - 39 \cdot 3 = 24,00 \text{ г/моль}$$

перебором, получаем **X** – кислород, **M** – калий, $n = 2$.

Таким образом, **X** – кислород, **Y** – калий.

A – K_2O , **B** – K_2O_2 , **B** – KO_2 , **Г** – KO_3 .

По другому способу из данных задачи можно рассчитать индексы в формулах неизвестных соединений.

	$\omega(\text{X})\%$	$\omega(\text{Y})\%$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})/0,205$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})/0,813$	формула
A	17,02	82,98	0,205	1	4,875	6	Y_2X
Б	29,09	70,91	0,410	2	2,438	3	YX
B	45,07	54,93	0,820	4	1,219	1,5	YX_2
Г	55,17	44,83	1,231	6	0,813	1	YX_3

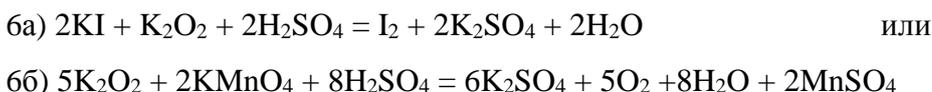
Общий состав соединений **A–Г** можно записать как Y_mX_n . Также можно предположить, что m и n относительно небольшие числа. Попробуем их определить. Сначала найдём массовую долю **Y**. Далее рассчитаем частные $\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$ и $\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$ и разделим их на

наименьшее их них. Осталось только помножить и сократить 5 и 7 столбцы, чтобы получились разумные соотношения индексов. Разделим столбец 7 на 3 и получим числа (2, 1, 1/2, 1/3), а столбец 5 на 2 и получим (1/2, 1, 2, 3). То есть, например, в соединении **A** $m/n = 2$, а $n/m = 1/2$ и $m = 2, n = 1$. Формула **A** – **Y₂X**

2. Реакции с водой:

- 1) $K_2O + H_2O = 2KOH$
- 2) $K_2O_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2$
- 3) $2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$
- 4) $4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$.
- 5) $2KO_2 + 2K_2O = 3K_2O_2$

3. Отличить **A** от **B** можно по окислению раствором **B** подкисленного раствора иодида калия (выделение иода) или по обесцвечиванию подкисленного раствора перманганата калия:



Система Оценивания:

Определение веществ, по 2 балла за каждое из 4 веществ	8 баллов
Уравнения реакций: по 2 балла (взаимодействие с водой и A + B)	10 баллов
Распознавание A и B	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Решение задачи 11-2 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)

По условию задачи в каждом из 3-х случаев происходит трехкратное разбавление всех веществ в смеси.

Выход 1

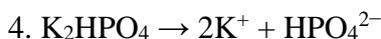
1.

моль/л	H_3PO_4	+	$2KOH$	=	K_2HPO_4	+	$2H_2O$
Было	0,1		0,2				
Прореаг.	0,1		0,2				
Ост., образ.	–		–		0,1		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,1 моль/л.

3. K_2HPO_4 является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли

может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):



$$5. K_{\text{дш}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,79 \cdot 10^{-13}, K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

6. $K_r \gg K_{\text{ш}}$ (более чем на 6 порядков), значит мы можем рассчитывать рН по равновесию гидролиза.

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1 - 1,6 \cdot 10^{-7}x = x^2$$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-7}x - 1,6 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\lg x = 3,90; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{10,1}$$

*Можно считать и по упрощенной формуле:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-4}, \text{ pOH} = 3,9, \text{ pH} = \mathbf{10,1}$$

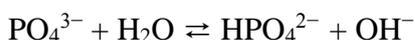
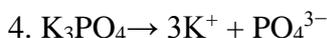
Выход 2

1.

Моль/л	H_3PO_4	+ 3KOH	= K_3PO_4	+ $3\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1	0,3		
Прореаг.	0,1	0,3		
Ост., образ.	0	0	0,1	

2. Молярная концентрация K_3PO_4 равна 0,1 моль/л.

3. PO_4^{3-} – основание.



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{III}}} = \frac{10^{-14}}{4.79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

6. Из уравнения равновесия следует, что концентрации продуктов гидролиза равны между собой и равны концентрациям прогидролизованых ионов соли. Отсюда:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209(0,1 - x) = x^2$$

$$x^2 + 0,0209x - 0,00209 = 0$$

$$x = 0,036 \quad (-0,057 \text{ не подходит})$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,036 = 1,44, \quad \text{pH} = 14 - 1,44 = 12,56 \approx \mathbf{12,6}$$

*Принимается и решение без учета вклада прогидролизованых ионов соли:

Но поскольку здесь степень гидролиза $h = [\text{OH}^-]/C(\text{K}_3\text{PO}_4) = 36\%$, за оценку значения pH в этом случае дается 0,5 балла.

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209 \cdot 0,1 = x^2$$

$$x = \sqrt{0,00209} = 0,046$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,046 = 1,34, \quad \text{pH} = 14 - 1,34 = 12,66 \approx \mathbf{12,7}$$

Выход 3

1.

моль/л	H_3PO_4	+	KOH	=	KH_2PO_4	+	H_2O
Было	0,1		0,16				
Прореаг.	0,1		0,1				
Ост., образ.	–		0,06		0,1		

ДАЛЕЕ

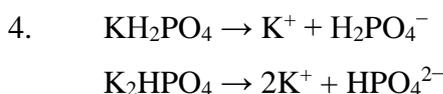
моль/л	KH_2PO_4	+	KOH	=	K_2HPO_4	+	H_2O
Было	0,1		0,06				
Прореаг.	0,06		0,06				
Ост., образ.	0,04		–		0,06		

Или суммарное уравнение:

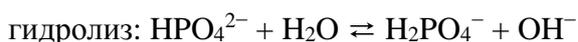
Моль/л	$5\text{H}_3\text{PO}_4$	$+ 8\text{KOH}$	$=$	$2\text{KH}_2\text{PO}_4$	$+ 3\text{K}_2\text{HPO}_4$	$+ 8\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1	0,16				
Прореаг.	0,1	0,16				
Ост.,образ.	–	–		0,04	0,06	

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,06 моль/л. Молярная концентрация KH_2PO_4 равна 0,04 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K_2HPO_4 (HPO_4^{2-}) играет роль сопряженного основания, а KH_2PO_4 (H_2PO_4^-) – роль сопряженной кислоты



Равновесие, связывающее кислоту H_2PO_4^- с сопряженным с ней основанием HPO_4^{2-} в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



* Принимается запись любого из этих равновесий

5. $K_{\text{дн}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$, $K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$

* Принимается запись любой из этих констант (т. е. расчет можно вести по любому из 2-х равновесий и, соответственно, констант).

6. Равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов равна $C_{\text{M}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ за вычетом концентрации продиссоциировавших ионов H_2PO_4^- , которая, в свою очередь, равна $[\text{H}^+]$, и плюс концентрация ионов H_2PO_4^- , которые образовались за счет гидролиза HPO_4^{2-} , равная $[\text{OH}^-]$. Аналогично, концентрация ионов HPO_4^{2-} увеличивается на величину, равную $[\text{H}^+]$, и уменьшается на величину, равную $[\text{OH}^-]$.

Константа равновесного процесса ($K_{\text{дн}} = 6,23 \cdot 10^{-8}$):

$$K_{\text{дн}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_{\text{к}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_{\text{к}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{дн}} \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}} = \text{pK} + \lg K \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{к}}}$$

Фактически, мы вывели уравнение Гендерсона, которое можно использовать напрямую, не затрачивая времени на его вывод.

$$pH = pK_{\text{шт}} + \lg \frac{C_c}{C_k} = -\lg 6,23 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,06}{0,04} = 7,205 + 0,176 = 7,4$$

$$K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-][H^+]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{off}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,605 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = pK_r + \lg \frac{C_k}{C_c} = 6,79 + \lg \frac{0,04}{0,06} = 6,79 - 0,176 = 6,614$$

$$pH = 14 - 6,614 = 7,39 \approx 7,4$$

Система оценивания :

№	Что оценивается	Выход 1	Выход 2	Выход 3
		баллы		
1	Уравнение(я) реакции(й)	0,5	0,5	1
2	Продукт(ы) и концентрации продукта(ов)	0,5	0,5	1
3	Тип системы	1,5	1	1
4	Уравнение(я) диссоциации	0,5	0,5	1
	Уравнение(я) равновесия	1	0,5	1
5	Выражение(я) для констант(ы) равновесия	1	0,5	1
	Сравнение констант и вывод	1		
6	Оценка значения pH до десятых долей логарифм.ед.	1,5	1,5*	1,5
ИТОГО		20 баллов		

*Если решение без учета вклада прогидролизовавшихся ионов соли, то за оценку значения pH дается 0,5 балла.

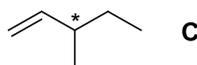
Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин)

- Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как a – общий объем алкенов в исходной смеси:

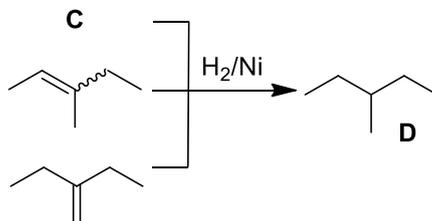
V, л	C_nH_{2n}	+	H_2	\rightarrow	C_nH_{2n+2}
Было	a		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

Конечный объем смеси = $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$. Тогда $a = 2,693 \text{ л} \approx 2,7 \text{ л}$.

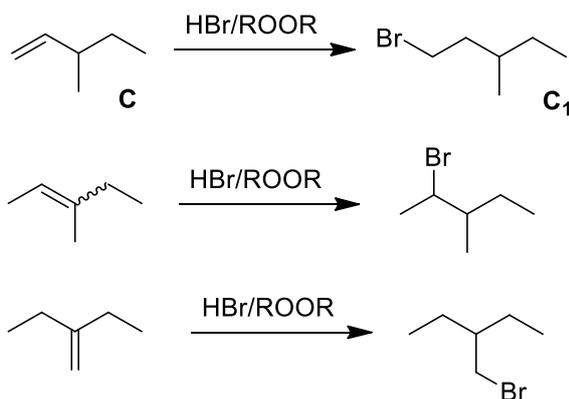
- $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$, то есть молекулярная формула C_6H_{12} .
- Молекулы C содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов C_6H_{12} это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



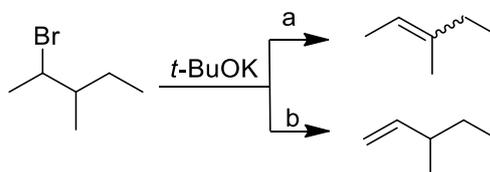
При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:



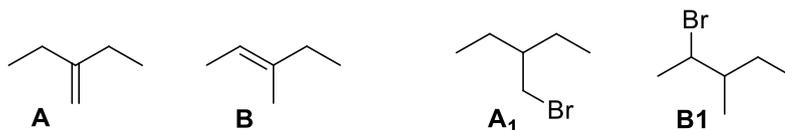
На основании результата взаимодействия алкенов с HBr невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с HBr в присутствии перекиси (ROOR) протекает против правила Марковникова и приводит к образованию разных продуктов:



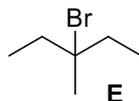
Бромид **C1** под действием основания отщепляет HBr, превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление HBr возможно единственным способом с образованием исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование HBr возможно двумя путями только для продукта второй реакции:



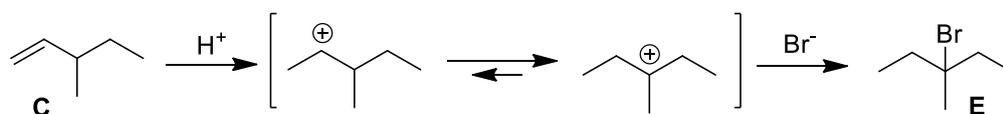
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *трет*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода CH₃ группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы CH. Итак, структуры соединений:



Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с HBr имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения HBr к **A** или **B** по правилу Марковникова. Из **C** соединение **E** получается в результате перегруппировки первоначально образующегося вторичного карбокатиона в более устойчивый третичный:



4. Геометрические изомеры возможны для **B**:



Система Оценивания:

- | | | |
|---|---|-----------|
| 1 | Расчет объема алкенов | 2 балла |
| 2 | Установление молекулярной формулы алкенов | 2 балла |
| 3 | Структурные формулы соединений A–E – по 2 балла. Структурные формулы соединений A₁–C₁ – по 1 баллу | 13 баллов |
| 4 | Правильное указание соединения B – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием <i>E/Z</i> -номенклатуры, то по 0,5 балла) | 3 балла |

ИТОГО 20 баллов

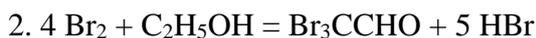
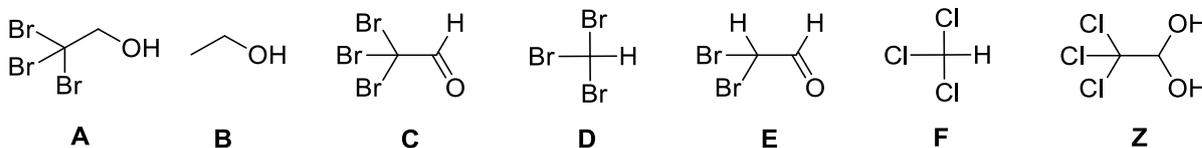
Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков):

1. Есть несколько простых веществ, состоящих из двухатомных молекул: H_2 , N_2 , O_2 и галогены. Поскольку при нагревании водного раствора **A** отщепляется HX , а **F** по структуре аналогичен **D**, можно сделать вывод, что **X** и **Y** – галогены. Тогда формулу **A** мы можем написать в общем виде RNH_{n+1} , а формулу **E** – RX_n . Из массовой доли **X** в соединениях **A** и **E** можно выразить атомную массу галогена **X** (M_x) через массу остальных атомов в молекуле **E**:

(M_R) и в **A** (M_{R+1}): $0,792 = nM_X / (nM_X + M_R)$ и $0,848 = (n + 1)M_X / \{(n + 1)M_X + M_R + 1\}$. Отсюда $M_X = 1,77M_R + 5,58$. Для $X = Cl$ ($M_X = 35,5$) $M_R = 16,9$ (≈ 17), что не имеет физического смысла, учитывая, что **A** и **E** должны содержать атом(ы) углерода. Для $X = F$ и **I** решения тоже нет. Однако для $X = Br$ получаем разумный ответ $M_R = 42$ (тогда $n = 2$ и $M_E = 202$). Это не может быть C_3H_6 , поскольку соединение $C_3H_6Br_2$ не может образоваться в результате отщепления молекулы HBr от **A**. Значит, формула остатка **R**: C_2H_2O . Итак, **X** = **Br**, **E** имеет формулу $C_2H_2Br_2O$, а **A** – $C_2H_3Br_3O$. Продолжая расчёты, можно определить, что соединение **D** имеет формулу $CNBr_3$. Оно образуется в результате так называемой галоформной реакции, в которую вступают обычно метилкетоны, под действием галогена и щелочи превращающиеся в (тригалогенометил)кетоны, которые при атаке гидроксид-иона расщепляются с образованием $HCNal_3$ и аниона кислоты. (Хотя реакция эта неизвестна большинству школьников, вывод о структуре вещества **D** однозначно следует из массовой доли брома). Тогда в соединении **E** также присутствует группа CBr_3 (тем более, наличие при одном атоме углерода атома брома и группы OH невозможно из-за отщепления HBr даже при пониженных температурах). Следовательно, **A** – 2,2,2-трибромэтанол, Br_3CCH_2OH , а **E** – 2,2-дибромуксусный альдегид, Br_2CHCHO (продукт изомеризации нестабильного енола $Br_2C=CHON$). Соединение **B** – этанол или уксусный альдегид. Однако в качестве растворителя используется только спирт, т. е. **B** – C_2H_5OH . **A** образуется при восстановлении **C**. С учетом содержания брома в **C** можно определить его молекулярную формулу как C_2HBr_3O , то есть Br_3CCHO – трибромуксусный альдегид, или бромаль. Поскольку **F** имеет структуру, аналогичную структуре **D**, можно сделать вывод, что это другой галоформ, CNY_3 . Из содержания в нём галогена следует, что $Y = Cl$, а $Y_2 = Cl_2$. Можно также предположить, что **Z**, по аналогии с **C**, содержит группу CCl_3 , однако содержание хлора не согласуется с формулой Cl_3CCHO , а требует $M_Z \approx 165,5$, то есть отличается на 18, что равно массе молекулы воды. Единственный способ добавить молекулу воду – присоединение ее по связи $C=O$ с образованием $Cl_3CCH(OH)_2$. Такую молекулу называют хлоральгидрат. Она устойчива, несмотря на то что, согласно правилу Эльтекова–Эрленмейера, соединения с двумя группами OH у одного атома углерода не должны быть устойчивы. Отличие хлорала в том, что три электроноакцепторных атома хлора создают на атоме углерода группы Cl_3C значительный положительный заряд, что дестабилизирует молекулу Cl_3CCHO , в которой на карбонильном атоме углерода также имеется значительный положительный заряд. Поскольку в гидрате положительный заряд на «карбонильном» атоме меньше, дестабилизация такого гидрата меньше, что и обеспечивает стабильность хлоральгидрата, много лет использовавшегося в

качестве снотворного. (Обоснование решения может быть построено и на других аргументах; принимается любое разумное обоснование)

Структурные формулы:



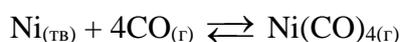
Система оценивания :

- 1 Структурные формулы **A–F, Z** и элементы **X** и **Y** – по 2 балла 18 баллов
(В случае отсутствия разумного обоснования правильные структуры оцениваются в 1 балл)
- 2 Уравнение реакции 2 балла

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор Ерёмин В. В.)

1. При нагревании образуется тетракарбонил никеля:



Количества веществ до и после реакции:

$$v_0(\text{CO}) = PV / RT = 200 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 303) = 1,6 \text{ моль,}$$

$$v(\text{CO}) + v(\text{Ni}(\text{CO}_4)) = 100 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 378) = 0,64 \text{ моль}$$

Пусть в реакцию вступило x моль Ni , израсходовалось $4x$ моль CO , образовалось x моль $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

$$1,6 - 4x + x = 0,64$$

$x = 0,32$. В равновесной смеси содержится $(1,6 - 4 \cdot 0,32) = 0,32$ моль CO и $0,32$ моль $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Давления обоих газов равны и составляют половину от общего давления, т. е. по $0,5$ бар.

2. Смесь эквимольная, поэтому её молярная масса равна среднему арифметическому от молярных масс компонентов:

$$M_{\text{ср}} = (28 + 171) / 2 = 99,5 \text{ г/моль,}$$

$$D_{\text{возд}} = 99,5 / 29 = 3,55$$

3. а) В константу равновесия входят только давления газообразных веществ:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{p(\text{CO})^4} = \frac{0.5}{0.5^4} = 8.0$$

или их концентрации:

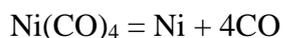
$$[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \nu / V = 0,32 / 20,2 = 0,016 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Ni}(\text{CO})_4] = 0,016 \text{ моль/л,}$$

$$K_c = \frac{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{[\text{CO}]^4} = \frac{0.016}{0.016^4} = 2.5 \cdot 10^5$$

Константа равновесия не изменится при начальном давлении 10,0 бар, но будет другой при температуре 90 °С.

4. При температуре 250 °С тетракарбонил никеля полностью разлагается:



$$\nu(\text{Ni}) = \nu(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 0,32 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,32 \cdot 59 = 18,9 \text{ г.}$$

5. Самый трудный вопрос. Если в гетерогенной реакции твёрдое вещество участвует в виде раствора, то его мольная доля входит в константу равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{x(\text{Ni})p(\text{CO})^4} = 8.0$$

Поскольку $x(\text{Ni}) < 1$, то $p(\text{Ni}(\text{CO})_4) / p(\text{CO})^4 < 8$. Это означает, что выход реакции образования $\text{Ni}(\text{CO})_4$ будет меньше, чем с чистым никелем, поэтому конечное давление будет выше, чем 1,0 бар.

Этот же ответ можно дать и без константы равновесия, на основании принципа Ле Шателье. Рассмотрим равновесие с чистым никелем: $\text{Ni}_{(\text{ТВ})} + 4\text{CO}_{(\text{Г})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{Г})}$. Если уменьшить долю никеля, то это будет способствовать смещению равновесия влево, т. е. меньшей степени протекания реакции.

Ответы.

1. CO и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – по 0,5 бар.

2. $D_{\text{возд}} = 3,55$.

3. $K_p = 8,0$ ($K_c = 2,5 \cdot 10^4$). а) Не изменится. б) Изменится.

4. 18,9 г.

5. Общее равновесное давление будет больше 1,0 бар.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции – 1 балл

Расчёт равновесных давлений – по 2 балла каждое

(если проведён расчёт только количеств вещества – то по 1 баллу каждое)

Итого: 5 баллов.

2. Молярная масса смеси – 2 балла

Плотность по воздуху – 1 балл

Итого: 3 балла.

3. Выражение для константы через давления или концентрации – 2 балла

Значение константы равновесия – 1 балл

(0,5 балла – если давление выражено не в барах или моль/л, а в любых других единицах).

Если для константы равновесия дано не только значение, но и размерность – оценка не снижается.

Зависимость константы от давления – 1 балл

Зависимость константы от температуры – 1 балл

Итого: 5 баллов.

4. Уравнение разложения – 1 балл

Правильный расчёт по уравнению реакции (даже с неправильным исходным количеством $\text{Ni}(\text{CO})_4$) – 2 балла

Итого: 3 балла.

5. Правильный ответ с любыми разумными аргументами – 4 балла.

Всего 20 баллов