

**Из предложенных шести задач, нужно выбрать пять!**

*Указание:* при расчетах значения атомных масс следует округлять до целых, кроме хлора ( $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ ); в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчёты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

**Задача 1**

Для 4 нерадиоактивных атомов  $Z_1-Z_4$ , расположенных в одной подгруппе таблицы Д.И. Менделеева известны все шесть бинарных соединений  $X_1-X_6$  состава  $AB$ , образованных попарно атомами  $Z_1-Z_4$ . Ниже представлена разность электроотрицательностей (по Полингу) между более электроотрицательным и менее электроотрицательными атомами  $Z_1-Z_4$  для соединений  $X_1-X_6$ :

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
$\Delta\text{ЭО}$	1,3	0,2	1,0	0,3	0,5	0,8
Способ получения*	$Y_2 + Y_3$ при $-45^\circ\text{C}$	$Y_1 + Y_4$ в газ. фазе	$Y_1 + Y_2$ в газ. фазе	$Y_1 + Y_3$ при $t_{\text{комн}}$	$Y_3 + Y_4$ при $t_{\text{комн}}$	$Y_2 + Y_4$ при $225^\circ\text{C}$

\* - простые вещества  $Y_1-Y_4$  образованы соответствующими атомами  $Z_1-Z_4$ .

1) В какой группе расположены атомы  $Z_1-Z_4$ ? Приведите обоснование выбора данной группы (укажите конкретный признак или свойство, по которому Вы сделали выбор). Определите все неизвестные зашифрованные вещества  $X_1-X_6$ ,  $Y_1-Y_4$ . Обязательно приведите необходимые расчеты и рассуждения для каждого из веществ.

2) Соединение  $X_3$  достаточно легко диспропорционирует при комнатной температуре. Запишите уравнение одной из возможных реакций.

3)  $X_5$  реагирует с водородом с образованием простого вещества и кислоты. Скорость реакции этого процесса описывается уравнением:  $r = k \cdot C^a(X_5) \cdot C^b(\text{H}_2)$ , где  $k$  – константа скорости реакции (она всегда постоянная при данной температуре). В ходе эксперимента были получены следующие данные для начальных скоростей реакций (температура во всех экспериментах была одинаковой):

№	$C_0(X_5)$ , ммоль · дм <sup>-3</sup>	$C_0(\text{H}_2)$ , ммоль · дм <sup>-3</sup>	$r_0$ ммоль · дм <sup>-3</sup> · с <sup>-1</sup>
1	1,5	1,5	$3,7 \cdot 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$7,4 \cdot 10^{-7}$
3	3,0	4,5	$22,2 \cdot 10^{-7}$
4	4,7	2,7	?

Рассчитайте параметры  $k$ ,  $a$ ,  $b$  и рассчитайте скорость реакции в 4-ом эксперименте. Обязательно приведите промежуточные вычисления.

**Рекомендации к решению**

1) В условии задачи говорится об элементах IVA, VA, VIA и VIIA – подгрупп. VIA подгруппа не подходит из-за кислорода, который с остальными элементами образует оксиды состава  $\text{ЭО}_2$ , а не  $\text{ЭО}$ . Подгруппы IVA и VA можно отбросить по условиям синтеза бинарных веществ из простых, а также по количеству возможных бинарных соединений  $X_1-X_6$ . Следовательно,  $Z_1-Z_4$  – это галогены.

Для соединений  $X_1$ ,  $X_3$  и  $X_6$  характерно большое значение  $\Delta\text{ЭО}$ , следовательно в их состав входит фтор, а в силу того, что  $\text{ЭО}(\text{Cl}) > \text{ЭО}(\text{Br}) > \text{ЭО}(\text{I})$ , значит:

$X_1 - \text{IF}$ ,  $X_3 - \text{BrF}$ ,  $X_6 - \text{ClF}$ .

Тогда,

$$\Delta \text{ЭО}(\text{IF}) = \text{ЭО}(\text{F}) - \text{ЭО}(\text{I}) = 1,3 \quad (1)$$

$$\Delta \text{ЭО}(\text{BrF}) = \text{ЭО}(\text{F}) - \text{ЭО}(\text{Br}) = 1,0 \quad (2)$$

$$\Delta \text{ЭО}(\text{ClF}) = \text{ЭО}(\text{F}) - \text{ЭО}(\text{Cl}) = 0,8 \quad (3)$$

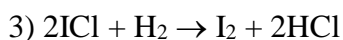
Тогда попарно вычитая уравнения получим

$$(1) - (2) = \Delta \text{ЭО}(\text{IF}) - \Delta \text{ЭО}(\text{BrF}) = \text{ЭО}(\text{Br}) - \text{ЭО}(\text{I}) = 0,3, \text{ сл-но } \mathbf{X_4 - IBr}$$

$$(1) - (3) = \Delta \text{ЭО}(\text{IF}) - \Delta \text{ЭО}(\text{ClF}) = \text{ЭО}(\text{Cl}) - \text{ЭО}(\text{I}) = 0,5, \text{ сл-но } \mathbf{X_5 - ICl}$$

$$(2) - (3) = \Delta \text{ЭО}(\text{BrF}) - \Delta \text{ЭО}(\text{ClF}) = \text{ЭО}(\text{Cl}) - \text{ЭО}(\text{Br}) = 0,2, \text{ сл-но } \mathbf{X_2 - BrCl}$$

Тогда,  $\mathbf{Y_1 - Br_2}$ ,  $\mathbf{Y_2 - F_2}$ ,  $\mathbf{Y_3 - I_2}$ ,  $\mathbf{Y_4 - Cl_2}$ .



Составим три уравнения:

$$\begin{cases} 3,7 \cdot 10^{-7} = k \cdot 1,5^a \cdot 1,5^b & (4) \\ 7,4 \cdot 10^{-7} = k \cdot 3^a \cdot 1,5^b & (5) \\ 22 \cdot 10^{-7} = k \cdot 3^a \cdot 4,5^b & (6) \end{cases}$$

Поделив уравнение (5) на (4) получим:

$$2 = 2^a, \text{ откуда } \mathbf{a = 1}.$$

Поделив уравнение (6) на (5) получим:

$$3 = 3^b, \text{ откуда } \mathbf{b = 1}.$$

Подставим теперь значения а и b в любое из уравнений для нахождения k:

$$k = 1,64 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^3 \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Скорость реакции в четвертом эксперименте равна:

$$r_{04} = 1,64 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 2,7 = 20,8 \cdot 10^{-7} \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

### Критерии оценивания

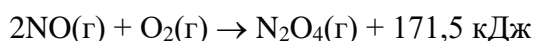
1	Вывод о принадлежности атомов к VIIA подгруппе (достаточно указания хотя бы <u>одного</u> признака – условия синтеза бинарных соединений, количество бинарных соединений или формула АВ). (Просто формулировка «по описанным свойствам подходят галогены» и т.п. – 0 баллов)	2 балла
	Выводы $\mathbf{X_1}$ , $\mathbf{X_3}$ и $\mathbf{X_6}$ должны включать в себя сравнение ЭО F, Cl, Br и I (достаточно наличия неравенства). (без доказательства – 0 баллов за вещество)	1×3 = 3 балла
	Выводы $\mathbf{X_2}$ , $\mathbf{X_4}$ и $\mathbf{X_5}$ должны включать в себя рассуждения о разности ЭО (достаточно привести расчет для двух веществ) (без доказательства – 0 баллов за вещество)	1×3 = 3 балла
	Вещества $\mathbf{Y_1-Y_4}$ (можно без расчетов)	0,5×4 = 2 балла
<i>Итого за п.1</i>		<i>10 баллов</i>
2	Уравнение диспропорционирования (любое из двух) (если записаны правильные участники реакции, но неправильные коэффициенты – 1 балл)	2 балла
	<i>Итого за п.2</i>	<i>2 балла</i>
3	Расчет a, b, k (если для k не указана размерность - штраф -1 балл)	2×3 = 6 баллов
	Расчет $r_{04}$ (если для неправильно найденных a, b и k расчет верный – 2 балла) (если для $r_{04}$ не указана размерность - штраф -1 балл)	2 балла
	<i>Итого за п.2</i>	<i>8 баллов</i>
<b>Итого за задачу</b>		<b>20 баллов</b>

## Задача 2

Поскольку кислород для процессов горения обычно поступает из воздуха, в соответствующую камеру сгорания неизбежно попадает и азот. В связи с этим за счет высоких давлений и температуры в камере возможно образование небольших количеств оксида азота (II). Как известно, оксиды азота являются загрязнителями окружающей среды, поэтому предпринимаются попытки снизить их выбросы, удаляя их из газового потока после сгорания. Для этого используется один из методов — селективное каталитическое восстановление (СКВ), при котором оксид азота при повышенных температурах реагирует с аммиаком, образуя азот.

1) Запишите уравнение реакции каталитического восстановления оксида азота (II). Реакция проходит быстрее, если в газовом потоке присутствует не только оксид азота, но и диоксид азота.

2) Запишите уравнение реакции каталитического восстановления эквимолярной смеси оксида и диоксида азота. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции, если известны тепловые эффекты следующих реакций, а теплота образования NO равна - 91,3 кДж/моль



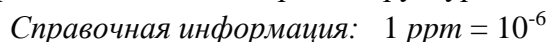
Если СКВ используется в транспортных средствах, аммиак производится *in situ* из водного раствора мочевины ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), который впрыскивается в поток выхлопных газов перед тем, как они попадают на катализатор. При этом вода испаряется, а мочевина разлагается в два этапа, на первом из которых образуется изоциановая кислота:



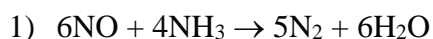
3) Предположим, что топливо с плотностью 0,731 кг/л состоит только из октана (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), который полностью сгорает в двигателе. Запишите уравнение полного сгорания октана. Примите, что воздух состоит только из азота и кислорода, а выхлопные газы только из N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O(г). Рассчитайте количество вещества этих выхлопных газов в расчете на один литр топлива и с учетом того, что реакцию горения проводили в необходимом для полного сгорания октана количестве воздуха.

4) Теперь предположим, что при неизменных количествах азота, углекислого газа и водяного пара в выхлопных газах содержится 1000 ppm (моля. доля) NO<sub>x</sub>, при этом NO и NO<sub>2</sub> содержатся в равных молярных долях. Катализатор может снизить содержание NO<sub>x</sub> на 80%, используя при этом 32%-ный раствор мочевины (плотность 1,09 кг/л). Рассчитайте объем раствора мочевины, необходимый минимум для 1 л топлива. Пренебрегите объемом водяного пара из раствора мочевины. Если вы не получили результат в пункте 3, рассчитывайте с 300 моль выхлопного газа.

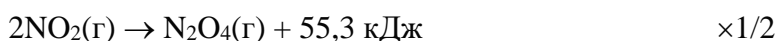
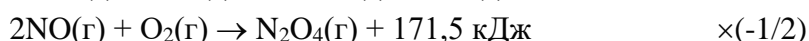
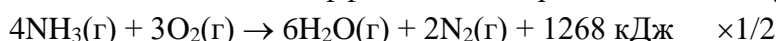
5) Приведите две мезомерные структуры изоцианат-иона.



### Рекомендации к решению



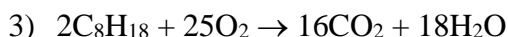
2) Рассчитаем тепловой эффект искомой реакции, используя закон Гесса:





$$Q_r = \frac{1}{2}(Q_1 - Q_2 + Q_3) - Q_4 = \mathbf{758,5 \text{ кДж}}$$

$$\text{Или } Q_r = \frac{1}{2}(Q_1 - Q_2 + Q_3) - 2Q_f(\text{NO}) = \mathbf{758,5 \text{ кДж}}$$



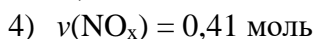
$$m(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 731 \text{ г}$$

$$\nu(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 731/114 = 6,41 \text{ моль}$$

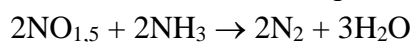
$$\nu(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 6,41 \cdot 8 + 9 \cdot 6,41 = 109 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{N}_2) = 6,41 \cdot 12,5 \cdot 0,79/0,21 = 301,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{общее выхлопных газов}) = 410,4 \text{ моль}$$



Так как смесь эквимольная, то смесь можно представить формулой « $\text{NO}_{1,5}$ »



Тогда количество необходимого аммиака составит:

$$\nu(\text{NH}_3) = 0,41 \cdot 0,8 = 0,328 \text{ моль}$$

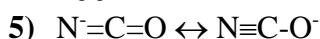
Суммарное уравнение синтеза аммиака из мочевины можно представить в



$$\nu((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 0,5 \cdot 0,328 = 0,164 \text{ моль}$$

$$m_{\text{р-ра}}((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 0,164 \cdot 60/0,32 = 30,75 \text{ г}$$

$$V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 30,75/1,09 = \mathbf{28,2 \text{ мл}}$$



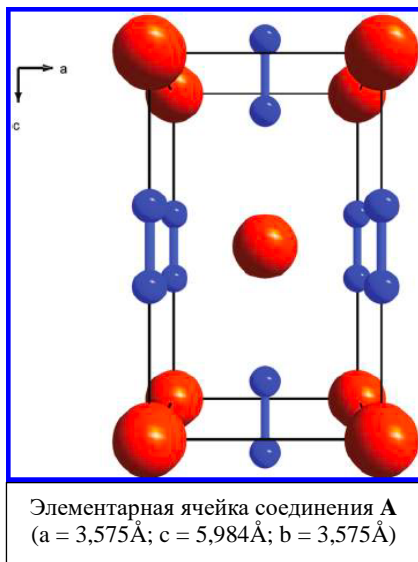
### Критерии оценивания

1	$6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (если записаны правильные участники реакции, но неправильные коэффициенты – 1 балл)	2 балла
	Итого за п.1	2 балла
2	$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (если записаны правильные участники реакции, но неправильные коэффициенты – 1 балл)	2 балла
	Формула для расчета $Q_r$ Расчет $Q_r = \mathbf{758,5 \text{ кДж}}$ (без вывода – 0 баллов)	2 балла 2 балла
	Итого за п.2	6 баллов
3	$2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ (если записаны правильные участники реакции, но неправильные коэффициенты – 1 балл)	2 балла
	Расчет $\nu(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 6,41 \cdot 8 + 9 \cdot 6,41 = 109 \text{ моль}$ Расчет общего количества вещества газов = 410,4 моль (без вывода – 0 баллов)	1 балл 2 балла
	Итого за п.3	5 баллов
4	Расчет $\nu(\text{NO}_x) = 0,41 \text{ моль}$ (для 300 моль $\nu(\text{NO}_x) = 0,3 \text{ моль}$ ) Расчет $\nu(\text{NH}_3) = 0,328 \text{ моль}$ (для 300 моль $\nu(\text{NO}_x) = 0,24 \text{ моль}$ ) Расчет $V_{\text{р-ра}}((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = \mathbf{28,2 \text{ мл}}$ (для 300 моль $V_{\text{р-ра}} = \mathbf{20,64 \text{ мл}}$ ) (если значение $\nu(\text{NH}_3)$ было получено в 2 раза больше всё равно 2 балла)	1 балл 2 балла 2 балла
	Итого за п.4	5 баллов
	5	$\text{N}^-\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^-$
	Итого за п.5	2 балла
<b>Итого за задачу</b>		<b>20 баллов</b>

### Задача 3

Достаточно необычное соединение **A** было синтезировано в 2011 году по следующей методике:

1,5 г гидроксида металла **B** растворили в 200 мл воды, затем добавили 4,8 г соли **C**, взятой в 4-х кратном избытке и представляющей собой бинарное соединение. После кипячения раствора и выпаривания оставшейся воды получили соль **D**, которую поместили в вакуумный эксикатор с безводным хлоридом кальция. После некоторого



времени соль **D** достали из эксикатора и нагрели под давлением в 12 ГПа и при температуре 800 °С, при этом образовалось соединение **A**. Строение элементарной ячейки представлено на рисунке слева (большие шарики – катионы металла, маленькие – неметалла).

- 1) Рассчитайте число формульных единиц  $Z$ , приходящихся на одну элементарную ячейку. Рассчитайте молярную массу соединения **A** если его плотность равна  $2,957 \text{ г/см}^3$ . Определите формулы веществ **A** – **D**. Приведите необходимые расчеты.
- 2) Запишите уравнения описанных в синтезе реакций (2 уравнения)
- 3) Какую функцию выполняет хлорид кальция в описанном эксперименте?
- 4) Изобразите строение аниона, входящего в состав **A**. Какое водородное соединение соответствует этому аниону? Приведите его название.

*Справочная информация:*

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$V = abc$$

#### Рекомендации к решению

1) На одну элементарную ячейку приходится (обозначим большие шарики как Б, а маленькие как М):

$$B = 1 + 1/8 \times 8 = 2$$

$$M = 2 + 1/4 \times 8 = 4$$

Получаем формулу  $B_2M_4$ , следовательно,  $Z = 2$

$$V_{\text{эл.яч}} = 3,575 \times 5,984 \times 3,575 \times 10^{-24} = 7,648 \times 10^{-23} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{моль}} = 7,648 \times 10^{-23} \times 6,02 \times 10^{23} = 46,041 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$M(A) = V_{\text{моль}} \times \rho / Z = 46,041 \times 2,957 / 2 = \mathbf{68 \text{ г/моль}}$$

Так как **B** растворим в воде, следовательно это гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, тогда для соединения **A** состава  $XY_2$ , где X – щелочной или щелочноземельный металл, молярная масса которого  $< 68 \text{ г/моль}$ , получим

$$M(Y) = (68 - M(X))/2, \text{ тогда}$$

X	Li	Na	K	Ca
M(X)	7	23	39	40
M(Y)	30,5	22,5	14,5	14
Y	-	-	-	<b>N</b>

Следовательно, **A** –  $\text{CaN}_2$ , **B** –  $\text{Ca(OH)}_2$ .

$$v(\text{Ca(OH)}_2) = 1,5/74 = 0,020 \text{ моль}$$

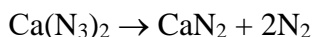
$$\nu(\text{C}) = 0,08 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = 60 \text{ г/моль}$$

Так как после кипячения и выпаривания сразу остается искомая соль  $\text{CaN}_2$ , значит **С** не содержит других металлов и при этом должна содержать азот, тогда **С** – это соль аммония, значит **С** содержит только атомы азота и водорода. Под молярную массу 60 г/моль подходит азид аммония, следовательно, **С** –  $\text{NH}_4\text{N}_3$ . Тогда, **Д** –  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ .

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\text{CaN}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{NH}_4\text{N}_3$	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

2) Уравнения реакций:



3)  $\text{CaCl}_2$  выполняет функцию осушителя.

4)  $\text{Ca}^{2+}[\text{N}=\text{N}]^{2-}$ . Водородное соединение –  $\text{H}_2\text{N}_2$  (диимид).

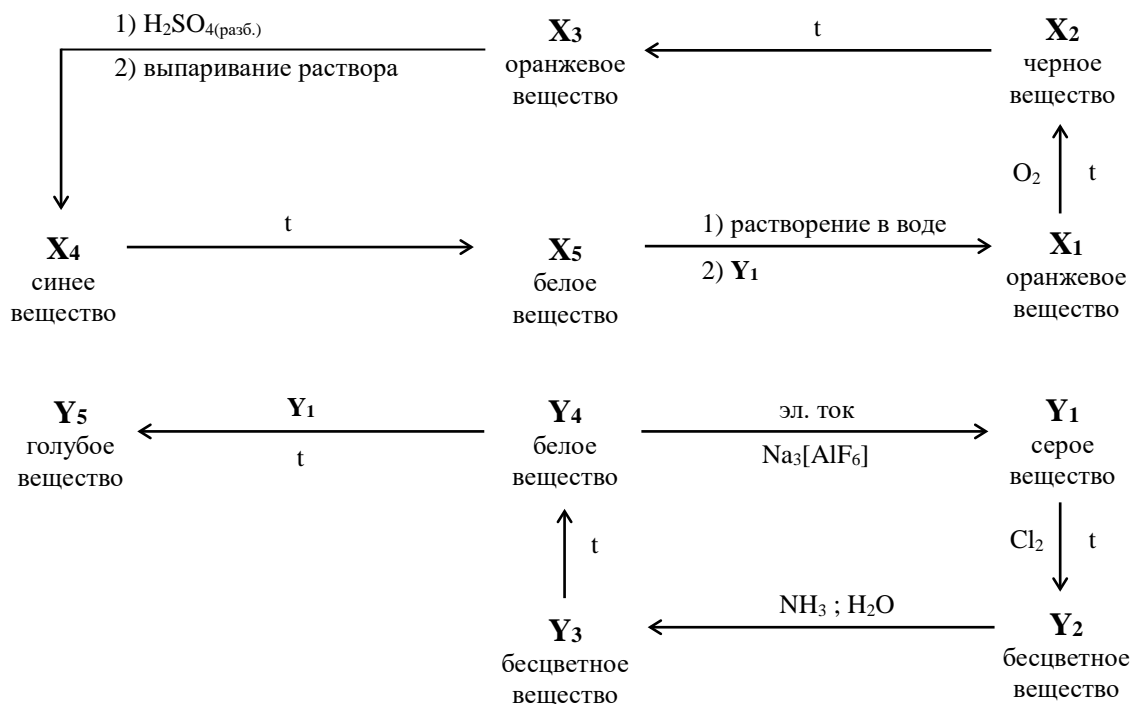
*Источник: S.B. Schneider, R. Frankovsky, and W. Schnick. Synthesis of Alkaline Earth Diazenides  $M_{\text{AE}}\text{N}_2$  ( $M_{\text{AE}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) by Controlled Thermal Decomposition of Azides under High Pressure. Inorganic Chemistry 2012 51 (4), 2366-2373. DOI: 10.1021/ic2023677*

### Критерии оценивания

1	$Z = 2$ $M(\text{A}) = 68 \text{ г/моль}$ <b>A – <math>\text{CaN}_2</math>; B – <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math>; C – <math>\text{NH}_4\text{N}_3</math>; D – <math>\text{Ca}(\text{N}_3)_2</math></b> (без расчетов – 0 баллов)	2 балла 2 балла 4×2 = 8 баллов
	<i>Итого за п.1</i>	12 баллов
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{N}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{N}_3)_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{CaN}_2 + 2\text{N}_2$ (если записаны правильные участники реакции, но неправильные коэффициенты – 1 балл)	2×2 = 4 балла
	<i>Итого за п.2</i>	4 балла
3	$\text{CaCl}_2$ – осушитель	1 балл
	<i>Итого за п.3</i>	1 балл
4	$\text{Ca}^{2+}[\text{N}=\text{N}]^{2-}$	1 балл
	$\text{N}_2\text{H}_2$ диимид	1 балла 1 балла
	<i>Итого за п.4</i>	3 балла
<b><i>Итого за задачу</i></b>		<b>20 баллов</b>

### Задача 4

Ниже представлены две цепочки превращений, объединяющие соединения двух элементов, которые играют очень существенную роль в электротехнике для изготовления проводящих материалов.



Известно, что при нагревании  $X_2$  выделяется газ, а вещества  $X_3$  и  $Y_5$  обладают одинаковой стехиометрией. Определите вещества  $X_1 - X_5$  и  $Y_1 - Y_5$ . Напишите уравнения всех реакций.

#### Рекомендации к решению

По данным о том, что соединения двух элементов играют существенную роль в электротехнике, а также по цветам соединений и способу получения посредством электролиза вещества  $Y_1$ , можно сделать вывод, что речь идёт о соединениях меди и алюминия, из которых изготавливаются электрические провода. С учётом этих соображений можно догадаться об остальных соединениях, упомянутых в задаче:

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
Cu	CuO	Cu <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub>	Al	AlCl <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O

Уравнения реакций:

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$
- $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CuSO}_4 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu}$
- $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$
- $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}$

#### Критерии оценивания:

Каждое верное определенное вещество из веществ  $X_1 - X_5$  и  $Y_1 - Y_5$  – по 1 баллу, всего 10 баллов

Каждая верно написанная реакция – по 1 баллу, всего 10 баллов; если верно написаны продукты и реагенты, но реакция не уравнена или уравнена неверно, то 0,5 балла за

*реакцию.*

*Итого:*

*20*

*баллов*



### Задача 5

В U-образную трубку залили водный раствор соли **A**. В одно из колен трубки опустили графитовый катод, в другое колено – графитовый анод, и подали напряжение (*реакция №1*). На катоде выделилась смесь газов (**B** и **B**) с плотностью 0,53571 г/л (н.у.), объёмная доля более легкого газа **B** составляет 33,33%. На аноде также выделился газ (**Г**). Если смешать все газы, то получится смесь с плотностью 1,1942 г/л (н.у.) и объёмной долей самого легкого газа равной 25,00%.

Газы **B** и **B** пропустили через воду, при этом образовался раствор №1, непоглотившийся газ смешали в колбе с газом **Г** и облучили её УФ-светом (*реакция №2*). Образовавшийся при этом газ **Д** ввели в реакцию с раствором №1 (*реакция №3*). В полученном растворе №2 может растворяться **Е** – гидроксид металла с постоянной валентностью (массовая доля металла в **Е** равна 41,3793%), способный также реагировать при длительном кипячении в 65% растворе гидроксида калия (*реакции №4 и №5 соответственно*). При добавлении к раствору, полученному в ходе реакции между раствором №2 и **Е**, раствора карбоната натрия образуется осадок **Ж** массой 14,2 г (*реакция №6*), не являющийся кристаллогидратом. Если отфильтровать этот осадок и залить избытком разбавленного раствора азотной кислоты, то выделится 2,24 л газа (н.у.).

Определите все упомянутые в тексте задачи вещества (**A** – **Ж**) и напишите уравнения реакций. Приведите необходимые расчеты, формулы веществ должны быть выведены, а не угаданы и проверены расчетом массовых долей.

#### Рекомендации к решению

- 1) Более легким газом (**B**), выделяющимся на катоде при электролизе, скорее всего является водород. Попробуем проверить это предположение, рассчитав молярную массу газа **B**. Средняя молярная масса смеси газов **B** и **B** равна:

$$M(B + B) = 0,53571 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} \approx 12 \text{ г/моль}$$

Выразим её через объёмные доли газов и молярные массы:

$$M(B + B) = \varphi_B \cdot M_B + \varphi_{\bar{B}} \cdot M_{\bar{B}}$$

$$12 = 0,6667 \cdot M_B + 0,3333 \cdot 2$$

$M_B \approx 17$  г/моль, следовательно, газ **B** скорее всего является аммиаком  $\text{NH}_3$ , а  $\bar{B}$  – водородом  $\text{H}_2$ . Соответственно соль **A** – какая-то соль аммония.

- 2) Используем аналогичные рассуждения, что определить газ **Г**. Средняя молярная масса смеси всех трёх газов равна:

$$M(B + B + \Gamma) = 1,1942 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} \approx 26,75 \text{ г/моль}$$

Выразим её через объёмные доли газов и молярные массы, учтя при этом, что объёмная доля аммиака в два раза больше объёмной доли водорода:

$$M(B + B + \Gamma) = \varphi_B \cdot M_B + \varphi_{\bar{B}} \cdot M_{\bar{B}} + \varphi_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma}$$

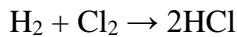
$$26,75 = 0,5 \cdot 17 + 0,25 \cdot 2 + 0,25 \cdot M_{\Gamma}$$

$M_{\Gamma} \approx 71$  г/моль, газ **Г** скорее всего является хлором  $\text{Cl}_2$ , тогда соль **A** – хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

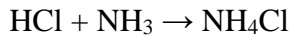
- 3) Реакция электролиза, протекающая в U-образной трубке:



При пропускании смеси водорода и аммиака через воду поглощается только аммиак, водород смешивают с хлором и облучают ультрафиолетом, при этом образуется вещество Д – хлороводород.



Хлороводород реагирует с раствором аммиака (раствор №1) с образованием исходной соли А – хлорида аммония:

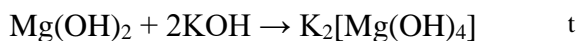
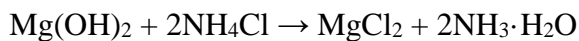


- 4) Выведем формулу гидроксида металла Е. Предположим, что формула гидроксида –  $\text{Me}(\text{OH})_x$ . Если массовая доля металла равна 41,3793%, то остальная часть массы приходится на гидроксо-группы (58,6207%). Зная это, можно перебрать значения «х», чтобы найти молярную массу металла.

Значение «х»	Молярная масса Е, г/моль	Молярная масса металла, г/моль	Металл
1	$1 \cdot 17 : 0,586207 \approx 29$	$29 - 1 \cdot 17 = 12$	-
2	$2 \cdot 17 : 0,586207 \approx 58$	$58 - 2 \cdot 17 = 24$	Mg
3	$3 \cdot 17 : 0,586207 \approx 87$	$87 - 3 \cdot 17 = 36$	-
4	$4 \cdot 17 : 0,586207 \approx 116$	$116 - 4 \cdot 17 = 48$	Ti

Подходит только магний, т.к. у титана валентность переменная. Таким образом, гидроксид Е – гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Реакции взаимодействия гидроксида магния с раствором хлорида аммония и 65% раствором гидроксида калия:



- 5) При добавлении к раствору хлорида магния раствора карбоната натрия должен образовываться осадок какого-то из карбонатов магния. Тогда, выделяющийся при добавлении разбавленной азотной кислоты газ – углекислый газ  $\text{CO}_2$ . Определим состав осадка Ж. Количество вещества углекислого газа равно:

$$n(\text{CO}_2) = 2,24 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,1 \text{ моль}$$

Количество вещества карбонат-ионов в осадке Ж такое же. Масса карбонат-ионов в осадке Ж равна:

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = 0,1 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 6,0 \text{ г}$$

Если считать, что осадок Ж – карбонат магния  $\text{MgCO}_3$ , то получится, что количество вещества катионов магния равно количеству вещества карбонат-ионов, а масса составляет:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 0,1 \text{ моль} \cdot 24 \text{ г/моль} = 2,4 \text{ г}$$

Тогда сумма масс катионов магния и карбонат-ионов ( $2,4 \text{ г} + 6,0 \text{ г} = 8,4 \text{ г}$ ) не равна данной массе осадка, что свидетельствует о том, что осадок не является средним карбонатом магния  $\text{MgCO}_3$ .

Предположим, что катион в осадке **Ж** одновалентен (и содержит магний), тогда:

$$n(\text{катион}) = 2 \cdot n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{катион}) = m(\text{осадок}) - m(\text{CO}_3^{2-}) = 14,2 \text{ г} - 6,0 \text{ г} = 8,2 \text{ г}$$

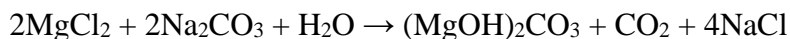
$$M(\text{катион}) = 8,2 \text{ г} : 0,2 \text{ моль} = 41 \text{ г/моль}$$

Вычитаем из полученного значения значение молярной массы магния:

$$\Delta M = M(\text{катион}) - M(\text{Mg}) = 41 \text{ г/моль} - 24 \text{ г/моль} = 17 \text{ г/моль}$$

Это соответствует значению молярной массы гидроксогруппы OH, поэтому катион, входящий в состав осадка – MgOH<sup>+</sup>, осадок **Ж** – (MgOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

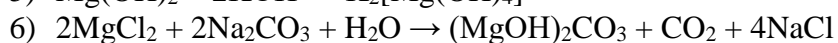
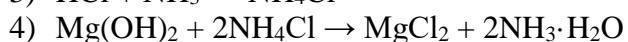
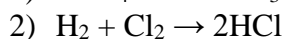
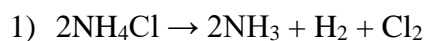
Реакция образования осадка **Ж**:



Итого:

<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>
NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	Mg(OH) <sub>2</sub>	(MgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Реакции:



### **Критерии оценивания:**

*Каждое верное определенное вещество из веществ **А - Ж** – по 2 баллу (при наличии расчетов), всего 14 баллов*

*Каждая верно написанная реакция – по 1 баллу, всего 6 баллов; если верно написаны продукты и реагенты, но реакция не уравнена или уравнена неверно, то 0,5 балла за реакцию.*

*Итого: 20 баллов*

### Задача 6

Согласно одному из определений, основание – вещество, отщепляющее протон (катион водорода  $H^+$ ) от других частиц. Очень сильное основание **A** образуется при взаимодействии сильного восстановителя **B** с водородом. Другой сильный восстановитель **C** образуется при взаимодействии избытка бинарного ионного соединения **D** с алюминием, массы восстанавливающегося **D** и образовавшегося **C** приведены в таблице ниже. Другое сильное основание **E** образуется при взаимодействии газообразного аммиака с третьим сильным восстановителем **F**. Все описанные реакции идут при повышенной температуре. Ниже в таблице представлены данные о взаимодействии всех зашифрованных в задаче веществ с избытком воды, большинство из реакций сопровождается выделением газа, все реакции с водой протекают количественно:

	<b>A</b> + H <sub>2</sub> O	<b>B</b> + H <sub>2</sub> O	<b>C</b> + H <sub>2</sub> O	<b>D</b> + H <sub>2</sub> O	<b>E</b> + H <sub>2</sub> O	<b>F</b> + H <sub>2</sub> O
Масса реагента	$m_A = 10,00$ г	$m_B = 9,75$ г	$m_C = 10,00$ г	$m_D = 14,00$ г	$m_E = 9,75$ г	$m_F = 5,75$ г
Объём газа при н.у.	5,6 л	2,8 л	5,6 л	0,0 л	5,6 л	2,8 л

Среди зашифрованных в задаче веществ есть три простых, соответствующие химические элементы являются соседями в таблице Менделеева.

- 1) Определите вещества **A** – **F**. Приведите необходимые расчеты, иначе ответ нельзя будет засчитать.
- 2) Напишите все упомянутые в тексте задачи реакции (девять реакций). Если вещество, участвующее в реакции не выведено расчетом, то эта реакция засчитана не будет.
- 3) Почему вещество **A** является очень сильным основанием?

#### Рекомендации к решению

- 1) Т.к. сказано, что есть три сильных восстановителя (**B**, **C**, **F**), то разумно предположить, что этими восстановителями являются активные металлы, щелочные или щелочноземельные. Тогда можно сделать вывод, что газ, выделяющийся при взаимодействии **B**, **C**, **F** с водой, это водород  $H_2$ .
- 2) Рассчитаем количество водорода, выделяющегося при взаимодействии **B**, **C**, **F** с водой соответственно:  
 $n_B(H_2) = 2,8 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,125 \text{ моль}$   
 $n_C(H_2) = 5,6 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,25 \text{ моль}$   
 $n_F(H_2) = 2,8 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,125 \text{ моль}$

Предположим, что **B** – одновалентный металл, тогда его количество вещества должно быть в два раза больше, чем количество вещества водорода:

$$n(B) = 2n(H_2) = 0,25 \text{ моль}$$
$$M(B) = 9,75 \text{ г} : 0,25 \text{ моль} = 39 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует калию K.}$$

Аналогичный расчет для **C**:

$$n(C) = 2n(H_2) = 0,5 \text{ моль}$$
$$M(C) = 10,00 \text{ г} : 0,5 \text{ моль} = 20 \text{ г/моль}, \text{ такого металла нет. Следовательно, нужно попробовать вариант, когда металл двухвалентен:}$$

$$n(C) = n(H_2) = 0,25 \text{ моль}$$

$M(C) = 10,00 \text{ г} : 0,25 \text{ моль} = 40 \text{ г/моль}$ , что соответствует кальцию Ca.

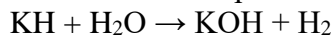
Аналогичный расчет для **F**:

$n(F) = 2n(H_2) = 0,25 \text{ моль}$

$M(F) = 5,75 \text{ г} : 0,25 \text{ моль} = 23 \text{ г/моль}$ , что соответствует натрию Na.

Итак, **B**, **C**, **F** – калий, кальций и натрий, которые располагаются рядом в таблице Менделеева.

- 3) Выведем формулу сильного основания **A**. Логично предположить, что это гидрид калия KN, который должен образовываться при взаимодействии калия с водородом. Проверим это расчетом. При гидролизе гидрида калия выделяется водород:



$n(H_2) = 5,6 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,25 \text{ моль}$

$n(KN) = n(H_2)$

$m(KN) = 0,25 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 10,0 \text{ г}$ , что совпадает с указанным значением в таблице. Таким образом, вещество **A** – гидрид калия KN.

- 4) Определим формулу соединения **D**. В 14,0 г вещества **D** входят 10,0 г кальция. Соответственно, остальное (4,0 г) приходится на ионы другого элемента. Количество вещества кальция равно:

$n(Ca) = 10,0 \text{ г} : 40 \text{ г/моль} = 0,25 \text{ моль}$

Если анионы в **D** однозарядны, то:

$n(\text{анион}) = 2n(Ca) = 0,5 \text{ моль}$

$M(\text{анион}) = 4,0 \text{ г} : 0,5 \text{ моль} = 8 \text{ г/моль}$ , таких анионов нет.

Если анионы в **D** двухзарядны, то:

$n(\text{анион}) = n(Ca) = 0,25 \text{ моль}$

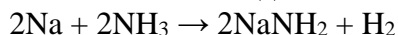
$M(\text{анион}) = 4,0 \text{ г} : 0,25 \text{ моль} = 16 \text{ г/моль}$ , это соответствует оксид-аниону  $O^{2-}$ . Таким образом, **D** – оксид кальция, что подтверждается данными о его взаимодействии с водой (отсутствием выделяющегося газа).

- 5) Осталось определить вещество **E**. Скорее всего это производное аммиака, содержащее натрий, а газ, выделяющийся при взаимодействии **E** с водой – аммиак. Количество вещества аммиака равно:

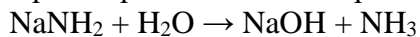
$n(NH_3) = 5,6 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,25 \text{ моль}$

При взаимодействии натрия с аммиаком, происходит замещение атомов водорода на катионы натрия, нужно определить, сколько атомов водорода из аммиака заместилось.

Если заместился один атом водорода, то образуется амид натрия:



При гидролизе амида натрия выделяется аммиак:



Можно рассчитать массу амида натрия:

$n(NaNH_2) = n(NH_3) = 0,25 \text{ моль}$

$m(NaNH_2) = 0,25 \text{ моль} \cdot 39 \text{ г/моль} = 9,75 \text{ г}$ , что совпадает с указанным в таблице.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
KH	K	Ca	CaO	NaNH <sub>2</sub>	Na

Реакции (можно засчитывать, только если соответствующие вещества выведены расчетом):

- 1)  $2K + H_2 \rightarrow 2KH$
- 2)  $4CaO + 2Al \rightarrow 3Ca + Ca(AlO_2)_2$
- 3)  $2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$
- 4)  $KH + H_2O \rightarrow KOH + H_2$
- 5)  $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$
- 6)  $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$
- 7)  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
- 8)  $NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$
- 9)  $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$

- б) Гидрид калия является очень сильным основанием, т.к. является ионным гидридом, в котором заряд «минус» и неподеленную пару электронов несет водород. Гидрид-ион обладает очень маленьким радиусом, следовательно, высокой плотностью заряда, поэтому легко отрывает протон (катион H<sup>+</sup>) от других частиц.

#### **Критерии оценивания:**

*Каждое верное определенное вещество из веществ A – F – по 1,5 балла (при наличии расчета), всего 9 баллов*

*Каждая верно написанная реакция (при условии, что формула участвующего вещества выведена, а не угадана) – по 1 баллу, всего 9 баллов; если верно написаны продукты и реагенты, но реакция не уравнена или уравнена неверно, то 0,5 балла за реакцию.*

*Объяснение основности вещества A – 2 балла.*

*Итого: 20 баллов*