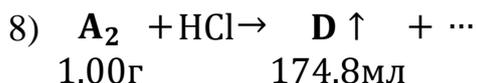
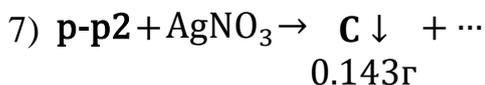
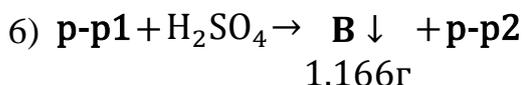
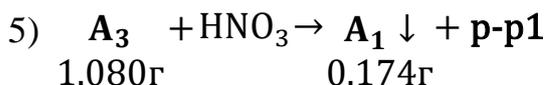
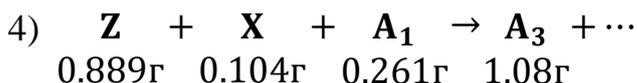
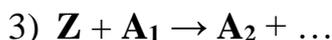


## Девятый класс

### Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

1. Запишем схемы реакций, приведённых в условии задачи:



**Y** – это нерастворимый карбонат металла **M**, **Z** – это нитрат.

Белым творожистым осадком **C** может быть хлорид серебра. Найдем его количество вещества:  $\nu(\text{AgCl}) = 0.143/143.32 = 0.998 \text{ ммоль} \approx 1 \text{ ммоль}$ . Источником хлорид-ионов может быть только **X**, т.к. **A<sub>1</sub>**, выпадает в осадок в реакции **6** после добавления азотной кислоты. Значит, **X** – хлорид металла **M**. Мы можем вычислить молярную массу вещества **X** в расчете на один атом хлора, примерно равна 104 г/моль, т.е. молярная масса металла **M** равна  $68.5 \cdot n$ , где  $n$  – число атомов хлора на формульную единицу хлорида. При  $n = 2$   $M(\text{M}) = 137 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{M} - \text{барий}$ . Значит **X** = BaCl<sub>2</sub>; **Y** = BaCO<sub>3</sub>; **Z** = Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **B** = BaSO<sub>4</sub>; **C** = AgCl.

Количество осадка сульфата бария  $\nu(\text{BaSO}_4) = 1.166/233.4 \approx 5 \text{ ммоль}$ . Таким образом, мольное отношение атомов бария и хлора в соединении **A<sub>3</sub>** равно 5 : 1. Барий двухзарядный катион, значит соединение **A<sub>3</sub>** содержит ещё три трёхзарядных аниона. В расчёте на 1 атом хлора молярная масса **A<sub>3</sub>** составляет примерно 1080 г/моль. Нужно понимать, что точность молярной массы достаточно низкая, т.к. последняя значащая цифра не известна. Вычислим массу

неизвестного трехзарядного аниона, для этого вычтем из молярной массы  $A_3$  молярную массу хлора и 5 атомов бария, затем поделим на 3:

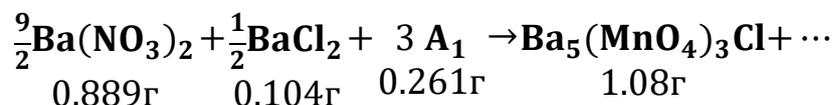
$$(1080 - 35.5 - 137 \cdot 5) / 3 \approx 119.8 \text{ г/моль}$$

Судя по методу синтеза, спекание  $A_1$  с карбонатом и нитратом бария, неизвестный анион должен содержать атомы кислорода, вычтем массу кислорода из массы аниона:

Состав аниона	$\text{ЭO}_2^{3-}$	$\text{ЭO}_3^{3-}$	$\text{ЭO}_4^{3-}$	$\text{ЭO}_5^{3-}$
Масса Э, г/моль	87.8	71.8	55.8	39.8

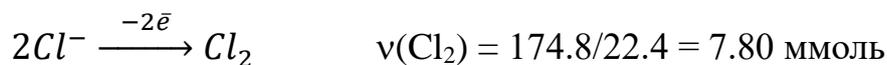
Для состава  $\text{ЭO}_4^{3-}$  по массе подходит железо, однако при обработке азотной кислотой в растворе не может быть фиолетового  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Так как точность вычисления молярной массы  $M(A_3)$  невысока, близким по массе и подходящим по свойствам является марганец, в кислой среде при диспропорционировании марганца (V) можно ожидать образование розового раствора перманганата.

Таким образом,  $A_3 = \text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ . Тогда реакция 4 выглядит так:

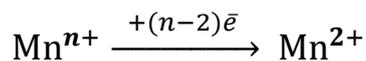


В расчёте на один атом марганца  $M(A_1) = 87 \text{ г/моль}$ , т.е.  $A_1 = \text{MnO}_2$ .

В реакции 3, нитрат бария и диоксид марганца реагируют между собой, при этом образуется манганат бария  $A_2$  при его взаимодействии с концентрированной соляной кислотой выделяется хлор (газ D).



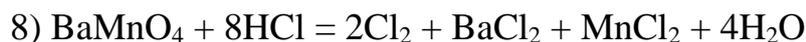
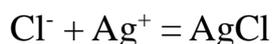
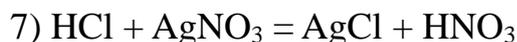
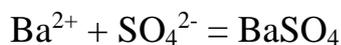
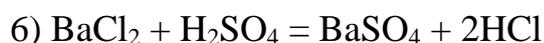
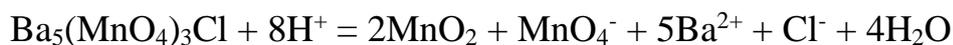
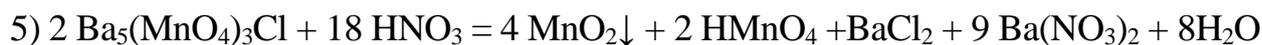
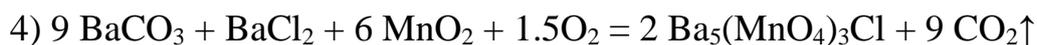
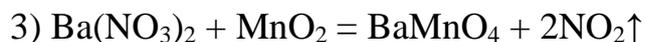
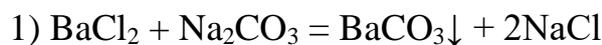
Как известно, в кислой среде Mn восстанавливается до степени окисления +2:



Тогда молярная масса  $A_2$  в расчете на один атом марганца равна  $M(A_2) = \frac{n-2}{2} \frac{1.00}{7.80 \cdot 10^{-3}} \approx (64n - 128) \text{ г/моль}$ . При  $n = 6$   $M(A_2) = 256 \text{ г/моль}$ , следовательно,  $A_3$  – это  $\text{BaMnO}_4$ .

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>3</sub></b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
BaCl <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	BaMnO <sub>4</sub>	Ba <sub>5</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	BaSO <sub>4</sub>	AgCl	Cl <sub>2</sub>

## 2. Уравнения реакций:



## 3. Вычислим массовые доли веществ в растворе



$$v(\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}) = 3.000 / 1078.9 = 2.781 \text{ ммоль}$$

$$v(\text{Cl}_2) = 9/2 \cdot 2.781 = 12.51 \text{ ммоль} \quad m(\text{Cl}_2) = 0.887 \text{ г}$$

$$v(\text{BaCl}_2) = 5 \cdot 2.781 = 13.90 \text{ ммоль} \quad m(\text{BaCl}_2) = 2.895 \text{ г}$$

$$v(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot 2.781 = 8.342 \text{ ммоль} \quad m(\text{MnCl}_2) = 1.050 \text{ г}$$

$$v(\text{HCl в р-ции}) = 24 \cdot 2.781 = 66.74 \text{ ммоль} \quad m(\text{HCl}) = 2.433 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора}) = 50.00 + 3.00 - 0.887 = 52.113 \text{ г}$$

$$m(\text{HCl осталось}) = 50 \cdot 0.3 - 2.433 = 12.567 \text{ г}$$

В-во	BaCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	HCl
Массовая доля, %	5.56	2.01	24.11

## Система оценивания:

<b>1</b>	Каждое вещество по 1 баллу	<b>9 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций 1-8 по 1 баллу	<b>8 баллов</b>
<b>3</b>	Массовая доля каждого вещества – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

## Решение задачи 9-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Из максимально возможного значения плотности кристаллов можно оценить верхнюю границу по молярной массе вещества А:

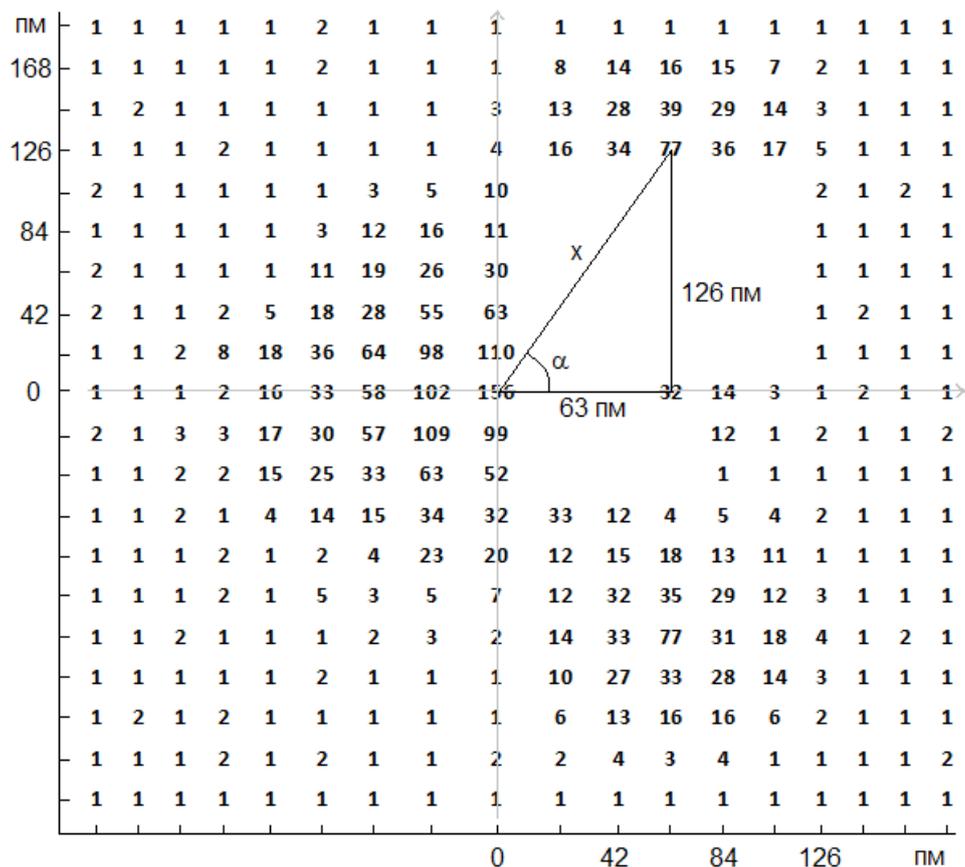
$$\rho = \frac{Mr(A) \text{ кг} \times \text{моль}^{-1} \times 10^{-3} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \text{ м}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}} < 2,2 \text{ кг/м}^3,$$

откуда  $Mr(A) < 100,5 \text{ г/моль}$ .

1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	2	1	1	1	8	14	16	15	7	2	1	1	1	1	1
1	2	1	1	1	1	1	1	3	13	28	39	29	14	3	1	1	1	1	1
1	1	1	2	1	1	1	1	4	16	34	47	35	17	5	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	3	5	10	14	34	37	32	13	2	1	2	1	1	1
1	1	1	1	1	3	12	16	11	12	15	16	11	8	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	11	19	26	30	26	11	3	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	5	18	28	55	63	54	27	12	2	1	1	2	1	1	1	1
1	1	2	8	18	39	64	98	116	104	57	28	13	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	2	16	33	58	102	156	101	61	32	14	3	1	2	1	1	1	1
2	1	3	3	17	30	57	109	99	98	56	27	12	1	2	1	1	2	1	1
1	1	2	2	15	25	33	63	52	56	36	13	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	2	1	4	14	15	34	32	33	12	4	5	4	2	1	1	1	1	1
1	1	1	2	1	2	4	23	20	12	15	18	13	11	1	1	1	1	1	1
1	1	1	2	1	5	3	5	7	12	32	35	29	12	3	1	1	1	1	1
1	1	2	1	1	1	2	3	2	14	33	77	31	18	4	1	2	1	1	1
1	1	1	1	1	2	1	1	1	10	27	33	28	14	3	1	1	1	1	1
1	2	1	2	1	1	1	1	1	6	13	16	16	6	2	1	1	1	1	1
1	1	1	2	1	2	1	1	2	2	4	3	4	1	1	1	1	1	2	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Максимумы электронной плотности 77, 156, 77. Эти числа относятся как 1:2:1. Значит, в составе соединения А центральный атом имеет вдвое больший заряд ядра, чем заряд ядра двух других атомов. Малое количество атомов, хорошая растворимость в воде с образованием кислого раствора указывают на то, что А – кислотный оксид. Разумно предположить, что концевые атомы – это атомы кислорода (заряд ядра +8), тогда центральный – серы (заряд ядра +16), то есть, соединение А – диоксид серы, SO<sub>2</sub>, и его молярная масса удовлетворяет условию. Бинарные хлориды (не говоря уже о бромидах и ионидах), сульфиды, фосфиды и селениды не подходят из-за слишком большой молярной массы. Дифториды серы и хлора крайне нестабильны, диоксид хлора окрашен.

1.



По теореме Пифагора найдем искомое расстояние сера – кислород.

$$d(\text{S-O}) = \sqrt{73^2 + 126^2} = 141 \text{ (пм)}. \text{ Угол (O-S-O)} 2\alpha = 2\arctg\left(\frac{126}{63}\right) = 127^\circ.$$

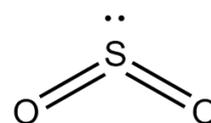
Радиусы можно оценить по радиусам окружностей вокруг атомов, вычисления аналогичны оценке длины связи:

$$R(\text{S}) \approx \sqrt{63^2 + 33^2} \approx 80 \text{ пм}, R(\text{O}) \approx 60 \text{ пм}.$$

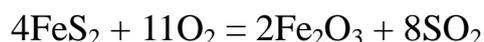
С учетом того, что оценка геометрических параметров идет по рисунку, допускается погрешность  $\pm 10\%$ .

$$\text{Плотность } \rho = \frac{64 \text{ г} \times \text{моль}^{-1} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \text{ м}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,40 \text{ г/см}^3.$$

2. Угловая геометрия  $\text{SO}_2$  возникает из-за наличия неподелённой электронной пары у атома серы.

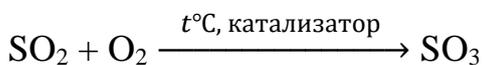


3.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к.}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



$\text{SO}_2$  сушат пропусканием через колонку, заполненную  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$\text{SO}_2$  используется в производстве серной кислоты:

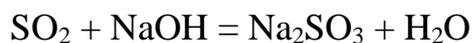




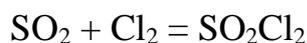
или

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ , но в данном процессе выделяется слишком большое количество теплоты, поэтому в промышленности получают олеум, который затем разбавляют водой.

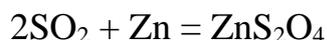
4. Кислотные свойства:



Восстановительные свойства:



Окислительные свойства:



5. Нет, так как для проведения РСА необходима периодическая структура, т.е. монокристалл, а при комнатной температуре  $\text{SO}_2$  - газ.

**Система оценивания:**

<b>1</b>	За обоснованный выбор серы и кислорода по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>2</b>	Расстояние сера – кислород – 1 балл Валентный угол O – S – O – 1 балл Радиусы атомов по 1 баллу Плотность кристаллов – 1 балл Верное объяснение геометрии – 1 балл	<b>6 баллов</b>
<b>3</b>	Уравнения реакций получения (2 шт) – по 1 баллу Осушитель – 1 балл Упоминание производства серной кислоты – 1 балл Реакции промышленного синтеза $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2-3 шт) – 2 балла	<b>6 баллов</b>
<b>4</b>	Иллюстрация кислотных, окислительных и восстановительных свойств – по 1 баллу <i>Оценивается любой разумный вариант, если указано больше необходимого, сначала оцениваются неверные реакции</i>	<b>5 баллов</b>
<b>6</b>	Обоснование невозможности проведения рентгеноструктурного анализа $\text{SO}_2$ при н.у.	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.)

1. По уравнению стехиометрического горения метана в воздухе, на 1 моль кислорода приходится 3.762 моль азота, откуда объёмная доля (для смесей газов совпадает с мольной) кислорода:

$$\Phi(\text{O}_2) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 3.762} \approx 21\%.$$

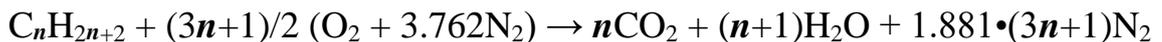
Аналогично, объёмная доля метана в стехиометрической смеси с воздухом определяется коэффициентами в уравнении его сгорания:

$$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 2 + 2 \cdot 3.762} \approx 9.50\%.$$

**2. реакция 1:**  $\text{C}_n\text{H}_b + (a + b/4)\text{O}_2 \rightarrow a \text{CO}_2 + b/2 \text{H}_2\text{O}$

Коэффициент при  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  определяются из баланса по углероду и водороду, соответственно.

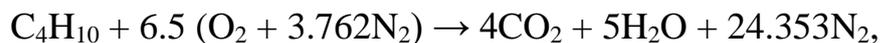
3. Составим уравнение сгорания  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  в воздухе по аналогии с п. 2 и с учетом азота:



Согласно уравнению, объёмная доля горючего  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  в стехиометрической смеси:

$$\Phi(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 0.5(3n+1) \cdot (1 + 3.762)} = 3.13\%, \text{ откуда } 12.998 = (3n + 1), \text{ значит } \underline{n = 4}.$$

Для проверки составим уравнение сгорания:



$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 6.5 \cdot 4.762} = 3.1296\%$  - сходится. Решение методом подбора  $n$  считать верным, если в работе показаны расчеты, соответствующие уравнениям сгорания.

4. В смеси 1 объёмные доли компонентов  $\Phi(\text{A}) = \Phi(\text{B}) = 50\% = \frac{1 \cdot 100\%}{1+1}$ .

Смесь 2 обогащена В:  $\Phi(\text{B}) = \frac{2 \cdot 100\%}{2+1} = 67\%$ ,  $\Phi(\text{A}) = 100\% - 67\% = 33\%$ .

Система уравнений для нахождения  $\varphi^{\text{H}}(\text{A})$  и  $\varphi^{\text{H}}(\text{B})$ :

$$\varphi_1^{\text{H}} = \frac{100\%}{50\%/\varphi(\text{A}) + 50\%/\varphi(\text{B})} = 6.06\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 1/\varphi(\text{B}) = 0.33;$$

$$\varphi_2^{\text{H}} = \frac{100\%}{33\%/\varphi(\text{A}) + 67\%/\varphi(\text{B})} = 5.17\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 2/\varphi(\text{B}) = 0.58.$$

$$\varphi_2^{\text{H}} - \varphi_1^{\text{H}} = 0.58 - 0.33 = 0.25 = 1/\varphi(\text{B}),$$

значит  $\varphi^{\text{H}}(\text{B}) = 3.996 \approx 4$ , следовательно **В** =  $\text{H}_2$  по таблице  $\varphi^{\text{H}}$ ;

$1/\varphi(\text{A}) = 0.33 - 1/\varphi(\text{B}) = 0.08$ , откуда  $\varphi^{\text{H}}(\text{A}) = 12.5$ , то есть по таблице **А** =  $\text{CO}$ .

Проанализируем какие вещества из упомянутых в условии годятся на роль «второго вещества» **C**, **D**, **E** в реакциях получения смесей **1–3**. Единственным топливом, упоминаемым в условии и содержащим кислород является CO – продукт этих реакций, значит состав неизвестного топлива ( $C_xH_y$ ). Тогда каждое из веществ **C**, **D**, **E** является источником кислорода, т.е. содержит его в своем составе. Таких веществ в условии (в уравнении горения метана) всего три:  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вывод что **E** =  $H_2O$ (пар) следует из последнего абзаца условия: любая из смесей в присутствии **E** обогащается водородом – другие кандидаты на роль **E** водород не содержат. Также известно, что в реакции с топливом **E** даёт 3 моль водорода в смеси с 1 моль CO. Запишем уравнение образования смеси 3:



Из баланса по углероду и кислороду  $d = x$ , а по данным о составе образующейся смеси  $(0.5y + d)/x = 3$ , значит  $0.5y/x + 1 = 3$ , следовательно,  $y = 4x$ , единственный подходящий вариант  $C_xH_y$  – метан  $CH_4$ . Допустимо качественное решение – конверсия метана водяным паром это один из основных способов получения водорода – для этого следует указать это обстоятельство и отметить что смесь 3 как раз соответствует стехиометрии продуктов реакции  $H_2O$ (пар) +  $CH_4$ . Топливо определено, осталось определить по составу смесей 1 и 2 вещества **C** и **D**:

**реакция 2:**  $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$  – это смесь 1 (1 : 1),

**C** =  $CO_2$ , углекислотная конверсия.

**реакция 3:**  $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$  – это смесь 2 (1 : 2),

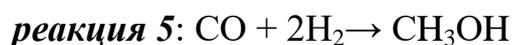
**D** =  $O_2$ , кислородная конверсия.

**реакция 4:**  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$  – это смесь 3 (1 : 3),

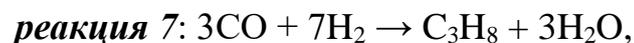
**E** =  $H_2O$ , паровая конверсия.

**5.** Смесей CO и  $H_2$  называют **синтез-газ**, их получают в результате реакции **конверсии метана**.

**6.** Один из основных способов получения уксусной кислоты в промышленности – присоединение CO к метанолу **F** =  $CH_3OH$ , ядовитой жидкости, получаемой из синтез-газа состава 1 : 2.



Ещё в 20-ые годы XX века из-за недостаточной обеспеченности отдельных государств углеводородным сырьём, был разработан процесс Фишера-Тропша, заключающийся в каталитическом синтезе углеводородов из синтез-газа:

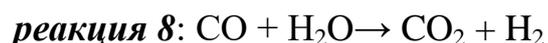


Объёмные доли компонентов в смеси 1:  $\varphi_1(\text{CO}) = \varphi_1(\text{H}_2) = 1/(1+1) = 0.5$ , а в смеси 3:  $\varphi_3(\text{CO}) = 1/(1 + 3) = 0.25$ ,  $\varphi_3(\text{H}_2) = 3/(1 + 3) = 0.75$ . Согласно приведенному уравнению **7**, необходимо достичь  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 7/3$ . Пусть взято  $X$  объёмных долей смеси 1 и  $(1-X)$  смеси 3. В таком случае  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{0.5X+0.75(1-X)}{0.5X+0.25(1-X)} = 7/3$ , откуда  $X = 0.2$  и требуемое объёмное соотношение  $V_1 : V_3 = X : (1-X) = 0.2 : 0.8 = \underline{\mathbf{1 : 4}}$ .

Рассмотрим возможность получения необходимого соотношения  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  из смесей 2 и 3, рассчитаем объёмные доли компонентов смеси 2:  $\varphi_2(\text{CO}) = 1/(1 + 2) = 1/3$ ,  $\varphi_2(\text{H}_2) = 2/(1 + 2) = 2/3$ . Пусть было взято  $Y$  объёмных долей смеси 2 и  $(1-Y)$  объёмных долей смеси 3.

$n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{2Y/3+0.75(1-Y)}{Y/3+0.25(1-Y)} = 7/3$ , откуда  $Y = 0.6$  и требуемое объёмное соотношение  $V_2 : V_3 = Y : (1-Y) = 0.6 : 0.4 = \underline{\mathbf{3 : 2}}$ . Получение смеси для синтеза пропана из смесей 2 и 3 возможно.

Для более глубокой переработки углеводородного сырья в водород, вслед за паровой конверсией метана проводят превращение CO в CO<sub>2</sub> водяным паром:



в результате обогащаются смеси 1-3 водородом.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Верно определены объёмные доли $\Phi(\text{O}_2)$ и $\Phi(\text{CH}_4)$ (по 1 баллу)	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	Составлено уравнение 1 с верными коэффициентами	<b>1.5 балла</b>
<b>3.</b>	Верно определено $n$	<b>2 балла</b>
<b>4.</b>	Верно определены <b>A</b> и <b>B</b> (по 1 баллу за вещество) Составлены уравнения реакций 2,3,4 (по 1.5 балла)	<b>6.5 балла</b>
<b>5.</b>	Верно указаны оба названия (по 1 баллу), за «водяной газ» оценка 0.5 балла	<b>2 балла</b>
<b>6.</b>	Верно составлены уравнения реакций 5 – 8 (по 1 баллу) Расчёт объёмных соотношений смесей (по 1 баллу)	<b>6 баллов</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 9-4 (автор: Крысанов Н.С.):

При электролизе расплава бинарного соединения **A** на одном из электродов выделяется бесцветный газ **B** и образуется активный металл **C**, который легко растворяется в воде с образованием гидроксида **D**, окрашивающего фенолфталеин в малиновый цвет.

В начале XX века немецкий учёный и лауреат Нобелевской премии по химии Фриц Габер разработал метод превращения азота в аммиак на осмиевом катализаторе, что позволило создавать «хлеб из воздуха» и спасти мир от надвигающегося голода.

Хорошо известное применение аммиака в качестве удобрения и процесс Габера-Боша, лежащий в основе его производства, позволяют предположить, что **B** –  $H_2$ , **E** –  $N_2$ , а **F** –  $NH_3$ . Тогда вещество **A** является гидридом неизвестного щелочного или щелочноземельного металла. Однако среди всех гидридов активных металлов лишь гидрид лития плавится без разложения. Тогда предположим, что **A** –  $LiH$ , **C** –  $Li$ , **D** –  $LiOH$ .

Рассчитаем «инвертированную» массовую долю водорода в гидриде лития и с помощью системы двух линейных уравнений определим коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ , лежащие в основе работы алгоритма программы «Инвертаза»:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{стар},LiH}(H) &= \frac{M(H)}{M(LiH)} = \frac{7 \text{ г/моль}}{8 \text{ г/моль}} = 0,125 \text{ (12,500\%)} \\ \omega_{\text{стар},NH_3}(H) &= \frac{3M(H)}{M(NH_3)} = \frac{3 \cdot 1 \text{ г/моль}}{17 \text{ г/моль}} = 0,17647 \text{ (17,647\%)} \\ \begin{cases} \omega_{\text{нов},LiH}(H) = \alpha + \beta \cdot \omega_{\text{стар},LiH}(H) \\ \omega_{\text{нов},NH_3}(H) = \alpha + \beta \cdot \omega_{\text{стар},NH_3}(H) \end{cases} \\ \begin{cases} 17,750 = \alpha + \beta \cdot 12,500 \\ 25,471 = \alpha + \beta \cdot 17,647 \end{cases} \\ \begin{cases} \alpha = -1 \\ \beta = 1,5 \end{cases}\end{aligned}$$

Таким образом, алгоритм, по которому работает программа «Инвертаза», описывается выражением:

$$x_{\text{нов}} = -1 + 1,5 \cdot x_{\text{стар}}$$

Для определения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  можно также обратить внимание

на год, в котором известный химик получил **F**, и координационное число атома в **G**, а также числа, приведенные в первом абзаце задачи. Для пересчёта «новых» значений в «старые» необходимо воспользоваться формулой

$$x_{\text{стар}} = \frac{x_{\text{нов}} - \alpha}{\beta}$$

Масса не может быть отрицательной, значит  $\alpha < 0.95$ , при этом абсолютное значение  $\alpha$  не может принимать значения сопоставимые с годом, в таком случае массовые доли будут превосходить 100%. Год после «Инвертазы» стал дробным, а к.ч. осталось целым. Основные открытия в химии происходили после 18 века, это позволяет предположить, что  $\beta = 1.5$ , т.к.  $2862.5/1.5 \approx 1908$ . При других значениях трудно попасть во временной интервал и получить 5 десятых в конце. Тогда для получения целого неотрицательного значения к.ч.  $= 2 \frac{5-\alpha}{3} \alpha = -1$ .

Пересчитаем все приведённые числа в условии задачи и подтвердим наши предположения расчётом:

	$x_{\text{нов}}$	$x_{\text{стар}}$
$m(\mathbf{A})$	0.950 г	1.300 г
$V(\mathbf{B})$	1.730 л	1.820 л
$K\mathcal{C}_{Li}(\mathbf{G})$	5	4
$m(\mathbf{J})$	122.582 г	82.388 г
$V(\mathbf{I})$	7.19 л	5.46 л

$$n(\text{LiH}) = \frac{m(\text{LiH})}{M(\text{LiH})} = \frac{1.300 \text{ г}}{8 \text{ г/моль}} = 0.1625 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = 0.5 \cdot n(\text{LiH}) = 0.08125 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 0.08125 \text{ моль} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 1.82 \text{ л}$$

Объём выделяющегося водорода соответствует условию задачи, поэтому наши изначальные предположения были верны.

Элемент **X** образует 2 простых газообразных вещества, одно из них обладает «характерным запахом». Так как **J** можно получить нагреванием в атмосфере сухого воздуха, элемент **X** – кислород или азот. Однако для азота сколько-нибудь устойчивых простых веществ (с характерным запахом) не существует. Таким образом, **X** – кислород, **I** –  $\text{O}_2$ , **H** –  $\text{O}_3$ . Так как **J** бинарное, его состав может быть представлен в виде  $\text{Э}_2\text{O}_m$ , а реакция его разложения:



$$v(\text{O}_2) = \frac{5.46}{22.4} = 0.24375 \text{ моль}$$

$$M(\text{Э}) = \frac{1}{2} \left( \frac{m-n}{2} \frac{m(\text{J})}{v(\text{O}_2)} - 16m \right) = \frac{m-n}{4} \frac{82.388}{0.24375} - 8m \approx 76.5m - 84.5n :$$

$n \backslash m$	2	3	4	5	6	7
1	68.5	145	221.5	298	374.5	451
2		60.5	<b>137 (Ba)</b>	213.5	290	366.5
3			52.5	129	205.5	282
4				44.5	121	197.5
5					36.5	113
6						28.5

Таким образом, **Ж** – это  $\text{BaO}_2$ .

Взаимодействие гидроксида лития, озона и аммиака при  $-78^\circ\text{C}$  позволяет получить озонид тетраамминлития **Г** –  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$ . Количество аммиачных лигандов в составе координационной сферы можно определить, исходя из координационного числа металла, приведённого в условии задачи.

Уравнения *реакций а – д*:

- а)  $2\text{LiH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{H}_2\uparrow$  (электролиз расплава)
- б)  $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$
- в)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  ( $t^\circ$ ,  $p$ ,  $\text{Os}$ )
- г)  $2\text{LiOH} + 5\text{O}_3 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 2[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 + 5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $2\text{BaO}_2 \rightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2\uparrow$

**Система оценивания:**

1.	Определение формул веществ <b>А – Ф</b> , подтверждённое расчётом после установления коэффициентов алгоритма «Инвертаза» по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
2.	Расчёт коэффициентов <b>а</b> и <b>б</b> , лежащих в основе работы программы «Инвертаза» по 2 балла	<b>4 балла</b>
3.	Определение формулы вещества <b>Г</b> - 2 балла Определение формул веществ <b>Н, I, Ж</b> , подтверждённое расчётом по 1 баллу	<b>5 баллов</b>
4.	Написание уравнений <i>реакций а – д</i> по 1 баллу	<b>5 баллов</b>
<b>Итого 20 баллов</b>		

### Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Рассчитаем молярные массы фреонов **2** и **4** в расчёте на  $n$  атомов углерода ( $n = 1, 2$ ) по массовой доле углерода:

$$M(\mathbf{2}) = 12.011n/0.0994 = 120.8n \text{ г/моль.}$$

$$M(\mathbf{4}) = 12.011n/0.1282 = 93.7n \text{ г/моль.}$$

Молярные массы остатков за вычетом  $12n$  составят  $108.8n$  и  $81.7n$ , соответственно.

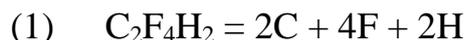
Большая величина молярной массы вещества **2** позволяет предположить наличие атомов хлора в соединении. Перебор возможных вариантов показывает, что сумму  $108.8$  г/моль дают два атома хлора и два атома фтора. Тогда **2** –  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Величина молярной массы **4** также указывает на наличие хлора. Однако сумма  $81.7n$  не может быть получена комбинацией атомов фтора, хлора и водорода общим числом **4**. Тогда соединение **4** должно содержать 2 атома углерода и иметь молярную массу  $163.4$ , что, вероятно, соответствует нечётному числу атомов хлора. Лучший возможный вариант –  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ .

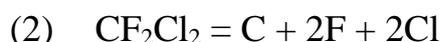
Молярная масса **3** близка к  $3 \cdot 29 = 87$  г/моль, но несколько ниже. Молекула содержит как минимум 1 атом фтора, 1 атом водорода, 1 атом углерода и 1 атом хлора. Остаток соответствует атому фтора. Тогда **3** –  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ .

Молярная масса соединения **6** близка к молярной массе вещества **2**, то есть к  $121$  г/моль. Близкую молярную массу имеет  $\text{CHCl}_3$ , не содержащий, однако, атомов фтора. Перебор других возможных вариантов даёт  $\text{C}_2\text{HF}_5$ , имеющий молярную массу  $120$  г/моль.

2. Запишем реакции атомизации известных фреонов и вычислим их энтальпии, используя закон Гесса. С другой стороны, свяжем энтальпии атомизации с энергиями связи в молекулах (здесь и далее – в кДж/моль):



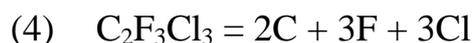
$$\Delta_1 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 4 + 218 \cdot 2 - (-879) = 3065 = E(\text{C}-\text{C}) + 4E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{H})$$



$$\Delta_2 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 121 \cdot 2 - (-503) = 1620 = 2E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_3 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 218 + 121 - (-482) = 1696 = 2E(\text{C}-\text{F}) + E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_4 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 3 + 121 \cdot 3 - (-717) = 2751 = E(\text{C}-\text{C}) + 3E(\text{C}-\text{F}) + 3E(\text{C}-\text{Cl})$$

Записанные уравнения образуют систему с четырьмя неизвестными, решить которую можно путём последовательных упрощений.

$$\text{Так, } \Delta_4 H^\circ - 1.5\Delta_2 H^\circ = E(\text{C}-\text{C}) = 321 \text{ кДж/моль.}$$

Из уравнения 1 следует, что  $E(\text{C}-\text{H}) = 0.5(2744 - 4E(\text{C}-\text{F}))$ , а из уравнения 2 - что  $E(\text{C}-\text{Cl}) = 0.5(1620 - 2E(\text{C}-\text{F}))$ .

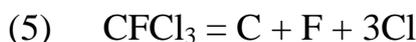
Подстановка этих величин в уравнение 3 даёт:

$$2E(\text{C}-\text{F}) + 0.5(2744 - 4E(\text{C}-\text{F})) + 0.5(1620 - 2E(\text{C}-\text{F})) = 1696$$

$$E(\text{C}-\text{F}) = 486$$

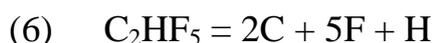
Тогда  $E(\text{C}-\text{H}) = 400$  кДж/моль,  $E(\text{C}-\text{Cl}) = 324$  кДж/моль.

**3. Проведём обратный расчёт для фреонов 5 и 6:**



$$\Delta_5 H^\circ = 717 + 79 + 121 \cdot 3 - (X) = 1458 = E(\text{C}-\text{F}) + 3E(\text{C}-\text{Cl}) = 486 + 3 \cdot 324$$

$$X = -299 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_6 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 5 + 218 - (Y) = 3151 = E(\text{C}-\text{C}) + 5E(\text{C}-\text{F}) + E(\text{C}-\text{H}) = 321 + 5 \cdot 486 + 400$$

$$Y = -1104 \text{ кДж/моль}$$

**4. Энтальпия образования 7 равна  $-686$  кДж/моль. Запишем уравнение реакции атомизации в общем виде:**



$$\Delta_7 H^\circ = 717 + 218n + 121m + 79k + 686 = 400n + 324m + 486k$$

$$1403 = 182n + 203m + 407k$$

С учётом того, что  $(n + m + k) = 4$ , единственным возможным решением будет  $n = 1$ ,  $m = 0$  и  $k = 3$ , что соответствует формуле **7** –  $\text{CHF}_3$ .

**5. Запишем для пяти известных фреонов код и подсчитаем число известных атомов:**

Формула	Код	$n(\text{C})$	$n(\text{H})$	$n(\text{F})$
$\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$	R-134	2	2	4
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	R-12	1	0	2
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	R-113	2	0	3
$\text{CCl}_3\text{F}$	R-11	1	0	1
$\text{C}_2\text{HF}_5$	R-125	2	1	5

Хорошо видно, что последняя цифра в названии совпадает с числом атомов фтора. Также легко заметить, что для производных этана код содержит три цифры, а для производных метана – 2. Ноль в названии не пишется, а названия производных этана начинаются с цифры 1. Значит, первая цифра – число атомов углерода минус 1. Вторая цифра, очевидно, связана с числом атомов водорода. Она всегда больше числа атомов водорода на 1. Тогда для номенклатуры R-abc:

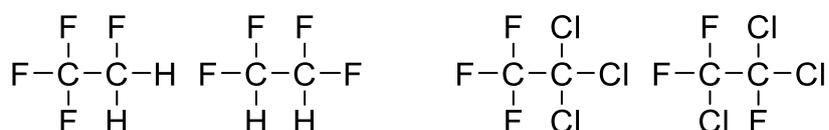
$$a = n(\text{C}) - 1$$

$$b = n(\text{H}) + 1$$

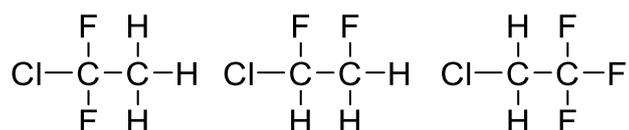
$$c = n(\text{F})$$

6. Фреон 3 имеет формулу  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ . Его код будет R-22. Фреон 7 с формулой  $\text{CHF}_3$  будет иметь код R-23. Формуле R-142 соответствует вещество состава  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$  (атом хлора добавляем по остаточному принципу).

7. По два атома углерода содержат фреоны  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_5$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ . Для вещества  $\text{C}_2\text{HF}_5$  изомерия невозможна. Для  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  возможно по два изомера:



Для  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$  возможно 3 изомера:



### Система оценивания

1	Брутто-формулы фреонов 2, 3, 4 и 6 по 1.5 балла	6 баллов
2	Энергии связи по 1 баллу за величину	4 балла
3	Энтальпии образования 5 и 6 по 1 баллу	2 балла
4	Формула фреона 7	1 балл
5	Объяснение значений индексов a, b и c	1.5 балла
6	Коды фреонов 3 и 7 по 0.5 балла Формула фреона 8 – 1 балл	2 балла
7	Формулы 7 изомеров по 0.5 балла	3.5 балла
<b>Итого 20 баллов</b>		