

Время выполнения заданий – 240 минут

Максимальное количество баллов – 100.

Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений

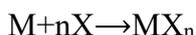
Задача 1. Газ X.

Бинарный газ X (при н.у. $\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$), имеющий самую высокую энергию связи в природе, способен вступать в реакцию с другим бинарным газом Ю, имеющем такую же плотность, как X, в соотношении 2:1 соответственно, с образованием единственного продукта (аддукта) – Ъ:



Вещество Ъ состоит из четырех элементов, один из которых является самым распространенным элементом во Вселенной. Один из атомов Ъ имеет искаженное тетраэдрическое окружение.

Также газ X способен реагировать с некоторыми переходными металлами напрямую с образованием ядовитых и легколетучих продуктов присоединения:



Формулу данных соединений можно выразить следующим образом $MX_{\frac{18-G}{2}}$, где G – номер группы металла. Любопытно, что сами металлы в подобных соединениях имеют формальную степень окисления равную нулю. Яркий пример такого соединения является вещество Щ, молекула которого имеет 84 электрона, а металл находится в 10 группе.

1. Определите X, Ю, Ъ. Какая связь в молекуле Ъ самая длинная? Какая у нее природа? Изобразите строение молекул X, Ю, Ъ.
2. Определите вещество Щ. Изобразите строение этой молекулы. Решение обоснуйте.
3. При попадании в организм, соединение Щ способно вызывать гипоксию (удушение). Почему?

Решение

Решение задачи «Газ X» (В.Г. Григорьев)

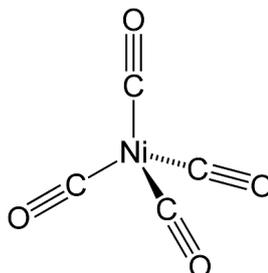
Для опытных олимпиадников не проблемой будет догадаться по описанию, что X – это угарный газ CO (самая большая энергия связи именно у него – 1077 кДж/моль). Ну а еще 28 г/моль, по плотности. Также можно догадаться, что Ю содержит водород (самый распространённый элемент во Вселенной).



Строение X

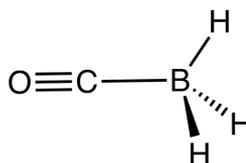
Газ X можно рассчитать: формула Щ – MX_4 , так как металл по условию находится в 10 группе. По условию, что Щ содержит 84 электрона, можно составить уравнение: $NM + 4NX = 84$, где NM – число электронов в металле, а NX – в X. В 10 группе всего четыре металла – Ni, Pd, Pt и Ds. Ds уже содержит 110 электронов и нам не подходит. Pt имеет 78 электронов, а значит, что на 4 молекулы X приходится 6 электронов, что невозможно. В случае Pd на 4 молекулы X приходится 38 электронов, что тоже невозможно, так как на

одну X придется 9.5 электронов. Последний вариант – никель. В его случае на X приходится 14 электронов. Так как X бинарный, то нетрудно догадаться, что элементы, входящие в его состав, находятся в 1 и/или 2 периодах таблицы. 14 электронов может содержать CO, N₂, C₂H₂, HCN. Из всех, только CO может образовывать аддукты с никелем. Более того, в условии сказано, что **Щ** способно вызывать удушье. А это как раз происходит вследствие способности карбонилы металлов «передать» молекулу CO гемоглобину крови. Вещество **Щ** имеет тетраэдрическое строение (см. рисунок ниже).



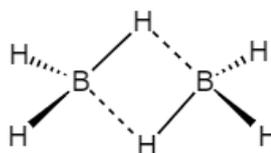
Строение Щ

CO имеет молярную массу 28 г/моль. Такую же молярную массу имеют азот, этилен и диборан. CO способен реагировать только с дибораном с образованием аддукта **Ъ** – H₃B←C≡O, в котором реализуется донорно-акцепторная связь B–C, которая и будет являться самой длинной как раз по этой причине. Если это не столь очевидно, то можно догадаться, что именно эта связь – самая длинная по иным умозаключениям. Во-первых, связь C≡O – тройная, что означает, что атомы расположены очень близко, а во-вторых, связь B–H не может быть самой длинной, так как атом H очень мал.



Строение Ъ

О строении **Ю** можно догадаться так: так как бор зачастую трёхвалентен, то связи B–B в молекуле не будет. Это означает, что атомы бора могут быть соединены только через мостики в виде атомов H, но так, чтобы окружение бора было тетраэдрическим (для максимального отталкивания атомов H). В данной молекуле реализуется трёхцентровая двухэлектронная связь.



Строение Ю

Гипоксия при попадании в организм вещества **Щ** вызвана тем, что карбонилы металлов очень легко способны испускать CO, который может выступать хорошим лигандом и связываться с атомом Fe в составе гемоглобина, что приведет к потере способности переносить кислород гемоглобином.

Критерии оценивания:

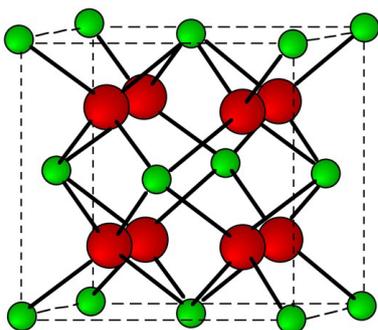
1. Вещества Х , Ю , Ъ – по 2 балла. Указание на самую длинную связь – 2 балла. Указание на донорно-акцепторный характер связи – 1 балл. Строение веществ Х , Ю , Ъ – по 2 балла.	15 баллов
2. Вещество Щ – 2 балла. Строение Щ – 2 балла.	4 балла
3. Объяснение причины гипоксии – 1 балл.	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 2. Земля и Луна, лекарство и яд.

Происхождение названия элемента **Х** очень символично, так как он часто сопутствует минералам элемента, названного в честь Земли – **У**, поэтому **Х** назван в честь спутника Земли – Луны.

1. Определите элементы Х и У.

При реакции калия с простым веществом **У** серебристо-белого цвета образуются светло-желтые кристаллы соединения **А** (**реакция 1**). Ниже представлена кристаллическая решетка данного соединения ($a = b = c = 0,8168 \text{ нм}$, $\rho = 2,509 \text{ г/см}^3$).

**2. Определите А. Ответ подтвердите расчетом.**

Соединения элементов **Х** и **У** являются достаточно токсичными. Для количественного выражения токсичности используют показатель полулетальной дозы ЛД₅₀ – это масса вещества на кг живой массы организма, при которой погибнет половина всех особей. Так, например, ЛД₅₀ **Х** для мышей составляет 5 мг/кг.

3. Рассчитайте, погибнет ли половина популяции мышей из 150 особей, если популяцию накормили 0,5 кг проса, загрязненного Х (содержание Х по массе 40 ppm). Известно, что средняя масса мыши 20 граммов. Ответ подтвердите расчетом. Примечание: ppm – частей на миллион; 1 ppm = 0,0001 %.

Однако, некоторые соединения **Х** могут быть, наоборот, лечебными. Так, например, в дерматологии применяется лекарство сульсен (основной компонент соединения **В**). Для его получения при нагревании перетирают 100 г порошка **Х** с 81,19 г порошка серы, и получается **В** массой 181,19 граммов (**реакция 2**).

4. Определите формулу соединения В. Ответ подтвердите расчетом.

Однако, при подобном способе синтеза помимо **В**, в состав сульсена могут входить другие бинарные соединения в примесных количествах, например, **С**. Для определения его

состава образец 1.00 г С сожгли в избытке кислорода; при этом получилось 838,1 мг D и 282,24 мл (при н.у.) сернистого газа (реакция 3).

5. Определите формулы веществ С и D. Ответ подтвердите расчетом. Изобразите одну из возможных структурных формул вещества С, если учесть, что оно циклическое и валентность всех элементов равна 2.

6. Напишите реакции 1–3.

Решение

Элементы X и Y можно определить, если знать происхождения названий химических элементов. Таким образом, X – Se, Y – Te. Но даже если не знать этимологию названий, можно рассчитать Y по данным строения кристаллической решетки. При реакции калия с Y, очевидно получится простое вещество, стехиометрия которого понятна из рисунка кристаллической решетки. Красных атомов – $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$, зеленых атомов – $8 \cdot 1 = 8$, следовательно стехиометрия K_2Y или KY_2 , а количество формульных единиц $Z = 4$. Рассчитаем молярную массу соединения A.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N_A a^3} = \frac{4M}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (0,8168 \cdot 10^{-7})^3} = 0,0121932M = 2,509$$

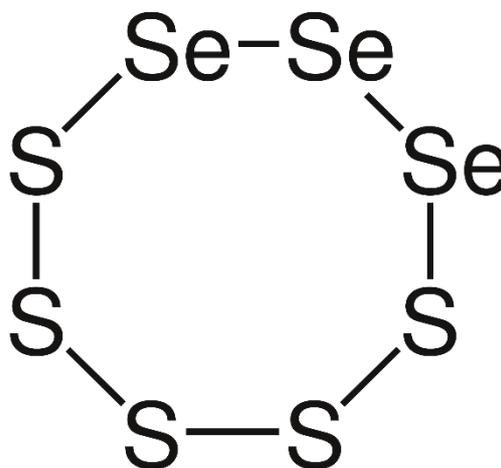
$$M = 205,77$$

При K_2Y молярная масса $Y = 205,77 - 39 \cdot 2 = 127,77$, а, следовательно Y – Te, A – K_2Te .

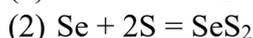
Для определения гибели популяции мышей необходимо посчитать общую массу животных. $150 \cdot 20 = 3000$ г = 3 кг, чтобы отравить такое количество мышей достаточное содержание селена должно быть $5 \cdot 3 = 15$ мг. Содержание селена в просе $40 \cdot 0,5 \cdot 1000 \cdot 1000 / 1000000 = 20$ мг, а значит половина популяции погибнет.

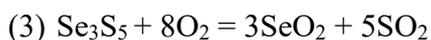
$n(\text{Se}) = 1,266$ моль, $n(\text{S}) = 2,537$ моль, следовательно B – SeS_2 .

При реакции селена с серой логично допустить образование сульфидов селена иной стехиометрии. При сжигании Se_xS_y должен получиться диоксид селена (D) и диоксид серы, рассчитаем их количества вещества. $n(\text{SeO}_2) = 0,00755$ моль, $n(\text{SO}_2) = 0,0126$ моль. $n(\text{Se}):n(\text{S}) = 0,00755:0,0126 = 3:5 \Rightarrow$ C – Se_3S_5 . Структуру C можно предположить, ориентируясь на соображения о том, что существует аллотропная модификация серы S_8 .



Структура соединения C Se_3S_5



**Критерии оценивания:**

1. Элементы X и Y – по 2 балла	4 балла
2. Соединение A – 2 балла	2 балл
3. Верный ответ, мотивированный правильным решением – 2 балла	2 балла
4. Формула соединения B – 2 балла	2 балла
5. Формулы соединений C и D – по 2 балла, верная структура, или верное предположение о наличии 8-членного цикла, но с неверным взаимным расположением атомов селена и серы – 3 балла.	7 баллов
6. Реакции 1-3 – по 1 баллу, при верных реагентах и продуктах в реакции, но неправильных коэффициентах в реакции – 0,5 балла	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 3. Димер.

Безводный хлорид **A** (массовая доля металла 20,24%) получить достаточно сложно. Одним из способов является прямое взаимодействие газообразного хлора с металлом (**реакция 1**). Альтернативным способом получения **A** является осушка кристаллогидрата **B** с использованием тионилхлорида (**реакция 2**). Для осушки 100 г **B** потребовалось 180,3 мл SOCl_2 ($\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$).

1. Напишите формулы веществ **A** и **B**, а также реакции 1-2. Ответ подтвердите расчетом. Объясните, почему нельзя получить **A** простым нагреванием кристаллогидрата **B**, подтвердите ваше объяснение реакцией 3.

При нагревании до 180°C **A** при постоянном давлении (1 атм) сублимируется, и образуется димер **AA** (**реакция 4**). Однако, при ещё большем нагревании доля димеризации уменьшается.

2. Напишите реакцию 4. Рассчитайте ΔH_r^{298} , ΔS_r^{298} а также ΔG_r^{453} и K_c при 180°C . Считайте, что ΔH_r и ΔS_r не зависят от температуры.
3. Объясните, почему при нагревании доля димеризации уменьшается?
4. При какой температуре степень димеризации составит 50%? Считайте, что ΔH_r и ΔS_r не зависят от температуры.
5. Нарисуйте структурную формулу **AA**.

Справочная информация:

$$\Delta H_f^{298}(\text{A}) = -585 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^{298}(\text{AA}) = -1299 \text{ кДж/моль}$$

$$S^{298}(\text{A}) = 313 \text{ Дж/моль}$$

$$S^{298}(\text{AA}) = 470 \text{ Дж/моль}$$

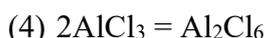
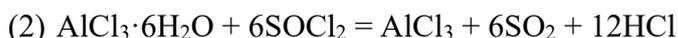
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K_c$$

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}}$$

Решение

Очевидно, что начать решение задачи стоит с определения неизвестного хлорида металла **A**. Представим **A** в виде $Me^{+x}Cl_x$, где x – степень окисления Me , тогда $w = M(Me)/(M(Me) + x \cdot M(Cl)) = 0,2024$. Преобразуем данное уравнение – $M(Me) = 9,0 \cdot x$, при $x=3$ $M(Me)=27 \Rightarrow$ **A** – $AlCl_3$. Для определения кристаллогидрата **B**, его необходимо представить также в общем виде – $AlCl_3 \cdot xH_2O$. Запишем в общем виде реакцию тионилхлорида с кристаллогидратом хлорида алюминия. $AlCl_3 \cdot xH_2O + xSOCl_2 = AlCl_3 + xSO_2 + 2xHCl$ из данного уравнения видно, что количества вещества кристаллогидрата и тионилхлорида относятся как 1: x . Рассчитаем количество вещества тионилхлорида – $n(SOCl_2) = (180,3 \text{ мл} \cdot 1,64 \text{ г/мл})/119 \text{ г/моль} = 2,485 \text{ моль}$, количество вещества кристаллогидрата $n(AlCl_3 \cdot xH_2O) = 100/(27+35,5 \cdot 3+18x)$. Тогда составим уравнение – $1:x = 100/(27+35,5 \cdot 3+18x):2,485$. Решение данного уравнения $x=6$, следовательно **B** – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат при нагревании начинает терять воду, однако известно, что ионы Al^{3+} способны к гидролизу, что и будет происходить, соответственно таким способом безводный гидрохлорид получить не удастся.



$$\Delta H_r^{298} = \Delta H_r^{298}(\text{продукты}) - \Delta H_r^{298}(\text{реагенты}) = -1299 - 2 \cdot (-585) = -129 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

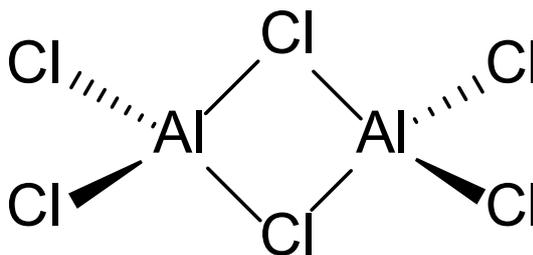
$$\Delta S_r^{298} = \Delta S_r^{298}(\text{продукты}) - \Delta S_r^{298}(\text{реагенты}) = 470 - 2 \cdot (313) = -156 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_r^{453} = \Delta H_r^{453} - T \Delta S_r^{453} = -129000 + 453 \cdot 156 = -58332 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$K_c = e^{\frac{58332}{8,314 \cdot 453}} = 5,326 \cdot 10^6$$

При нагревании доля димеризации будет уменьшаться, по причине того, что согласно нашим расчетам, данная реакция является экзотермической, а по принципу Ле-Шателье при нагревании реакции смещаются в сторону эндотермической реакции, влево в нашем случае.

Для расчета верной температуры, необходимо было в начале верно рассчитать K_c в данных условиях. Пусть исходное количество хлорида алюминия 1 моль. При доле димеризации в 50% прореагирует 0,5 моль $AlCl_3$ и останется 0,5 моль. При этом получится 0,25 моль Al_2Cl_6 $K_c = 0,25/0,5^2 = 1$. $\ln(1) = 0 \Rightarrow \Delta G_r^T = 0 = \Delta H_r - T \Delta S_r \Rightarrow T = \Delta H_r / \Delta S_r = -129000/-156 = 826,9 \text{ К} = 553,8 \text{ }^\circ\text{C}$.



Строение димера хлорида алюминия.

Критерии оценивания:

1. Формулы веществ A , B с соответствующими расчетами – по 1 баллу. Реакции 1,2 – по 1 баллу. Объяснение гидролиза кристаллогидрата хлорида алюминия с реакцией (если отсутствует реакция – 0 баллов) – 1 балл.	5 баллов
2. Реакция 4 – 1 балл. ΔH_r^{298} , ΔS_r^{298} , ΔG_r^{453} и K_c – по 1 баллу.	5 баллов
3. Объяснение причины уменьшения доли димеризации с точки зрения принципа Ле-Шателье или увеличения свободной энергии Гиббса и пр. – 3 балла	3 балла
4. Указание, что $K_c = 1$ – 3 балла. Верный расчет температуры – 2 балла.	5 баллов
5. Верная структура AA – 2 балла.	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 4. Минералы в морозилке.

Юный химик Ю. в ходе одной из своих экспедиций обнаружил красивый оксидный минерал черного цвета, содержащий металлы **M1** и **M2**, и решил отдать его в аналитическую лабораторию для установления состава. В лаборатории провели следующие операции:

1. Растворили образец минерала в горячей концентрированной серной кислоте (**реакция 1**), при этом образовался раствор желтого цвета и выделился газ без цвета с резким запахом.
2. Добавили в раствор воды и довели до кипения (**реакция 2**), при этом выпал осадок белого цвета переменного состава (**P1**), а цвет раствора практически не изменился.
3. Полученный осадок отделили от раствора и прокалили, получили белое твердое вещество **P2** (**реакция 3**). Оказалось, что **P2** не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами.
4. На оставшийся в п.2 раствор подействовали избытком натриевой щёлочи (**реакция 4**), в результате чего выпал бурый осадок **P3**, а при добавлении к оставшемуся полученному раствору брома (**реакция 5**) осадок растворился, а раствор приобрел красно-фиолетовый цвет.

В ходе дополнительных исследований выяснено следующее:

- а) металл **M1** присутствует в минерале в степени окисления +2;
 - б) массовое содержание **M2** в минерале равно 31,55%;
 - в) твердое вещество **P2** вступает в реакцию с графитом и азотом при 800°C (**реакция 6**), образуя буро-желтое вещество **P4** с кристаллической решетка типа NaCl.
1. Определите металлы **M1-M2**, твердые вещества **P1-P4**. Установите формулу минерала, ответ подтвердите расчетом.
 2. Напишите уравнения реакций 1-6.
 3. Твердое вещество **P2** обладает хорошей химической и термической стойкостью, а также полезными оптическими свойствами, благодаря чему нашло широкое применение в быту, промышленности и науке. Назовите

известные Вам две области применения этого вещества, где используются данные свойства. А также назовите область применения твердого вещества **P4** в декоре.

4. Океанолог Юрий заинтересовался найденным минералом и решил заглянуть в геологический справочник, где со смехом обнаружил схожесть названия минерала с названием блюда, которое лежало в его морозилке и состояло в основном из теста и мяса. Схожее название также имеет озеро в районе Великого Новгорода, однако, не имеющее отношение к названию минерала. Назовите минерал, блюдо и озеро.

Решение

1. Юрий нашел минерал черного цвета, содержащий кислород и два металла **M1** и **M2**. Судя по результатам эксперимента, приведенным в пунктах 1, 2 и 4, минерал содержит железо (бурый осадок **P3** при реакции с щелочью – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, желтый цвет растворов солей железа +3, красно-фиолетовая окраска при реакции с бромом в щелочной среде – образование феррата). Осталось определить, какой металл **M1** или **M2** – железо. Логично предположить, что железо – это металл **M1**, тогда объясняется появление бесцветного газа с резким запахом – SO_2 – при реакции с концентрированной серной кислотой при нагревании (происходит окисление железа +2 до с.о. +3).

Таким образом, остался металл **M2**. Исходя из его малой массовой доли можно предположить, что это достаточно легкий металл, поэтому можно ограничиться 4 первыми периодами. При разбавлении и кипячении раствора происходит гидролиз по катиону, поэтому осадок **P1** – белый гидратированный оксид (переменного состава), **P2** – белый оксид, не реагирующий с разбавленными кислотами и щелочами. Сразу можно исключить «классические» амфотерные металлы (Be, Al, Zn), металлы с цветными оксидами и гидроксидами (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), щелочные и щелочноземельные металлы (Li, Na, K, Mg, Ca). Из оставшихся металлов наиболее всего подходит титан: его соли сильно гидролизуются при разбавлении раствора, белые оксид (**P2** – TiO_2) и гидратированный гидроксид (**P1** – $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Вдобавок растворы сульфата титанила желтоватые, что соответствует условию задачи («цвет раствора практически не изменился»).

Формулу минерала определим с помощью массовой доли титана в нем (засчитывается расчет с использованием целого значения массы титана):
 $M_{\text{минерала}} = M(\text{Ti}) \omega(\text{Ti}) = 47,870,3155 = 151,73$ г/моль. Эта молярная масса соответствует формуле FeTiO_3 .

Осталось определить твердое вещество **P4**. Так как в реакцию вступают TiO_2 , графит и N_2 , то образующееся вещество, скорее всего, является нитридом титана. Вещество **P4** имеет ту же кристаллическую решетку, что и NaCl , следовательно, отношение числа атомов $\text{Ti}:\text{N} = 1:1$, и **P4** – TiN .

M1	M2	P1	P2	P3	P4	минерал
Fe	Ti	$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	TiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	TiN	FeTiO_3

2. (1) $2\text{FeTiO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{TiOSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- (2) $\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (3) $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (5) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 10\text{NaOH} + 3\text{Br}_2 = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 6\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$
- (6) $2\text{TiO}_2 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{TiN} + 4\text{CO}$

3. Области применения TiO_2 : производство титановых белил/лакокрасочная промышленность (белый цвет и стойкость), пластиков (химическая защита), резины (повышение температурной стойкости), огнеупорной керамики (термическая стойкость), косметики (защита от УФ, белый цвет), бумаги (белый цвет, огнеупорная бумага), пищевая промышленность (белый цвет), фармацевтика (химически инертный наполнитель), фотокаталитические строительные материалы (фотокаталитическая активность ведет к бактерицидному действию).

Нитрид титана используется как имитация золота (позолота).

4. Очевидно, что у юного океанолога Юрия в морозилке лежит популярное в России среди студентов блюдо – **пельмени** (засчитывается *пельмень*). Минерал имеет созвучное название – **ильменит**, назван он так в честь Ильменских гор на юге Урала и не имеет ничего общего с озером **Ильмень**, расположенным в районе Великого Новгорода.

Критерии оценивания:

1. Металлы М1-М2 – по 1 баллу; вещества Р1-Р4 – по 1 баллу; минерал с верным расчетом – 2 балла, без расчета – 0 баллов	8 баллов
2. Реакции 1-6 – по 1 баллу	6 баллов
3. Два верных примера применения Р2, основанных на его химической и термической устойчивости или оптических свойствах – по 1 баллу, за каждое дополнительное неверное или не имеющее отношение к данным свойствам – снятие 1 балла вплоть до 0 баллов; верный пример применения в декоре Р4 – 1 балл	3 балла
4. Название минерала, блюда и озера – по 1 баллу	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 5. Взрывы для спасения жизни.

За 2022 год в автокатастрофах по всему миру погибло около 1,3 миллиона людей, пострадало около 50 миллионов человек. Эти цифры выглядят пугающе. Однако, в настоящий момент автомобили стараются делать максимально безопасными и комфортными для пассажиров и водителей. Например, в 80-х годах двадцатого века химики крупных автомобильных концернов разработали новый способ защиты для автомобилистов – подушку безопасности. Она изготовлена из прочного полиамидного волокна и в сложенном виде занимает так мало места, что ее можно упрятать в стойку рулевого колеса. В случае лобового столкновения мешок почти мгновенно надувается и мягко принимает на себя поступательное движение как корпуса, так и головы водителя, спасая тем самым ему жизнь. Это изобретение действительно спасло много жизней.

Как же работает такая подушка? Поскольку счет в аварии идет на секунды, никакой механический компрессор не способен надуть мешок за нужное время. На помощь химикам приходит разложение химического вещества с большим выделением газа. Выбор основного взрывчатого вещества пал на вещество **А**, соль кислоты **У** и металла **Х**, хоть оно и устойчиво при комнатной температуре, однако, при нагревании до 300°C может очень быстро разлагаться (**реакция 1**). Из 32,5 грамм вещества **А** при н.у. получается около 16,8 л газа. Чтобы увеличить выход газа, а также связать очень реакционноспособный и легко загорающийся на воздухе металл **Х**, который получается в результате разложения **А**, в смесь добавляют вещество **В** (**реакция 2**). Полученный в результате **реакции 2** оксид металла **Х**

– тоже не подарок, поэтому для его связывания в смесь добавляют мелкокристаллический порошок диоксида кремния (**реакция 3**).

Остается решить еще одну проблему: как инициировать взрыв вещества **A**? Для этого используют **C** – соль тяжелого металла и кислоты **Y**, массовая доля самого легкого компонента этой соли равна 28,86%.

Для получения вещества **A** проводят синтез в несколько стадий. Для начала берут газ **D** (плотность при н.у. 0,7589 г/л) и сжижают его при температуре около -33°C. Затем растворяют в нем металл **X** (**реакция 4**). На полученный продукт действуют газом **E** (плотность при н.у. 1,964 г/л), который обладает опьяняющим эффектом (**реакция 5**).

Вещество **A** нашло применение еще и в другой области: в связи с его бактерицидными свойствами его используют в качестве консерванта биохимических препаратов. В конце 20-го века в американских клиниках стали происходить необычные явления. Время от времени из сливной раковины наблюдали звуки, напоминающие пистолетные выстрелы, а однажды взорвалась сливная труба. Оказалось, что большая часть труб была сделана из металла **F** или же его сплавов. Металл **F** может окисляться под действием даже слабо концентрированного водного раствора кислоты **Y**. Для полного взаимодействия с 100 г металла **F** требуется 203 г кислоты **Y** (**реакция 6**). Продукт, полученный в этой реакции, как и все соли тяжелых металлов кислоты **Y** очень взрывоопасны (**реакция 7**).

Окислительная способность кислоты **Y** может сравниться с азотной. Так, например, для растворения благородных металлов, таких как золото или платина, можно использовать вместо царской водки, смесь кислоты **Y** и соляной кислоты (**реакция 8, 9**).

1. Определите вещества **A-F**, **X**, **Y** если известно, что раствор вещества **B** окрашивает пламя в фиолетовый цвет, а также массовая доля металла 38,6%.
2. Напишите реакции 1-9, реакцию инициации взрыва веществом **C**.
3. Предложите, как можно было бы избежать взрывов в канализации при работе с веществом **A**. (Не менее двух идей)
4. Посчитайте сколько теплоты выделится при детонации 20 грамм вещества **A**, если стандартная энтальпия образования вещества **A** при 25°C равна 21,3 кДж/моль

Решение

Эрудированный химик сразу сообразит, что речь идет об азидах металлов, поскольку они являются хорошими взрывчатыми веществами, однако давайте попробуем подтвердить наши догадки расчетами. Для начала рассчитаем газы, которые используются для получения **A**. Поскольку при разложении **A** образуется активный металл – можно предположить, что это щелочной металл. $M(D) = 0,7589 \cdot 22,4 = 17$ г/моль – это NH_3 . При реакции щелочных металлов со сжиженным аммиаком образуются амиды металлов XNH_2 . $M(E) = 1,964 \cdot 22,4 = 44$ г/моль – это CO_2 или N_2O . Однако N_2O обладает опьяняющим эффектом реагирует с амидами металлов с образованием азидов, следовательно **E** – N_2O . Тогда, **Y** – HN_3 . Найдем металл **X**. При разложении **A** получается 16,8 л газа, $n(\text{газа}) = 0,75$ моль. $X(N_3)_n = X + (3n/2)N_2$. $M(Me) = 32,5 / ((0,75 \cdot 2) / 3n) - 3 \cdot 14n = 23n$, при $n=1$ **X** – Na. Рассчитаем состав инициатора **C**. Если металл тяжелый, то можно предположить, что самый легкий компонент – азот. Тогда массовая доля азота – 28,86%. $\frac{3 \cdot 14n}{3 \cdot 14n + Me} = 0,2886 \Rightarrow$
 $M(Me) = 103,53n$, при $n = 2$ **C** – $Pb(N_3)_2$. Для расчета металла **F** можно представить реакцию с азидоводородной кислотой при разных степенях окисления. $2F + 3n HN_3 = 2F(N_3)_n + n N_2 + n NH_3$. $M(F) = 31,77n$, при $n=2$ **F** – Cu.

Рассчитаем последнее неизвестное вещество – **B**. Окраска пламени в фиолетовый цвет явно намекает на наличие ионов калия. Тогда молярная масса соли **B** = 101 г/моль. Молярная масса аниона 62 г/моль, что явно подходит под молярную массу нитрат аниона. **B** – KNO_3 .

- (1) $2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2$
- (2) $10\text{Na} + 2\text{KNO}_3 = 5\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$
- (3) $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3$
- (4) $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$
- (5) $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (6) $\text{Cu} + 3\text{HN}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$
- (7) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 = \text{Cu} + 3\text{N}_2$
- (8) $2\text{Au} + 3\text{HN}_3 + 10\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2$
- (9) $\text{Pt} + 2\text{HN}_3 + 8\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{N}_2$
- (10) $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 = \text{Pb} + 3\text{N}_2$

Для того, чтобы избежать взрывов в канализации необходимо: использовать слив для опасных веществ, нейтрализовать каким-то образом азиды, строить канализацию из инертных материалов, например, ПВХ.

$n(\text{NaN}_3) = 20/65 = 0,307$ моль. Следовательно при детонации выделится $21,3 \cdot 0,307 = 6,55$ кДж.

Критерии оценивания:

1. Вещества А-Ф, Х, Y – по 1 баллу.	8 баллов
2. Реакции 1-9 и реакция инициации взрыва веществом С – по 1 баллу.	10 баллов
3. Две верных идеи – 1 балл.	1 балл
4. Верный расчет теплоты – 1 балл.	1 балл
ИТОГО	20 баллов