

## Теоретический тур

### Девятый класс

#### Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Вычислим молярную массу осадка **В**, используя массовую долю бария:

$$M(\mathbf{B}) = 137,3 / 0,6959 = 197,3 \text{ г/моль.}$$

Тогда  $\nu(\mathbf{B}) = 0,1$  моль. Найдём молярную массу аниона соли **В**:

$$197,3 - 137,3 = 60,0 \text{ г/моль} - \text{CO}_3^{2-}, \text{ тогда } \mathbf{B} - \text{BaCO}_3$$

Количество **А** было  $\nu(\mathbf{A}) = V/V_m = (2,24 \text{ л})/(22,4 \text{ л/моль}) = 0,1 \text{ моль} = \nu(\mathbf{B})$ .

Бесцветный газ **А** нейтрализуется в щелочном растворе и образует анион, осаждающий как  $\text{Ba}^{2+}$ , так и  $\text{Ag}^+$ , в виде белых осадков. Однако, если бы газом **А** являлся  $\text{CO}_2$ , и в **растворе 1** находился только  $\text{CO}_3^{2-}$ , то с серебром выпало бы  $m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = (0,1 \text{ моль}) \cdot (275,7 \text{ г/моль}) = 27,57 \text{ г}$ . Вторым веществом в осадке («вторым осадком»), его масса равна  $52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г} = 24,78 \text{ г}$ , может быть соль с анионом (обозначим его **Y**), который осаждаёт катионы серебра, но не осаждаёт катионы бария. Таких анионов в таблице растворимости немного:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Проведем расчет для нахождения молярной массы аниона **Y**. Рассмотрим два случая:

- 1) когда это одновалентный анион **Y** и  $\nu(\text{второго осадка}) = \nu(\mathbf{A}) = 0,1$  моль,
- 2) когда это двухвалентный анион **Y** и  $\nu(\text{второго осадка}) = 2\nu(\mathbf{A}) = 0,2$  моль.

#### **Первый случай:**

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,1 \text{ моль}) = 247,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 139,9 \text{ г/моль} - \text{нет решений};$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 215,7 \text{ г/моль} = 32,1 \text{ г/моль} - \text{Ag}_2\text{S}.$$

#### **Второй случай:**

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,2 \text{ моль}) = 123,9 \text{ г/моль}$$

$M(\mathbf{Y}) = 123,9 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}$  (соединение « $\text{AgO}$ », оно же  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , существует, однако не соответствует степени окисления серебра +1).

Таким образом **А** нейтрализуется щелочью с образованием **раствора 1**, содержащего  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При этом  $\nu(\text{CO}_3^{2-}) = \nu(\text{S}^{2-})$ , следовательно, **А** –  $\text{COS}$ , сульфоксид углерода. Тогда **В** –  $\text{BaCO}_3$ , **С** и **Д** –  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Почему **С** – это именно  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , становится ясно из второй части задачи, в которой

фигурирует только С, и при том снова выпадает  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

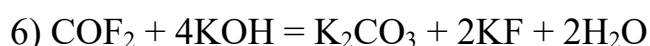
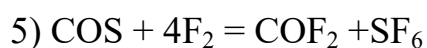
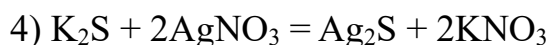
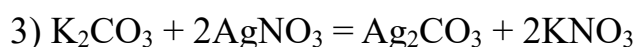
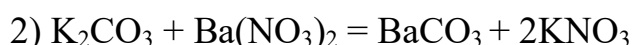
Окисляет А простое газообразное вещество Е. Выраженные окислительные свойства из простых газообразных веществ проявляют только  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . При этом в продуктах должны образоваться только два газообразных вещества. Под это условие не подходит хлор, так как при нормальных условиях  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$  – жидкости, а  $\text{SCl}_4$  – разлагается. Можно прийти к правильному ответу и не зная этого. Если обратить внимание на тот факт, что из **раствора 2**, содержащего  $\text{CO}_3^{2-}$  и еще один анион, выпадают два осадка с барием и один с серебром. Значит, нужен анион, осаждающий барий, но не осаждающий серебро. Единственный вариант –  $\text{F}^-$ . Подтвердим расчетом. Если общая масса осадка с барием 37,26 г, а количество углерода при окислении измениться не может, т.е. масса карбоната бария должна остаться неизменной, то  $m(\text{BaF}_2) = 37,26 \text{ г} - 19,73 = 17,53 \text{ г}$ . Тогда  $\nu(\text{BaF}_2) = (17,53 \text{ г}) / (175,3 \text{ г/моль}) = 0,1 \text{ моль}$ , а  $\nu(\text{F}^-) = 2 \cdot \nu(\text{BaF}_2) = 0,2 \text{ моль}$ . Значит, в продукте окисления А фтором образуется соединение с соотношением  $\text{C}:\text{F} = 1:2$ .  $\text{CF}_2$  в присутствии фтора образоваться не может, и степень окисления углерода не соответствует степени окисления в карбонате. Таким образом, **F** – это  $\text{COF}_2$ , карбонилфторид. Тогда **G** –  $\text{SF}_6$ , гексафторид серы, безвредное и очень инертное соединение.

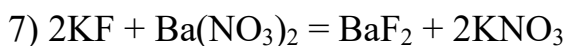
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
$\text{COS}$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{F}_2$	$\text{COF}_2$	$\text{SF}_6$	$\text{BaF}_2$

2.  $\text{COS}$  – сульфоксид углерода, окисульфид углерода, сульфид оксид углерода, сульфид карбонила, карбонилсульфид, химический косинус.

$\text{COF}_2$  – карбонилфторид, фторид карбонила, фторфосген, оксофторид углерода.

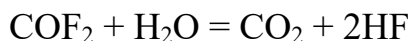
### 3. Уравнения реакций:





4. Инертность SF<sub>6</sub> объясняется стерическим фактором. Атом серы имеет октаэдрическое окружение атомами фтора из-за чего осложняется подход других частиц к сере. Кроме того, молекула SF<sub>6</sub> неполярная и плохо поляризуемая.

COF<sub>2</sub> является высокотоксичным соединением вследствие гидролиза даже при небольших примесях паров воды и образования HF.



**Система оценивания:**

1.	Определение <b>A</b> 2 балла, <b>B – H</b> по 1 баллу	9 баллов
2.	Названия <b>A</b> и <b>F</b> по 1 баллу (оценивается 1 правильное название для каждого)	2 балла
3.	Уравнения реакций <b>1 – 7</b> по 1 баллу каждое	7 баллов
4.	Объяснение инертности <b>G</b> с упоминанием стерических факторов <i>или</i> неполярности молекулы – 1 балл Объяснение вредности <b>F</b> с упоминанием гидролиза и образования HF ( <i>даже без уравнения реакции</i> ) – 1 балл	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-2 (автор: Трофимов И.А.)**

1. Термометр устанавливают на позицию **5**, чтобы следить за температурой отгоняемых паров. Ловушку помещают на позицию **8**, чтобы минимизировать выброс вредных паров брома в атмосферу. Входное отверстие для шланга обозначено цифрой **7**, а выходное – цифрой **6**. Располагают вход и выход воды именно таким образом, поскольку в противном случае проточная вода будет сразу стекать сверху вниз и не задерживаться в холодильнике, что сделает охлаждение неэффективным.

	<i>а)</i> Ловушка с Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>б)</i> Термометр	<i>в)</i> Входной шланг для воды	<i>г)</i> Выходной шланг для воды
Позиция	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>6</b>

2. Основной компонент *пиролоюзита* – диоксид марганца **MnO<sub>2</sub>**.

3. Описание **X** как жидкого простого вещества, образующего тёмно-красные пары приводит к выводу о том, что **X** – это бром **Br<sub>2</sub>**. Наличие брома можно также установить по расчёту состава продукта реакции **X** с бензолом в смеси с железом. Полагая, что число атомов углерода в продукте такое же, как в

бензоле, получаем молярную массу 157 г/моль, что соответствует составу  $C_6H_5Br$ .

Прийти к выводу о том, что бром содержится в соли в степени окисления меньшей, чем 0, можно, рассмотрев участвующие в синтезе вещества. Для разбавленных растворов серной кислоты окислительные свойства нехарактерны; в состав *пиролюзита* же входит  $MnO_2$ , который в кислой среде проявляет окислительные свойства и восстанавливается с образованием солей марганца(II). Отсутствие кристаллизационной воды указано в задаче напрямую. Следовательно, натриевая соль, которая может быть использована для получения брома – это **бромид натрия** ( $A - NaBr$ ).

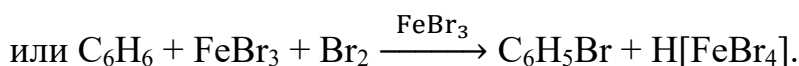
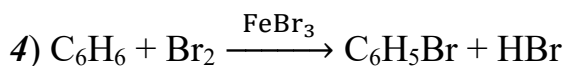
4. В кислой среде диоксид марганца окисляет находящиеся в растворе бромид-ионы с образованием брома:



В щелочной среде бром диспропорционирует на бромид- и гипобромит-ионы ( $20\text{ }^\circ C$ ) и бромид- и бромат-ионы ( $50\text{ }^\circ C$ ); т.к. указана тёплая вода, уравнение реакции следующее:



При добавлении небольших количеств брома в бензол реакция не идёт. Однако при добавлении металлического железа сначала оно окисляется до бромида железа(III), который, будучи кислотой Льюиса, обладает способностью катализировать реакции замещения в ароматическом кольце (знать эту реакцию необязательно, так как состав продукта можно вычислить по массовой доле углерода). Отсюда можем написать реакции 3 и 4 (в решении участников нумерация реакций может быть иной):

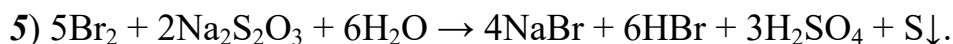


Действительно, массовое содержание углерода в бромбензоле:

$$\frac{12,01 \cdot 6}{12,01 \cdot 6 + 1,008 \cdot 5 + 79,90} = 45,9 \%$$

При очистке поверхностей от брома тиосульфат-ионы окисляются до сульфат-ионов, а бром восстанавливается до бромид-ионов. В результате

реакции образуются сильные кислоты, приводящие к образованию тиосерной кислоты, которая диспропорционирует, в результате чего образуется мелкодисперсная сера (осадок белого цвета) и SO<sub>2</sub>, который окисляется бромом до серной кислоты:



В присутствии карбоната натрия в растворе поддерживается щелочная среда, в результате чего диспропорционирования не происходит, тиосульфат натрия окисляется до сульфата и раствор остаётся прозрачным:



Такой раствор гораздо лучше подходит для отмывания посуды от брома, так как в продуктах нет мелкого осадка серы (в результате отмывания не образуется нового загрязнителя) и опасных сильных кислот. *Для оценивания ответа полным баллом участнику Олимпиады достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы.*

5. Количество вещества H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равно таковому для прореагировавшего NaBr. Количество вещества NaBr равно:

$$v(\text{NaBr}) = \frac{m_{\text{p-ра}} \cdot \omega(\text{NaBr})}{M_r(\text{NaBr})} = \frac{500 \text{ г} \cdot 0,35}{102,9 \text{ г/моль}} = 1,70 \text{ моль}.$$

Найдём количество вещества MnO<sub>2</sub>:

$$v(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{m(\text{пиролюзита}) \cdot \omega(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{90 \text{ г} \cdot (1 - 0,08)}{87 \text{ г/моль}} = 0,952 \text{ моль}.$$

Стехиометрическое соотношение  $v(\text{NaBr}) : v(\text{MnO}_2) = 2 : 1$ , а в данном случае –  $2 : 1,12$ . Следовательно, **бромид натрия находится в недостатке**.

Теперь необходимо найти концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в используемом для синтеза растворе. Произведём расчёт исходя из того, что смешали 4 л воды и 1 л концентрированной серной кислоты:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{\rho \cdot v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{p-ра}}} = \frac{1,23 \frac{\text{кг}}{\text{л}} \cdot 18,34 \text{ моль}}{4 \text{ л} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}} + 1 \text{ л} \cdot 1,836 \frac{\text{кг}}{\text{л}}} = 3,87 \text{ М}.$$

Тогда минимальный объём серной кислоты равен:

$$V_{\text{p-ра}} = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,70 \text{ моль}}{3,87 \text{ М}} = 0,439 \text{ л} = 439 \text{ мл}.$$

**6. а)** При приготовлении раствора серной кислоты путём разбавления концентрированной серной кислоты необходимо вливать концентрированную серную кислоту в воду при интенсивном перемешивании.

**б)** Юный химик должен располагать установку для синтеза брома в вытяжном шкафу, поскольку пары брома весьма ядовиты (в качестве дополнительной предосторожности использовалась ловушка с раствором тиосульфата натрия). Также необходимо использовать средства индивидуальной защиты – халат, перчатки и очки.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Соотнесение частей установки цифрам <b>5 – 8</b> – по 1 баллу	<b>4 балла</b>
<b>2.</b>	Основной компонент пиролизита	<b>1 балл</b>
<b>3.</b>	Формулы веществ <b>A</b> и <b>X</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>4.</b>	Уравнения реакций <b>1 – 6</b> – по 1 баллу Цель добавления карбоната натрия в раствор – 1 балл <i>достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы</i>	<b>7 баллов</b>
<b>5.</b>	Минимальный объём серной кислоты – 4 балла, из них <i>расчёт количества вещества NaBr и MnO<sub>2</sub> – по 0.5 балла</i> <i>NaBr находится в недостатке – 1 балл</i> <i>расчёт концентрации серной кислоты – 1 балл</i> <i>расчёт минимального объёма – 1 балл</i>	<b>4 балла</b>
<b>6.</b>	<b>а)</b> необходимость наливать кислоту в воду <b>б)</b> использование вытяжного шкафа и средств индивидуальной защиты – по 0.5 балла	<b>1 балл</b> <b>1 балл</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-3 (автор: Андреев М.Н.)**

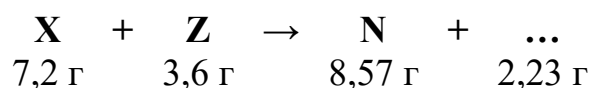
Рассчитаем массовую долю **X** в его насыщенном растворе:

$$\omega = 56,25/156,25 = 0,36 \text{ или } 36\%.$$

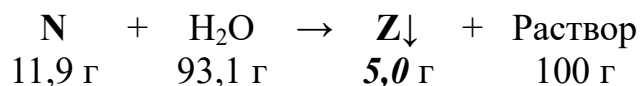
Следовательно, в 20 г насыщенного раствора содержится 7,2 г вещества **X**.

Найдем массу **N** при 100%-ном выходе, она равна  $7,2/0,84 = 8,57$  г.

Если предположить, что вещества в автоклав помещены в стехиометрических количествах, а реакция протекает количественно, то получается, что схема реакция образования **N** имеет вид:



Рассмотрим разложение **N** в воде, по разности масс определим массу осадка:



Отношение массы **Z** к массе **N** равно  $5,0/11,9 = 0,420$ , что совпадает с соотношением при синтезе **N**:  $3,6/8,57 = 0,420$ .

Определим число моль газа, выделяющегося при подкислении раствора над осадком **Z**:  $v = 0,1118/22,4 = 0,00499$  моль.

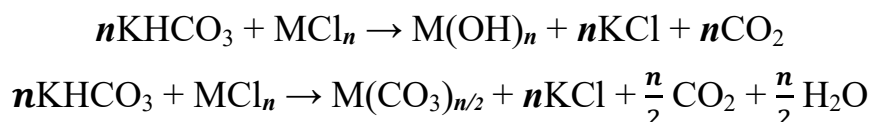
Масса вещества в 100 г раствора 6,9 г, а в 10 г – 0,69 г. В расчёте на 1 моль газа на формульную единицу, получается молярная масса растворенного вещества равна  $M = 0,69/0,00499 = 138,28$  г/моль.

Если предположить, что газ – это  $\text{CO}_2$ , то в растворе присутствует карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

**X** не может быть карбонатом калия, т.к. по условию задачи это вещество легко разлагается, а карбонат калия плавится без разложения. Тем не менее **X** должно содержать и катион калия, и карбонат.

Всем требованиям задачи отвечает гидрокарбонат калия. **X** –  $\text{KHCO}_3$ . Гидрокарбонаты металлов, как правило, растворимы. В условии указано, что раствор соли **Y** должен быть горячим, а значит в этих условиях возможно образование среднего карбоната, который выпадает в осадок, или гидроксида.

Запишем уравнения этих реакций в общем виде:



Тогда  $M(\mathbf{Z}) = 5 \cdot n \cdot M(\text{KHCO}_3)/10 = 50 \cdot n$  г/моль

$n =$	1	2	3	4
	50	100	150	200
$\text{M(CO}_3)_{n/2}$	–	<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>	–	–
$\text{M(OH)}_n$	–	$\sim \text{Zn(OH)}_2$	$\text{Tc(OH)}_3$	–

Единственный разумный вариант – это  $\mathbf{Z} = \text{CaCO}_3$ .

Найдем молярную массу **N**

$$M(\mathbf{N}) = m(\mathbf{N}) \cdot M(\mathbf{Z})/m(\mathbf{Z}) = 8,57 \cdot 100/3,6 = 238 \text{ г/моль.}$$



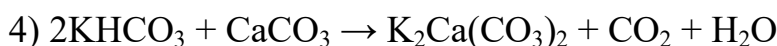
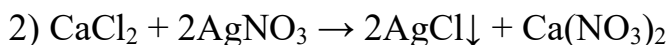
Вещество **Y** – это соль кальция, дающая белый творожистый осадок с

нитратом серебра, предположительно  $\text{CaCl}_2$ . Однако в условии задачи указано, что при нагревании это вещество разлагается. Хлорид кальция образует ряд кристаллогидратов, число молекул воды на формульную единицу

$$x = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{18\left(\frac{1}{0,493}-1\right)} = \frac{110}{18 \cdot 1,027} \approx 6$$

	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>N</b>
вещества	$\text{KHCO}_3$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

**Уравнения реакций:**

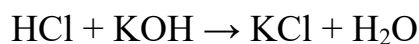
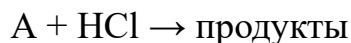


**Система оценивания:**

1.	Вещества <b>X</b> , <b>Y</b> , <b>Z</b> , <b>N</b> по 3 балла	<b>12 баллов</b>
2.	Уравнения реакций по 2 балла	<b>8 баллов</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 9-4 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)**

1. Рассчитаем молярную массу вещества **A** исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Исходное количество кислоты в растворе:

$$v_{\text{исх}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,010 \text{ л} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

- Количество щёлочи, затраченное на титрование:

$$v_{\text{реак}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,0075 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

• Согласно условию задачи, вещество **A** взаимодействует с соляной кислотой в соотношении 1:1, тогда:

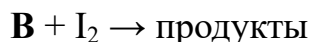
$$v(\text{A}) = v_{\text{изб}}(\text{HCl}) = v_{\text{исх}}(\text{HCl}) - v_{\text{реак}}(\text{KOH}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{A}) = \frac{m_{\text{образца}}}{v(\text{A})} = \frac{8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 17 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества **B** исходя из результатов



окислительно-восстановительного титрования:



- Количество иода, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0,030\text{М} \cdot 0,030 \text{ л} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в аликвоте раствора:

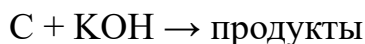
$$\nu_{\text{ал}}(\text{B}) = 0,5\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{B}) = \nu_{\text{ал}}(\text{B}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{B}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{B})} = \frac{144 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 32 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества **C** исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Количество щёлочи, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,015\text{М} \cdot 0,010 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в аликвоте раствора:

$$\nu_{\text{ал}}(\text{C}) = \nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{C}) = \nu_{\text{ал}}(\text{C}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{C})} = \frac{64,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 43 \text{ г/моль}$$

По результатам расчётов было установлено, что **A** является газом с неприятным запахом и молярной массой 17 г/моль, проявляющим основные свойства (реагирует с HCl). Исходя из крайне низкой молярной массы данного вещества предположим, что в его состав входит водород – H, тогда другим элементом является азот – N, а вещество имеет формулу **A = NH<sub>3</sub>**. Зная элементный состав и молярные массы веществ **B** и **C** несложно установить их химический состав: **B = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**, **C = HN<sub>3</sub>**.

2. Исходя из результатов кристаллографического анализа рассчитаем молярные массы веществ **D** и **E**:

$$M(D) = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot a b c \sin \beta}{z} =$$

$$= \frac{1,419 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 5,641 \cdot 5,521 \cdot 11,306 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \sin 93,26^\circ}{4} =$$

$$= 75,1 \text{ г/моль}$$

$$M(E) = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot abc}{z} =$$

$$= \frac{1365 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 893,3 \cdot 378,2 \cdot 865,2 \cdot 10^{-36} \text{ м}^3}{4} =$$

$$= 0,06007 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 60,07 \text{ г/моль}$$

Несложно убедиться, что данные вещества имеют формулы **D** = **N<sub>5</sub>H<sub>5</sub>** и **E** = **N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>**. Заметим, что формула вещества **D** получается путём сложения формул веществ **B** = **N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** и **C** = **HN<sub>3</sub>**, то есть вещество **D** является азидом гидразония **D** = **N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup>**. Аналогично вещество **E** является азидом аммония **E** = **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup>**.

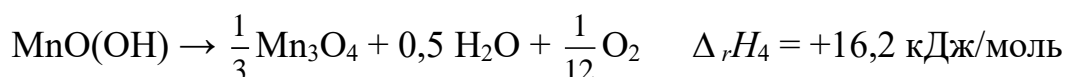
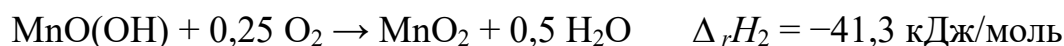
3. Таким образом, соединение **D** может быть получено при взаимодействии веществ **B** и **C** (**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** и **HN<sub>3</sub>**) а **E** – по реакции между **A** и **C** (**NH<sub>3</sub>** и **HN<sub>3</sub>**).

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Определение веществ <b>A</b> , <b>B</b> и <b>C</b> по 4 балла <i>из них расчёт на основании данных титрования - 3 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав -1 балл</i>	<b>12 баллов</b>
<b>2.</b>	Определение веществ <b>D</b> и <b>E</b> по 3 балла <i>из них расчёт - 2 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав -1 балл</i>	<b>6 баллов</b>
<b>3.</b>	Верные пары веществ по 1 баллу	<b>2 балла</b>
	<b>Итого:</b>	<b>20 баллов</b>

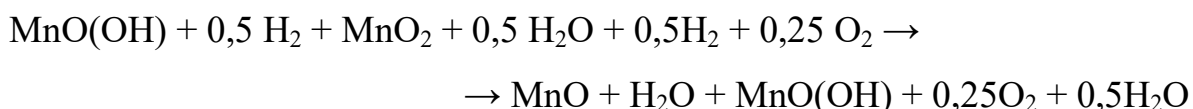
### Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения реакций с известными энтальпиями, не забыв зафиксировать коэффициент перед  $\text{MnO}(\text{OH})$  равным 1 (так как данные таблицы соответствуют 1 моль манганита).



Также известна энтальпия образования воды:  $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta_r H_5 = -241,8 \text{ кДж/моль}$ .

Реакция  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$  получается сложением первой реакции, обратной второй реакции и половины реакции образования воды:



После сокращений получим нужную реакцию, это значит, что неизвестная энтальпия

$$\Delta_r H_{\text{I}} = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + 0,5 \Delta_r H_5 = -111,0 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, реакцию  $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  получим сложением 12 четвертых реакций и 12 обратных третьих реакций, то есть

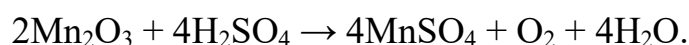
$$\Delta_r H_{\text{II}} = 12 \Delta_r H_4 - 12 \Delta_r H_3 = 206,4 \text{ кДж/моль.}$$

А реакцию  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  – как сумму первой реакции, двух третьих реакций, трёх обратных четвертых реакций и (поскольку на этой стадии остаётся кислород, водород и вода) половины реакции, обратной реакции образования воды. Поэтому

$$\Delta_r H_{\text{III}} = \Delta_r H_1 + 2 \Delta_r H_3 - 3 \Delta_r H_4 - 0,5 \Delta_r H_5 = +38,9 \text{ кДж/моль.}$$

2. Стабильная степень окисления марганца в кислой среде - +2.

Уравнения реакций:



3. Разница в 255 Дж соответствует поверхностной энергии.

Площадь поверхности образца гаусманита:

$$S = \frac{255 \text{ Дж}}{1.62 \text{ Дж/м}^2} = 157.4 \text{ м}^2.$$

Общий объём наночастиц гаусманита:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.288}{4.84} = 0.4727 \text{ см}^3 = 4.727 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

Если порция состоит из  $N$  наночастиц, то

$$V = N \frac{4}{3} \pi r^3, \quad S = N 4 \pi r^2,$$

$$\frac{V}{S} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{4 N \pi r^2} = \frac{r}{3}$$

$$r = \frac{3V}{S} = \frac{3 \cdot 4.727 \cdot 10^{-7}}{157.4} = 9.0 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9.0 \text{ нм}.$$

4. Рассчитаем объём, массу и количество вещества для одной наночастицы  $\text{MnO}_2$ .

$$V_{\text{MnO}_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (7 \cdot 10^{-9})^3 = 1.436 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3 = 1.436 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{MnO}_2} = V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2} = 1.436 \cdot 10^{-18} \cdot 5.06 = 7.266 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{7.266 \cdot 10^{-18}}{86.94} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

Количество металлического марганца в наночастице, согласно условию, такое же.

$$n_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \cdot 54.94 = 4.592 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$V_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}}} = \frac{4.592 \cdot 10^{-18}}{7.81} = 5.879 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 = 5.879 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3 = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mn}}^3$$

$$r_{\text{Mn}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{Mn}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5.879 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 3.14}} = 5.20 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 5.20 \text{ нм}$$

Более коротким расчёт становится, если все преобразования вести исходя

из равенства количества марганца и диоксида марганца, не проделывая промежуточные расчёты.

$$n_{\text{Mn}} = n_{\text{MnO}_2}, \Rightarrow \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}, \Rightarrow \frac{V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{V_{\text{Mn}} \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{4\pi r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{4\pi r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{3M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$r_{\text{Mn}}^3 = \frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}} r_{\text{MnO}_2}^3, \Rightarrow r_{\text{Mn}} = r_{\text{MnO}_2} \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}}} = 7 \cdot \sqrt[3]{\frac{5.06 \cdot 54.94}{7.81 \cdot 86.94}} = 5.20 \text{ нм}$$

Полным баллом оценивается любой верный способ решения.

**Система оценивания:**

1.	Расчёт энтальпий трёх реакций – по 3 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	2 балла
3.	Расчёт площади поверхности, объёма и радиуса частицы – по 1,5 балла <i>при отсутствии явно рассчитанных промежуточных значений и верном способе решения и верном ответе – полные 4,5 балла</i>	4,5 балла
4.	Расчёт количества вещества в наночастице <i>или</i> верное выражение для количества вещества через радиусы наночастиц марганца и оксида – 1,5 балла Расчёт объёма наночастицы марганца <i>или</i> верное алгебраическое конечное выражение для радиуса наночастицы – 1,5 балла Верный ответ – 1,5 балла	4,5 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>