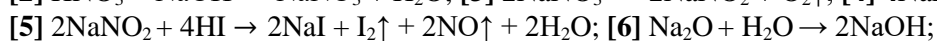
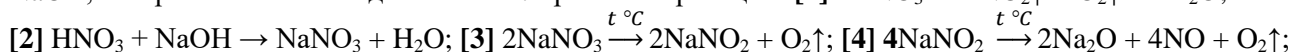
**Задание 9-1.** (автор Д.Е. Насохов).

1. Бурый газ, образующийся при разложении кислоты, вероятнее всего – NO_2 (вещество **Б**), тогда вещество **А** – это HNO_3 . Её нейтрализация даёт нитрат натрия NaNO_3 – вещество **В**. Термическое разложение нитратов приводит к образованию нитритов, таким образом, соль **Г** – NaNO_2 , а газ **Д** это кислород (O_2). Нитрит натрия при дальнейшем нагревании тоже разлагается, образуя оксид натрия Na_2O (**Е**, $\omega(\text{O}) = 25,81\%$), кислород, а также оксид азота(II) NO – вещество **Ж**. Нитриты проявляют окислительные свойства, окисляя иодоводород до молекулярного иода I_2 – вещества **З**. Оксид натрия, вступая в реакцию с водой, даёт гидроксид натрия NaOH , который является соединением **И**. Уравнения реакций: [1] $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;



Раствор гидроксида натрия имеет щелочную среду, окраска индикаторов в ней приведена в таблице.

Индикатор	Фенолфталеин	Лакмус	Метилоранж
Цвет	Фиолетовый (малиновый)	Синий (голубой)	Жёлтый

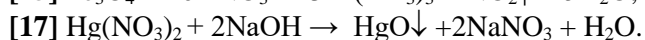
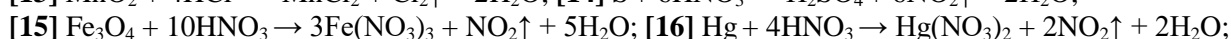
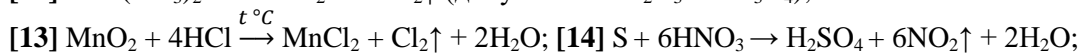
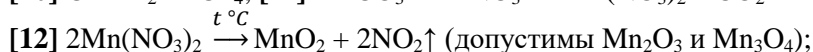
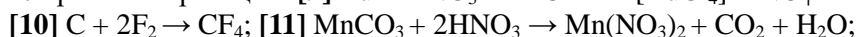
2. Рассчитаем массовую долю кислоты: на нейтрализацию потребовалось $n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{p-ра})$.

$n = 1 \cdot 0,720 = 0,72$ моль NaOH , исходя из стехиометрии реакции, в исследуемой пробе также содержалось 0,72 моль HNO_3 , $m = \nu M = 63 \cdot 0,72 = 45,36$ г. Тогда массовая доля $\omega(\text{HNO}_3) = 100 \cdot 0,4536 / 100 = 45,36\%$.

3. Уравнение реакции: [8] $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3\uparrow + \text{NaHSO}_4$ (9 кл можно Na_2SO_4).

Части установки: **I** – реторта (колба 0 б.), **II** – круглодонная колба (допустимо колба-приёмник, если просто колба 0,5 б.), **III** – кристаллизатор (ледяная баня, охлаждающая баня).

4. Уравнения реакций: [9] $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (ответ AuCl_3 оценивается 0,5 б.);



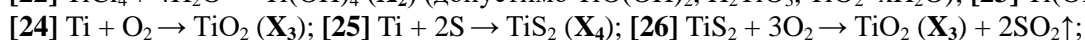
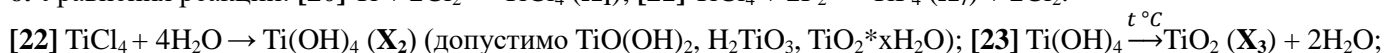
5. Приведённые в тексте задачи физико-химические свойства соответствуют титану. Дополнительной подсказкой выступает заоблачный храм – место обитания титанов в игре. Поскольку минерал содержит кислород, вероятнее всего, он является оксидом. Для подтверждения предположения воспользуемся общей формулой оксидов $\text{XO}_{n/2}$: массовая доля металла $\omega(\text{X}) = \text{Ar} / (\text{Ar} + 8n) = 0,5994$, тогда $\text{Ar} = 11,97n$. Проведённый расчёт даёт пять химических элементов (см. таблицу). Углерод и криптон однозначно исключаются, поскольку, по условию задачи элемент **X** – металл. Оксиду молибдена, согласно расчёту, соответствует формула MoO_4 , что позволяет исключить его из рассмотрения. Таким образом, остаётся два соединения: MgO и TiO_2 . Описанная в условии технология получения металла **X**, предполагает восстановление его хлорида металлическим магнием, следовательно, при выборе ответа MgO , невозможно удовлетворить требованиям последующих условий задачи. Таким образом, единственным оставшимся вариантом является диоксид титана TiO_2 .

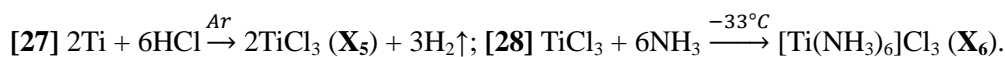
n	1	2	3	4	5	6	7	8
Ar	11,97	23,94	35,91	47,88	59,85	71,82	83,79	95,76
X	C?	Mg?	-	Ti	-	-	Kr?	Mo?

Следовательно, формула рутила TiO_2 . Отметим также, что TiO_2 встречается в природе и в виде других минералов – анатаза и брукита. Уравнения реакций:



6. Уравнения реакций: [20] $\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4$ (**X₁**); [21] $\text{TiCl}_4 + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{TiF}_4$ (**X₇**) + 2Cl_2 .





7. Хлорид **X** с массовой долей $\omega(\text{Cl}) = 59,69\%$ - TiCl_2 . Уравнения электродных реакций: [29] $\text{Ti}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ti}^0$; [30] $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$. Подставляя данные значения в уравнение $m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F}$, получим: $m = \frac{121 \cdot 10^3 \cdot 47,88}{2 \cdot 96485} = 30,03$ г титана.

Система оценивания:

1.	Формулы веществ A-I по 0,5 б., уравнения реакций [1]-[7] по 1 б., окраска индикаторов по 0,5 б.	$0,5 \cdot 9 + 1 \cdot 7 + 0,5 \cdot 3 = 13$ б.
2.	Массовая доля HNO_3 2 б.	2 б.
3.	Уравнение реакции [8] 1 б., названия деталей установки по 1 б.	$1 + 1 \cdot 3 = 4$ б.
4.	Уравнения реакций [9]-[17] по 1 б.	$1 \cdot 9 = 9$ б.
5.	Формула рутила 1 б., название элемента 1 б. уравнения реакций [18]-[19] по 1 б.	$1 + 1 + 1 \cdot 2 = 4$ б.
6.	Уравнения реакции [20]-[28] по 1 б., формулы веществ по 0,5 б.	$1 \cdot 9 + 0,5 \cdot 7 = 12,5$ б.
7.	Уравнение электродной реакции [29] 1 б. (если Ti^{3+} , то 0,5 б.), электродной реакции [30] 0,5 б., расчёт массы титана 2 б.	$1 + 0,5 + 2 = 3,5$ б.
	Всего:	48 баллов

Задание 9-2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов).

1. Исходя из информации, данной в п. 1, можно рассчитать молярную массу газа **B**:

$m(\text{B}) = 1000 - 354 = 646$ мг, $\rho(\text{B}) = 646/517 = 1,25$ г/л = $\text{PM}/\text{RT} \Rightarrow M(\text{B}) = 1,25 \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 28$ г/моль. Молярную массу **B** можно было рассчитать и ещё проще: $n(\text{B}) = V/V_M = m/M \Rightarrow M(\text{B}) = 646/(517/22,4) = 28$ г/моль. Поскольку **C** разрушается водой с образованием аммиака, то разумным указанием на формулу искомого вещества будет **B** – N_2 .

Теперь установим вещества **D** и **A**. Пусть **D** разлагается по схеме $\text{D} \rightarrow \text{A} + x/2\text{N}_2$, тогда $M(\text{D}) = 1000/(517 \cdot 2/x \cdot 22,4) = 21,66x$. Заметим, что при $x = 3$ молярная масса **D** принимает целое значение в 65 г/моль. После вычитания трех молярных масс азота в остатке имеем 23 г/моль, что соответствует натрию. Значит, **D** – NaN_3 , **A** – **Na**.

Формулу **C** можно установить при помощи элементарной ячейки. В данной элементарной ячейке 8 синих шаров располагаются в вершинах куба, значит их число равно $8/8 = 1$, а красные шары занимают центры всех 12 ребер куба, значит их число равно $12/4 = 3$. Формула **C** – Na_3N , поскольку другой вариант (NaN_3) фигурировал ранее и к тому же тогда в элементарной ячейке были бы заметны фрагменты линейного азид-иона. Формулу **C** можно найти и через массовую долю азота: $M(\text{C}) = 14/0,1687 = 83$ г/моль, что соответствует нитриду натрия **C** – Na_3N . На мысль о нитриде наводит и реакция с водой с образованием аммиака.

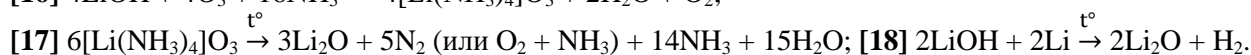
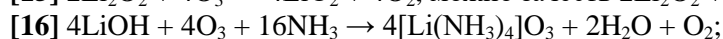
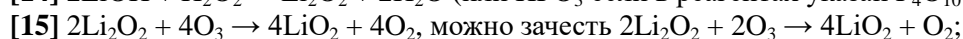
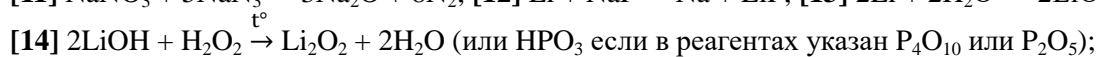
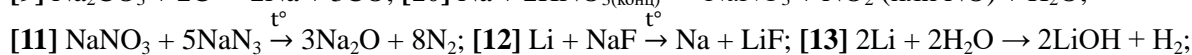
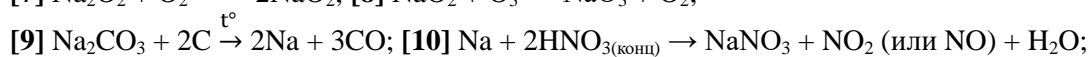
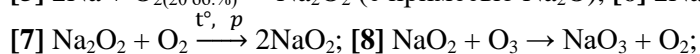
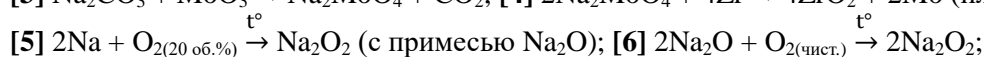
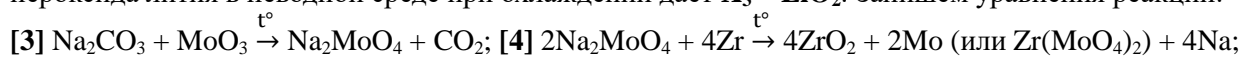
Запишем уравнения реакций: [1] $6\text{Na} + \text{N}_2 = 2\text{NaN}_3$, [2] $\text{NaN}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{NH}_3$.

2. Температура синтеза соответствует температуре кипения азота, поэтому можно сделать вывод о том, что **подложка охлаждалась жидким азотом**.

3. При сгорании натрия в кислороде образуется смесь оксида и пероксида натрия **A**₁ и **A**₂. Поскольку **A**₂ образуется при дополнительном взаимодействии **A**₁ с кислородом, то **A**₁ – Na_2O , **A**₂ – Na_2O_2 . Повышение давления кислорода до 150-300 бар позволяет получить надпероксид натрия **A**₃ – NaO_2 . Озонирование надпероксида натрия в среде жидкого аммиака приводит к получению озонида натрия **A**₄ – NaO_3 . Одним из исторически первых промышленных способов получения натрия является способ Девиля: при восстановлении карбоната натрия (**E** – Na_2CO_3) углем образуется натрий, который достаточно спокойно (реакция с водой более бурная, а с разбавленной азотной кислотой происходит взрыв) окисляется концентрированной азотной кислотой с образованием **G** – NaNO_3 . Отметим, что в этой реакции происходит образование заметного количества оксида азота(II). Нагревая нитрат натрия с его азидом (предварительно азид разлагают с образованием натрия), можно получить очень чистый оксид натрия **A**₁. Получим молярную массу вещества **F** в расчёте на 1 атом фтора: $M(\text{F}) = 19/0,4524 = 42$ г/моль, что соответствует фториду натрия **F** – **NaF**.

Судя по условию задачи, **X** является одним из щелочных металлов, Li, K, Rb, Cs. При сплавлении с фторидом натрия только литий может восстановить натрий из его соли, поскольку остальные металлы более летучи, чем натрий \Rightarrow **X** – **Li**. Можно рассуждать и более строго. Так как вещество **H** получается при взаимодействии щелочного металла с водой, то это гидроксид. Взаимодействие щелочного металла с его гидроксидом при нагревании приводит к образованию оксида, следовательно, **X**₁ – оксид щелочного металла. Тогда **X**₂ и **X**₃, имеющие такой же качественный состав, это пероксид и надпероксид этого металла. Высокое содержание кислорода в бинарном веществе **X**₃ (еще одно указание на кислород) наводит на мысль о том, что это надпероксид MO_2 с молярной массой $32/0,8205 = 39$, откуда $M_X = 39 - 32 = 7$, т.е. **X** – **Li**.

При взаимодействии с водой литий образует щелочь **H** – **LiOH**, озонирование которой с последующей экстракцией жидким аммиаком приводит к образованию **X₄**, который, однако, не является озонидом лития. $M(\mathbf{X}_4) = 14x/0,4553 = 30,75x$, где x – число атомов азота на 1 ф.е. **X₄**. Подставляя $x = 4$, получаем целую $M(\mathbf{X}_4) = 123$ г/моль. Поскольку **X₄** является комплексным соединением и получается из жидкого аммиака, то разумно предположить наличие в его составе четырех молекул аммиака, которые будут выступать в качестве лигандов. Тогда за вычетом четырех молярных масс аммиака и молярной массы озонид-иона (**X₄** по условию содержит тот же анион, что и **A₄**) в остатке получаем 7 г/моль, что соответствует литию => **X₄** – **[Li(NH₃)₄]O₃**. При сильном нагревании эта соль будет последовательно разлагаться, в конце концов образуя оксид лития **X₁** – **Li₂O** (пероксид лития, в отличие от пероксидов остальных ЩМ, термически неустойчив). Оксид лития также можно получить сплавлением лития с его гидроксидом. Кипячение насыщенного спиртового раствора гидроксида лития с пергидролем с последующей сушкой над P₄O₁₀ дает **X₂** – **Li₂O₂**. Наконец, озонирование пероксида лития в неводной среде при охлаждении дает **X₃** – **LiO₂**. Запишем уравнения реакций:



4. В разбавленных растворах щелочных металлов в аммиаке присутствуют сольватированные аммиаком электроны (**Z⁻** – электрон). При взаимодействии натрия с аммиаком в присутствии нитрата железа(III) в качестве катализатора образуется амид натрия. **Y** – **NaNH₂** (59,0 % Na): $[19] 2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2 \uparrow$. Образующийся амид натрия имеет белый цвет, но загрязнен небольшим количеством железа, которое получается в результате восстановления нитрата железа(III) натрием. Поэтому на дне сосуда остается порошок серого цвета.

Дорогие участники! Подробнее про «задачу номер пять» вы можете узнать, открыв комплект задач по неорганической химии тура по выбору заключительного этапа всероссийской олимпиады школьников по химии 2009 года.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций [1], [2] по 1 б., формулы веществ А – D по 1 б.	2·1 + 4·1 = 6 б.
2.	Способ достижения температуры 1 б.	1 б.
3.	Формулы веществ Е – H, X, A ₁ – A ₄ , X ₁ – X ₄ по 1 б., уравнения реакций [3] – [18] по 1 б.	13·1 + 16·1 = 29 б.
4.	Частица, уравнение реакции [19], формула Y и объяснение по 1 б.	1 + 1 + 1 + 1 = 4 б.
	Всего:	40 баллов

Задание 9-3. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула нитрида элемента X₃N_n, где n – степень окисления металла.

Молярная масса элемента X связана с массовой долей азота следующим образом:

$$\omega(\text{N}) = \frac{14n}{14n + 3M(\text{X})} = 0,1667; 84n = 14n + 3M(\text{X}); M(\text{X}) = \frac{70}{3}n.$$

Переберем степени окисления металла:

n	1	2	3	4
M(X), г/моль	23,3 Na(?)	46,7 Sc или Ti(?)	70 Ga	93,3 Nb (?)

По степеням окисления лучше всего подходят натрий и галлий, но по дальнейшему описанию, например в п.6 видно, что элемент проявляет в соединениях степень окисления +3, что позволяет выбрать галлий. Таким образом, формула вещества **I** – GaN, элемент **X** – Ga.

Второй способ показать, что металл **X** – галлий, заключается в расчете молярной массы металла через состав сплава. Пусть имеем 100 г сплава, тогда масса **X** в сплаве – 68,5 г, индия – 21,5 г, олова – 10 г.

$$\text{Средняя молярная масса смеси } M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{смеси}}}{\nu_{\text{смеси}}} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \nu_i}; \nu(\text{In}) = \frac{21,5}{115} = 0,187 \text{ моль}, \nu(\text{Sn}) = \frac{10}{119} = 0,084 \text{ моль}.$$

Пусть $v(X) = x$, тогда $M_{cp} = \frac{100}{x+0,187+0,084} = 80 \text{ г/моль}$. Отсюда $x = \frac{78,32}{80} = 0,979 \text{ моль}$.

Молярная масса X: $M(X) = \frac{68,5}{0,979} = 70 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Таким образом, элемент X – галлий. Сплав галлия, индия и олова называется галинстан.

2. До открытия галлия Менделеев предположил, что существует элемент, похожий на алюминий, и назвал его экаалюминий. Соответственно, элемент Z – алюминий. Элемент Y – кремний, элемент M – германий (экасилиций).

3. Уравнения реакций: [1] $2\text{Ga}(\text{X}) + 6\text{HCl} = 2\text{GaCl}_3(\text{A}) + 3\text{H}_2\uparrow$;

[2] $\text{GaCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow(\text{B}) + 3\text{NH}_4\text{Cl}$; [3] $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4](\text{C})$;

[4] $2\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3(\text{D}) + 6\text{H}_2\text{O}$; [5] $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{E})$;

[6] $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_3\text{PO}_4 = 2\text{GaPO}_4\downarrow(\text{F}) + 3\text{K}_2\text{SO}_4$; [7] $2\text{Ga}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Ga}_2\text{O}_3(\text{G}) + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$;

[8] $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{SOCl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{GaCl}_3(\text{A}) + 3\text{SO}_2\uparrow$; [9] $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{GaN}(\text{I}) + 3\text{H}_2\text{O}$;

[10] $\text{GaCl}_3 + 4\text{LiH} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{Li}[\text{GaH}_4](\text{H}) + 3\text{LiCl}$.

4. Найдем количество вещества кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M = 418 \text{ г/моль}$), выпавшего в осадок при охлаждении: $n(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = \frac{41,8}{418} = 0,1 \text{ моль}$. Найдем массу соли и массу воды в осадке: $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \text{ в осадке}) = 0,1 \cdot 256 = 25,6 \text{ г}$. $m(\text{H}_2\text{O} \text{ в осадке}) = 0,9 \cdot 18 = 16,2 \text{ г}$.

Так как изначально в растворе содержалось 150 г воды, а в осадок выпало 16,2 г воды, то при 20°C в растворе осталось $150 - 16,2 = 133,8 \text{ г}$ воды. При 20°C образовался насыщенный раствор. Растворимость нитрата галлия в воде при 20°C составляет 181 г на 100 г воды, найдем, сколько вещества можно растворить в 133,8 г воды: $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \text{ в насыщенном растворе при } 20^\circ\text{C}) = 181 \cdot \frac{133,8}{100} = 242,2 \text{ г}$.

Так как в осадок выпало 25,6 г соли, то изначально было растворено $242,2 + 25,6 = 267,8 \text{ г}$ нитрата галлия. Найдем массовую долю нитрата галлия в исходном растворе при 60°C:

$$\omega(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3) = \frac{m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3)}{m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{267,8}{267,8 + 150} = 64,1\%.$$

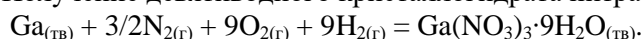
5. Признаком протекания реакции ионного обмена является образование слабого электролита, образование осадка или выделения газа. Этим условиям удовлетворяют реакции с молибдатом калия, фосфатом натрия, фторидом аммония и сульфидом калия.

I. $2\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{K}_2\text{MoO}_4 = \text{Ga}_2(\text{MoO}_4)_3\downarrow + 6\text{KNO}_3$. II. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{GaPO}_4\downarrow + 3\text{NaNO}_3$.

III. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{F} = 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{GaF}_3\downarrow$. IV. $2\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{K}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ga}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow + 6\text{KNO}_3$.

6. По закону Гесса, тепловой эффект растворения безводной соли будет равен сумме тепловых эффектов образования кристаллогидрата и его растворения. То есть $Q = Q_1 + Q_2 = 80,1 + (-10,9) = 69,2 \text{ кДж/моль}$.

7. Получение девятиводного кристаллогидрата нитрата галлия из простых веществ:



Теплоту этого процесса по закону Гесса можно представить как сумму теплот следующих процессов:

а. Образование 3 моль азотной кислоты из простых веществ (+1.5Q₃);

б. Диссоциация 3 моль азотной кислоты (+3Q₄);

в. Реакция между ионами водорода и 1 моль металлического галлия (+0.5 Q₆);

г. Образование безводной твердой соли из ионов в растворе (-Q₅);

д. Образование 9 моль воды из простых веществ (+9Q_f(H₂O));

е. Гидратация безводной соли (+Q₁).

Это можно суммировать как: $Q = Q_1 + 1,5Q_3 + 3Q_4 - Q_5 + 0,5Q_6 + 9Q_f(\text{H}_2\text{O}) =$

$$= +80,1 + 1,5 \cdot 346 + 3 \cdot 33,6 - 40,1 + 0,5 \cdot 910 + 9 \cdot 285,8 = 3687 \text{ кДж/моль}.$$

Система оценивания:

1.	Расчет элемента X через нитрид или сплав 3 б., формулы I и X (для X можно название) по 1 б., название сплава 1 б.	3+1*2+1 = 6 б.
2.	Названия элементов Z и Y и названия элементов X и M, данные Менделеевым, по 1 б.	1*4 = 4 б.
3.	Уравнения реакций [1]-[10] по 1 б. Формулы веществ А-Н по 1 б.	1*10 + 1*8 = 18 б.
4.	Расчет массовой доли 4 б.	4 б.
5.	Уравнения реакций ионного обмена по 1 б.	1*4 = 4 б.
6.	Расчет теплового эффекта 2 б.	2 б.
7.	Расчет теплового эффекта 4 б.	4 б.
	Всего	42 балла