

## Задача 10-2

### «Такие одинаковые газы»

Бесцветные газы **A**, **B** и **C** имеют одинаковые плотности при н.у. При взаимодействии **A** с **B** при нагревании образуется **C**, простое газообразное вещество **D** и вода (*р-ция 1*). При конверсии газа **A** с водяным паром над никелевым катализатором образуется бесцветный ядовитый газ **E** и водород (*р-ция 2*). Относительная плотность смеси продуктов данной реакции по водороду составляет 4.90.

Известно, что плотность любой смеси газов **D** и **E** не зависит от соотношения компонентов. Если же к такой смеси добавить бесцветный газ **F**, то её плотность также не изменится. **F** можно получить при каталитическом крекинге газа **A** (*р-ция 3*), образующаяся при этом смесь продуктов имеет плотность 0.888 г/л при 25 °С и 1 бар.

1. Определите формулы веществ **A** – **F**, ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения *реакций 1 – 3*.
3. С каким из газообразных веществ **A**, **C** – **F** реагирует газ **B** с образованием смеси газообразных продуктов той же плотности, что и у исходной смеси реагирующих веществ? Напишите уравнение реакции (*р-ция 4*). Ответ обоснуйте.

Газ **G** самовоспламеняется на воздухе. Газы **D** и **G** имеют близкое значение молярной массы (в пределах 2 %). **G** в одном и том же мольном соотношении реагирует с газами **B** (*р-ция 5*) и **F** (*р-ция 6*), а при взаимодействии с **E** даёт аддукт **H** (*р-ция 7*).

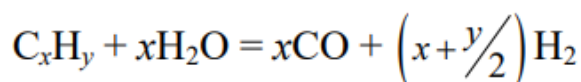
Вещество **H** растворяется в щелочах с образованием соли, содержащей анион **I** с массовой долей кислорода 55.32 % (*р-ция 8*). Этот анион является одновременно и восстановителем, и источником газа **E**, что нашло применение в синтезе носителя метастабильного изотопа  $^{99m}\text{Tc}$  для радиофармацевтики – комплекса  $[\text{Tc}(\text{E})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  из пертехнат-аниона в мягких условиях (*р-ция 9*).

4. Приведите структурные формулы веществ **G** и **H**, а также аниона **I**, ответ подтвердите расчётом.
5. Напишите уравнения *р-ций 5–9* (*р-ции 8 и 9* запишите в ионном виде).

### Решение задачи 10-2 (автор: Швед А.М.)

1. Все три газа имеют одинаковые плотности, значит равны их молярные массы.

Конверсия с водяным паром – это процесс получения водорода из лёгких углеводородов. Выделяющийся при этом ядовитый газ **Е** – угарный газ (CO), т. к. CO<sub>2</sub>, который также мог бы образоваться в данной реакции, не ядовит. Тогда реакцию конверсию можно записать в следующем виде:



Относительная плотность смеси продуктов реакции по водороду равна 4.90, следовательно,  $M_{см} = 4.90 \cdot M(H_2) = 4.90 \cdot 2 = 9.8$  (г / моль), что в то же время можно выразить через молярные массы и объёмные доли CO и H<sub>2</sub>:

$$M_{см} = M(CO) \cdot \varphi(CO) + M(H_2) \cdot \varphi(H_2) = \frac{28 \cdot x + 2 \cdot (x + 0.5y)}{x + x + 0.5y} = \frac{30x + y}{2x + 0.5y} = 9.8$$

$$30x + y = 19.6x + 4.9y$$

$$10.4x = 3.9y$$

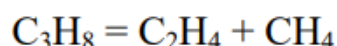
$$\frac{x}{y} = \frac{3}{8}$$

Единственный подходящий вариант – пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) – газ **А**, имеющий молярную массу 44 г/моль, т. е. такую же, как газы **В** и **С**. Такую молярную массу имеют также такие газы, как, например, N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

Если плотность любой смеси газов **Д** и **Е**, где **Е** – CO, не зависит от соотношения компонентов, то и молярная масса смеси также не зависит от объёмных долей газов. Это возможно только тогда, когда молярные массы газов **Д** и **Е** одинаковы, т. е. составляют 28 г/моль. Простым газообразным веществом **Д**, имеющим такую молярную массу, является азот, т. е. **Д** – N<sub>2</sub>.

Таким образом, при реакции C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> с газом **В** образуется газ **С**, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, тогда однозначно можно установить, что именно **В** – N<sub>2</sub>O, а **С** – CO<sub>2</sub>.

Наконец, добавление газа **F** к любой смеси  $N_2$  и  $CO$  также не приводит к изменению плотности и, следовательно, молярной массы смеси. Такое возможно только тогда, когда и **F** имеет ту же молярную массу, что и **D**, и **E**, т. е. 28 г/моль. Так как вещество **F** образуется при крекинге (термическом разложении) пропана  $C_3H_8$ , то оно может содержать только углерод и водород. Подбором получаем, что **F** – этилен, имеющий формулу  $C_2H_4$ . Тогда простым «вычитанием» формулы этилена из пропана получаем  $CH_4$ , что соответствует формуле метана. Подтвердить это можно расчётом плотности смеси продуктов крекинга пропана:

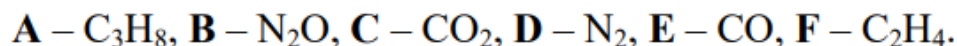


$$M_{см} = M(C_2H_4) \cdot \varphi(C_2H_4) + M(CH_4) \cdot \varphi(CH_4)$$

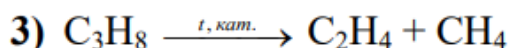
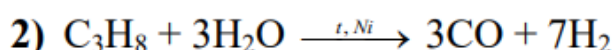
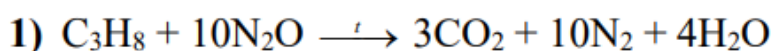
$$M_{см} = 28 \cdot 0.5 + 16 \cdot 0.5 = 22 \text{ (г / моль)}$$

$$\rho_{см} = \frac{PM}{RT} = \frac{100 \text{ кПа} \cdot 22 \text{ г / моль}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0.888 \text{ (г / л)}$$

Таким образом, искомые вещества:



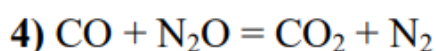
## 2. Уравнения реакций:



3. Для того, чтобы плотность смеси продуктов реакции была равна плотности смеси реагирующих веществ, нужно подобрать такую пару веществ, которая при реакции даёт продукты с той же суммой коэффициентов, что и до реакции. Действительно, если в реакции количество газообразных веществ не меняется, то, согласно закону сохранения массы, молярная масса смеси продуктов также не поменяется.

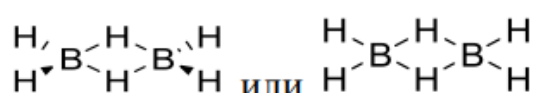


Найденные ранее вещества имеют молярную массу либо 28 г/моль ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), либо 44 г/моль ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Значит в самом простом варианте 1 моль  $\text{CO}$  реагирует с 1 моль газа с молярной массой 44 г/моль и образуется по 1 моль газов с теми же молярными массами. Из подходящих вариантов только реакция угарного газа с оксидом азота (I):

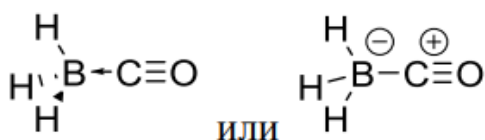


4. Газы **D**, **E** и **F** имеют молярную массу 28 г/моль, значит молярная масса **G** находится в пределах от  $28(1-0.02)=27.44$  до  $28(1+0.02)=28.56$  г/моль. Из элементов с нецелой атомной массой до верхнего значения 28.56 г/моль можно выделить  $\text{Li}$  (6.94),  $\text{B}$  (10.81),  $\text{Ne}$  (20.18),  $\text{Mg}$  (24.31). Газообразные соединения образуются преимущественно неметаллами, а неон не образует стабильных соединений, поэтому скорее всего **G** содержит бор. Близкую к 28 г/моль молярную массу имеет диборан ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), который действительно является бесцветным ядовитым газом, самовоспламеняется на воздухе и, как и другие соединения бора, горит зелёным пламенем.

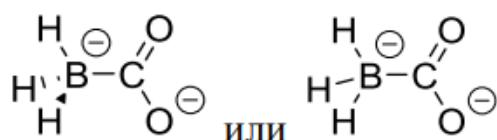
Диборан – димер электронно-ненасыщенной частицы  $\text{BH}_3$ . В своей структуре он содержит двухэлектронные трёхцентровые связи  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ . Структура диборана **G**:



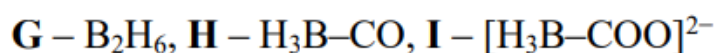
$\text{BH}_3$  имеет свободную орбиталь на атоме бора и потому проявляет свойства кислоты Льюиса, являясь акцептором электронной пары. В связи с этим она способна образовывать аддукты (комплексы) с основаниями Льюиса, т.е. донорами электронных пар. Среди них и газ **E** –  $\text{CO}$ , на атоме углерода которого находится частичный отрицательный заряд и имеется неподелённая электронная пара. С бораном он образует карбонилборан **H**, имеющий следующее строение:



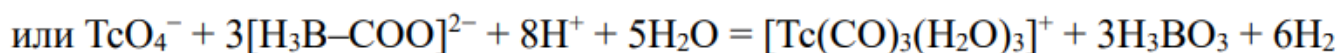
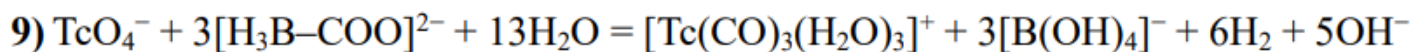
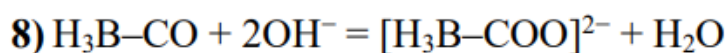
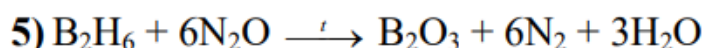
Карбонилборан растворяется в щелочах с образованием аниона **I**. Можно предположить, что это происходит вследствие атаки гидроксид-иона по карбонильному атому углерода, либо использовать данные о массовой доле. Так, если массовая доля кислорода составляет 55.32 %, то молярная масса аниона равна  $\frac{16.00 \cdot a}{0.5532} = 28.92 \cdot a$  (г / моль), где  $a$  – число атомов кислорода в **I**. Зная структуру **H**, получаем, что при  $a = 2$  молярная масса аниона равна 57.84 г/моль, что соответствует аниону  $[\text{H}_3\text{B}-\text{COO}]^{2-}$ , имеющему структуру:



Таким образом, искомые вещества (структурные формулы выше):



### 5. Уравнения реакций:



### Зашифрованные соединения:

A	B	C	D	E	F
$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_4$

G	H	I
или $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{B}-\text{C} \equiv \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{B}^{\ominus}-\text{C}^{\oplus} \equiv \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{B}^{\ominus}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^{\ominus} \end{array} \\   \\ \text{H} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{B}^{\ominus}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^{\ominus} \end{array} \\   \\ \text{H} \end{array}$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Формулы веществ <b>A – F</b> по 1.5 балла	<b>9 баллов</b>
<b>2.</b>	Уравнения <i>реакций 1 – 3</i> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>3.</b>	Уравнение <i>реакции 4</i> <i>без обоснования – 0 баллов</i>	<b>1 балл</b>
<b>4.</b>	Структурные формулы веществ <b>G – I</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>5.</b>	Уравнения <i>реакций 5 – 8</i> по 0.75 балла Уравнение <i>реакции 9</i> – 1 балл	<b>4 балла</b>
	<b>ИТОГО: 20 баллов</b>	