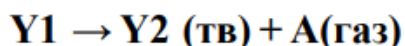
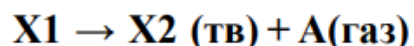


Задача 9-3

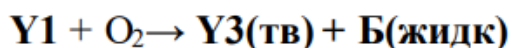
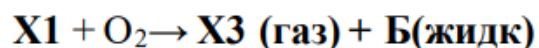
«Между молотом и наковальней»

Газообразные при н.у. вещества **X1** и **Y1** участвуют в химических превращениях (схемы 1-4):

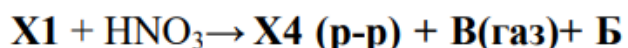
1) Нагревание без доступа воздуха:



2) Сгорание в кислороде:



3) Поглощение концентрированной азотной кислотой:



Если для этих реакций взять одинаковые массы **X1** и **Y1**, а затем оттитровать полученные растворы гидроксидом кальция то из раствора **X4** образуется осадок **X5**, а из раствора **Y4** осадок **Y5**, массы осадков одинаковы. Небольшая разница в массах (6.62% от большей массы) возникает, если полученные осадки прокалить до температуры выше 250 °С (прекращение выделения воды), с образованием средних солей **X6** и **Y6**.

4) Механическое сжатие веществ под давлением, вплоть до $p = 2$ млн. атмосфер:



В условиях синтеза **X7** имеет кубическую ячейку с «лёгкими» атомами в серединах всех граней и рёбер, и «тяжёлыми» атомами в центре и вершинах куба. Плотность паров жидкости **Y7** равна 9.05 г/л (175К и давлении 101.3кПа). Вещество **X7**, впервые полученное в 2015 году, обладает уникальной электропроводностью, что стимулировало изучение его аналогов при высоких давлениях. Благоприятная стехиометрия **Y1** заставила проверить и его проводимость при высоком давлении в 2019 году.

Вещества **X1-X7** содержат один общий элемент, вещества **Y1-Y7** – другой. Газообразная смесь равных масс **X1** и **Y1** имеет плотность 1.52 г/л при н.у.

Вопросы:

1. Определите молекулярные формулы 14 неизвестных веществ: **X1 – X7** и **Y1 – Y7**, ответ обоснуйте.
2. Из какого материала изготовлена «наковальня» для сжатия образцов в схеме 4?

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

1. Вещества **X1** и **Y1** газообразные, а продукты их окисления азотной кислотой являются кислородсодержащими кислотами, поскольку титруются щёлочью. Можно предположить, что элементы, входящие в состав **X1** и **Y1** являются неметаллами. Судя по схеме 3, жидким продуктом реакции с азотной кислотой является вода **Б** = H_2O , а газообразным **В** = NO_2 . Следовательно **X1** и **Y1** содержит водород, поскольку одним из продуктов их сжигания является вода. Речь идёт о водородных соединениях неметаллов (значит **А** = H_2), зашифрованных в качестве **X1** и **Y1**. Оценим интервал молярных масс для **X1** и **Y1** из плотности смеси: $M_{\text{смеси}} = \rho \cdot 22.4 \approx 34$ г/моль, это значит, что по крайней мере один из элементов имеет атомную массу менее 34 и образует газообразное при н.у. водородное соединение. Такими неметаллами являются: В, С, N, F, Si, Р, S. Азот и фтор не дают твердого остатка при нагревании водородных соединений. Различные продукты окисления (как по агрегатному состоянию, так и по составу) азотной кислотой и сжигания на воздухе среди оставшихся элементов даёт только сера, а продукт окисления азотной кислотой, способный титроваться щёлочью среди оставшихся элементов приведенного ряда даёт лишь фосфор. Вспомним что H_2S и PH_3 имеют одинаковые молярные массы (34 г/моль) и расшифруем остальные вещества. **X1** = H_2S и **Y1** = PH_3 , продукты их разложения **X2** = S или S_8 , **Y2** = Р или P_4 . При сжигании сероводорода на воздухе образуется **X3** = SO_2 , а в случае фосфина **Y3** = HPO_3 , при окислении сероводорода азотной кислотой образуется **X4** = H_2SO_4 , а при окислении фосфина **Y4** = H_3PO_4 . Осадки с одинаковыми молярными массами, полученные в схеме 3 это гипс **X5** = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и преципитат **Y5** = $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По условию осадок отличается от продукта его прокаливанию, поэтому в случае соединения серы речь идёт именно о кристаллогидрате, а не о безводной соли. Соответствующие средние соли имеют состав: **X6** = CaSO_4 и **Y6** = $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Разница в молярных массах в расчёте на один атом кальция или фосфора составляет ~ 9 г/моль, что соответствует 6.6% от молярной массы CaSO_4 .

Определим количество атомов каждого типа, приходящееся на

элементарную ячейку **X7**. Позиции в серединах рёбер имеют кратность $\frac{1}{4}$, в центрах граней $\frac{1}{2}$, всего рёбер у куба 12, а граней 6, значит число «лёгких» атомов $n = 12 \cdot \frac{1}{4} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 6$ шт. Позиции, целиком расположенные внутри ячейки имеют кратность 1, их в данной структуре 1 (в центре), а расположенные в вершинах позиции имеют кратность $\frac{1}{8}$, их в данной ячейке 8, значит «тяжёлых» атомов $m = 1 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$ шт. $m : n = 2 : 6 = 1 : 3$. Т.е. состав вещества **X7** это H_3S . **X7** сохраняет сверхпроводящие свойства вплоть до 203 К под давлением около 1.5 млн. атмосфер, научный прорыв 2015 года привел к тому что буквально за 2020-2021 годы появилось несколько сообщений о достижении сверхпроводимости при комнатной температуре для различных гидридов и исследовании свойств металлического водорода при сверхвысоком давлении.

Найдём молярную массу **Y7** из плотности: $M(\text{Y7}) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{9.05 \cdot 8.314 \cdot 175}{101.3} = 130 \text{ г/моль}$. Для формулы P_xH_y молярная масса равна $31x + y = 130$, откуда $x = 4$, $y = 6$, т.е. **Y7** = P_4H_6 . Интересной особенностью **Y7** является равновесие между линейной и разветвлённой формами.

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
H_2S	S или S_8	SO_2	H_2SO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	H_3S
Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
PH_3	P или P_4	HPO_3	H_3PO_4	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_4H_6

2. Наковальни для синтеза при сверхвысоком давлении изготавливают из алмаза.

Система оценивания:

1	Вещества X1-X7 и Y1-Y7 по 1 баллу	14 баллов
2	Указан алмаз в качестве материала наковальни	1 балл
	ИТОГО	15 баллов