

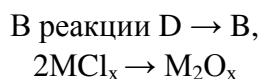
**Критерии оценивания заданий теоретического тура
II (Заключительного) этапа олимпиады 2018/19 уч. года**

Задания 9 класса

Представлен один из возможных вариантов решения заданий

Задача №9-1

Вещества **B** и **D** содержат в своем составе элемент **M**, образующий простое вещество **C**, тогда **B** – M_2O_x , а **D** – MCl_x .



Составим уравнение:

$$\begin{aligned} n(MCl_x) &= 2n(M_2O_x); \\ m(MCl_x)/M(MCl_x) &= 2m(M_2O_x)/M(M_2O_x); \\ 1,85 \cdot 1,879/(2M+16x) &= 2 \cdot 1,7/(M+35,5x); \end{aligned}$$

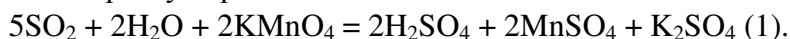
$M=18,321x$, при $x=1$, $M=18$ г/моль,

$x=2$, $M=37$ г/моль,

$x=3$, $M=55$ г/моль,

$x=4$, $M=73$ г/моль – Ge (Экасилиций)

Газ, который изменяет окраску перманганата калия – SO_2 :



Тогда в составе аргиродита присутствуют Ag, Ge и S: $Ag_xGe_yS_z$

$\omega(Ag)=76,53\%$, тогда

$x=1$, $M=141$ г/моль, $M(\text{без Ag})=33$ г/моль,

$x=2$, $M=282$ г/моль, $M(\text{без Ag})=66$ г/моль,

$x=3$, $M=423$ г/моль, $M(\text{без Ag})=99$ г/моль, $M(\text{без Ge})=26$ г/моль,

$x=4$, $M=564,5$ г/моль, $M(\text{без Ag})=132$ г/моль, $M(\text{без Ge})=59$ г/моль,

$x=5$, $M=706$ г/моль, $M(\text{без Ag})=165$ г/моль, $M(\text{без Ge})=92$ г/моль,

$x=6$, $M=847$ г/моль, $M(\text{без Ag})=198$ г/моль, $M(\text{без Ge})=125$ г/моль,

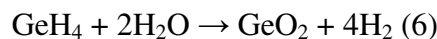
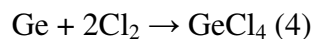
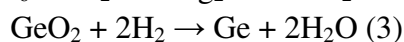
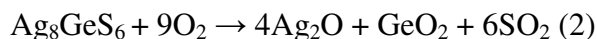
$x=7$, $M=988$ г/моль, $M(\text{без Ag})=231$ г/моль, $M(\text{без Ge})=158$ г/моль,

$x=8$, $M=1129$ г/моль, $M(\text{без Ag})=265$ г/моль, $M(\text{без Ge})=192$ г/моль,

$x=9$, $M=1270$ г/моль, $M(\text{без Ag})=297$ г/моль, $M(\text{без Ge})=224$ г/моль,

Методом подбора найдется единственный вариант: Ag_8GeS_6

Уравнения реакций:

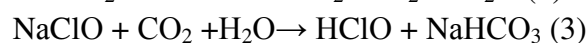


Разбалловка

Написание реакций (1) – (7)	7x1 б. = 7 б.
Название металла С	1 б.
Определение формулы аргиродита (с расчетом)	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-2

«Лабарркова вода» – насыщенный хлором раствор гидроксида натрия, содержит гипохлорит натрия и хлорид натрия:



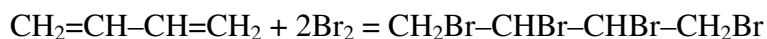
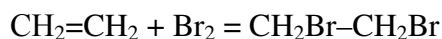
«Жавелевая вода» – является аналогом «лабаррковой воды»:



Фагеденическая вода»:



Примерами использования бромной воды для качественного определения органических веществ могут служить реакции обесцвечивания бромной воды при взаимодействии с алкенами, алкинами, алкадиенами, альдегидами, муравьиной кислотой, фенолом, анилином и пр.:



Тяжелая вода (оксид дейтерия, D_2O), вода, в которой атомы водорода замещены дейтерием. Тяжелая вода используется как замедлитель в некоторых атомных реакторах.

Выведем формулу соли, используемой для получения «свинцовой воды».

73,14 мас. % свинца, 8,47 мас. % углерода и 16,96 мас. % кислорода

$$\begin{aligned} \text{Pb}:\text{C}:\text{O}:\text{H} &= 73,14 / 207,2 : 8,47 / 12 : 16,96 / 16 : 1,43 / 1 = 0,35 : 0,70 : 1,06 : 1,43 = \\ &= 1 : 2 : 3 : 4 \end{aligned}$$

Следовательно, простейшая брутто-формула $\text{PbC}_2\text{O}_3\text{H}_4$, что соответствует ацетату гидроксосвинца $\text{Pb}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$.

При применении «свинцовой воды» следует помнить, что все соединения свинца токсичны, и применять свинцовую примочку не следует, если на коже образовались ссадины и порезы.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (6)	6x1 б. = 6 б.
Примеры использования бромной воды	1 б.
За ответ о тяжелой воде	1 б.
Определение формулы соли свинца (с расчетом)	1,5 б.
За указание на токсичность свинца	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-3

Исходя из рисунка формула сульфида – $\text{Э}_2\text{S}_7$.

0,5 б.

Приняв, что плотность равна отношению массы молекулы в элементарной ячейке (m) к объему элементарной ячейки ($V_{\text{эя}}$) получим:

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{эя}}}$$

Массу атомов в одной элементарной ячейке найдем как произведение количества формульных единиц (Z) на массу одной формульной единицы, определив ее как отношение молярной массы металла (M) к числу Авогадро (то есть отношению массы 1 моля металла к числу атомов металла в 1 моле):

$$m = Z \frac{M}{N_A}$$

Тогда,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V_{\text{эя}}} \left[\frac{g / \text{моль}}{1 / \text{моль} \cdot \text{см}^3} = \frac{g}{\text{см}^3} \right]$$

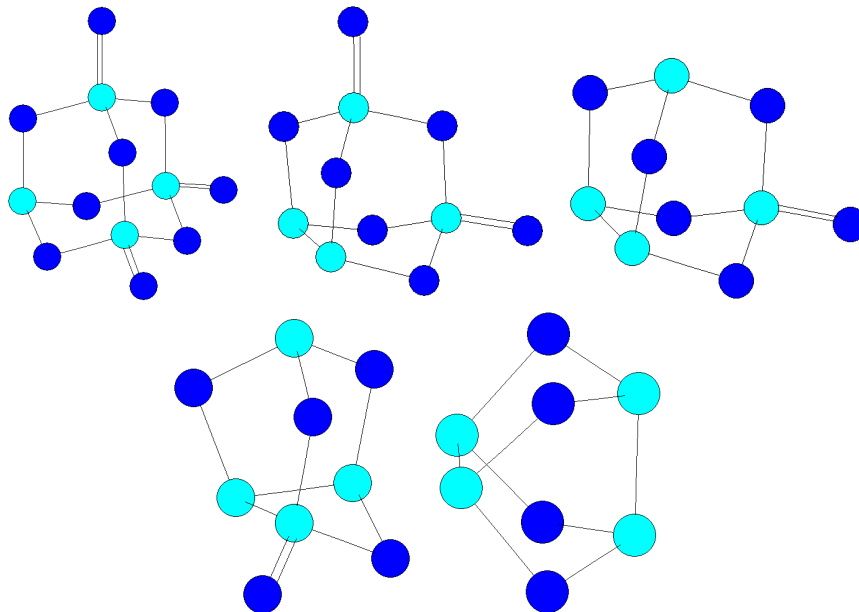
Откуда,

$$M = \frac{\rho N_A V_{\text{эя}}}{Z} = \frac{2,1456 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 886,62 \cdot 10^{-24}}{4} = 286,3 \text{ г/моль}$$

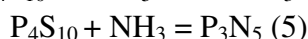
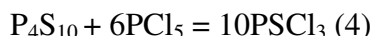
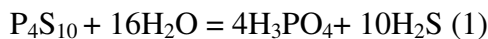
Определение X с расчетом

2 б.

(Определение X без расчета – 0,5 б.)



Каждая формула по 1 баллу, итого 5 б.



Каждое уравнение по 0,5 б, итого – 2,5 балла

ИТОГО 10 б.

Задача №9-4

1. В состав вещества А входит калий (окрашивание пламени в фиолетовый цвет), кислород (выделение газа, поддерживающего горение) и 29% хлора. $M(A) = 35,5/0,29 = 122,5$ г/моль – соответствует формуле $KClO_3$ (хлорат калия или Бертолетова соль). Также можно проверить это по объему кислорода: $n(O_2) = 0,672/22,4 = 0,03$ моль, $m(O_2) = 0,03 \times 32 = 0,96$. $\omega(O) = 0,96/2,45 = 39,18\%$, что также соответствует формуле $KClO_3$.

Из предыдущих рассуждений видно, что хлорат калия разложился полностью до хлорида калия (вещество В), который при реакции с конц серной кислоты образуется хлороводород – газ Г; вторым продуктом данной реакции является гидросульфат калия, разлагающийся при нагревании. При электролизе хлорида калия на аноде выделяется хлор – газ Д. Простое вещество Е – сера.

Итак, **А = $KClO_3$, В = O_2 , В = KCl , Г = HCl , Д = Cl_2 , Е = S .**

2. Уравнения реакций:

Реакция 1: $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ (термическое разложение)

Реакция 2: $KCl + H_2SO_4(\text{конц.}) = KHSO_4 + HCl$

Реакция 3: $2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$ (термическое разложение)

Реакция 4: $2KCl + 2H_2O = H_2 + 2KOH + Cl_2$ (электролиз)

Реакция 5: $S + 6HNO_3(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

Реакция 6: $2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$

3. По условию в реакцию вступило 2,45 г хлората калия

$n(KClO_3) = 2,45/122,5 = 0,02$ моль

Согласно уравнению реакции $2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$

В нее вступит 0,03 моль серы, $m(S) = 0,03 \cdot 32 = 0,96$ г

При этом образуется 0,03 моль SO_2 , его объем по уравнению Менделеева-Клапейрона

$V(SO_2) = nRT/p = 0,03 \cdot 8,31 \cdot 473/101,325 = 1,16$ л

Разбалловка

Определение вещества А (без расчета – 0,5 б.)	1 б.
Определение веществ Б–Е	5x0,5 б. = 2,5 б.
Написание реакций (1) – (6)	6x1 б. = 6 б.
	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-5

Источником энергии или восстановителем в твердом ракетном топливе являются порошки металлов или углерода. В термодинамике тепловой эффект (энтальпия) экзотермического процесса, в том числе и реакции горения, считается отрицательным, так как энергия уходит из системы. Оцените представленные в таблице значения стандартной энтальпии образования оксидов, и, на основании расчетов, постройте ряд простых веществ по убыванию их эффективности как горючего.

Приведите соображения по поводу того, какой восстановитель является наиболее вероятным компонентом твердотопливных составов.

Другим компонентом твердого ракетного топлива является окислитель. В этом качестве предложено использовать перхлораты аммония, лития и калия, нитраты аммония и калия или динитрамид аммония $NH_4N(NO_2)_2$.

Оксид	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль
CO_2	-393
Li_2O	-599
BeO	-607
MgO	-601
Fe_2O_3	-824
Al_2O_3	-1675
Ti_2O_3	-1521
Nb_2O_5	-1897

Выберите из перечисленных солей наиболее эффективный окислитель, полагая, что эффективность тем выше, чем большая масса сгорающего восстановителя и большее количество продуктов горения приходится на единицу массы этого окислителя. Все продукты, включая соли и оксиды металлов, считать газообразными. Для подтверждения своего выбора представьте уравнения реакций окисления углерода предложенными солями и расчеты, основанные на этих уравнениях. При создании ракетного топлива наиболее эффективным будет тот восстановитель, который может обеспечить выделение наибольшего количества энергии (наименьшую энтальпию) при сгорании единицы массы. Таким образом, энтальпию образования оксида следует отнести к произведению индекса элемента в формуле оксида и его молярной массы

$\Delta H^\circ_{f,298}/M(C) = -393/12 = -32,75$ кДж/г; **(0,4 балла)**

$\Delta H^\circ_{f,298}/2M(Li) = -599/2 \cdot 6,94 = -43,16$ кДж/г; **(0,4 балла)**

$\Delta H^\circ_{f,298}/M(Be) = -607/9 = -67,44$ кДж/г; **(0,4 балла)**

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}/M(\text{Mg}) = -601/24 = -25,04 \text{ кДж/г; (0,4 балла)}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}/2M(\text{Fe}) = -824/2 \cdot 55,85 = -7,38 \text{ кДж/г; (0,4 балла)}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}/2M(\text{Al}) = -1675/2 \cdot 27 = -31,02 \text{ кДж/г; (0,4 балла)}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}/2M(\text{Ti}) = -1521/2 \cdot 47,87 = -15,89 \text{ кДж/г; (0,4 балла)}$$

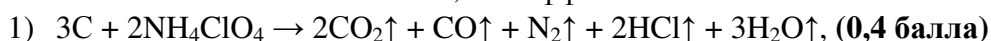
$$\Delta H_{f,298}^{\circ}/2M(\text{Nb}) = -1897/2 \cdot 92,9 = -10,21 \text{ кДж/г. (0,4 балла)}$$

Расчеты позволяют построить ряд восстановителей по убыванию энергетической эффективности:



В полученном ряду наиболее эффективными являются бериллий и литий, а доступными углерод, алюминий и железо. Однако, бериллий с литием редки в природе, дороги в производстве и довольно активны. Железо является самым дешёвым из производимых металлов, но не обеспечивает нужной эффективности при сгорании. Остаются **углерод (0,4 балла)** и **алюминий (0,4 балла)**, обеспечивающие достаточную топливную эффективность, доступность, как широко производимые материалы, и устойчивость при длительном хранении.

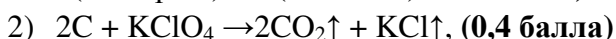
Уравнения реакций взаимодействия углерода с предлагаемыми солями позволяют рассчитать массу восстановителя и количество продуктов реакции на единицу массы окислителя. Чем больше эти значения, тем эффективнее окислитель.



$M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 117,5 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции 2 моль окислителя расходуется на 3 моль восстановителя, при этом образуется 9 моль газообразных продуктов. Приведём соответствующие расчеты на единицу массы окислителя:

$$3M(\text{C})/2M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 36/235 = \mathbf{0,153} \text{ Г}_{\text{восст.}}/\text{Г}_{\text{окисл.}}; \text{ (0,2 балла)}$$

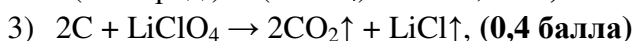
$$n(\text{газ. прод.})/2M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 9/235 = \mathbf{0,0383} \text{ моль/г. (0,2 балла)}$$



$M(\text{KClO}_4) = 138,5 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции 1 моль окислителя расходуется на 2 моль восстановителя, при этом образуется 3 моль газообразных продуктов. На единицу массы окислителя:

$$2M(\text{C})/M(\text{KClO}_4) = 24/138,5 = \mathbf{0,173} \text{ Г}_{\text{восст.}}/\text{Г}_{\text{окисл.}}; \text{ (0,2 балла)}$$

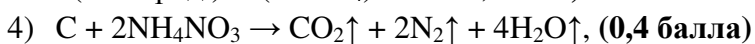
$$n(\text{газ. прод.})/M(\text{KClO}_4) = 3/138,5 = \mathbf{0,0217} \text{ моль/г. (0,2 балла)}$$



$M(\text{LiClO}_4) = 106,44 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции 1 моль окислителя расходуется на 2 моль восстановителя, при этом образуется 3 моль газообразных продуктов. На единицу массы окислителя:

$$2M(\text{C})/M(\text{LiClO}_4) = 24/106,44 = \mathbf{0,225} \text{ Г}_{\text{восст.}}/\text{Г}_{\text{окисл.}}; \text{ (0,2 балла)}$$

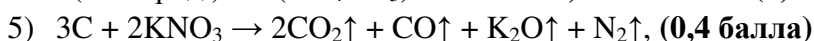
$$n(\text{газ. прод.})/M(\text{LiClO}_4) = 3/106,44 = \mathbf{0,0282} \text{ моль/г. (0,2 балла)}$$



$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции 2 моль окислителя расходуется на 1 моль восстановителя, при этом образуется 7 моль газообразных продуктов. На единицу массы окислителя:

$$M(\text{C})/2M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 12/160 = \mathbf{0,075} \text{ Г}_{\text{восст.}}/\text{Г}_{\text{окисл.}}; \text{ (0,2 балла)}$$

$$n(\text{газ. прод.})/2M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 7/160 = \mathbf{0,0438} \text{ моль/г. (0,2 балла)}$$



$M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции 2 моль окислителя расходуется на 3 моль восстановителя, при этом образуется 5 моль газообразных продуктов. На единицу массы окислителя:

$$3M(\text{C})/2M(\text{KNO}_3) = 36/202 = \mathbf{0,178} \text{ Г}_{\text{восст.}}/\text{Г}_{\text{окисл.}}; \text{ (0,2 балла)}$$

- $n(\text{газ. прод.})/2M(\text{KNO}_3) = 5/202 = \mathbf{0,0248}$ моль/г. (**0,2 балла**)
- 6) $\text{C} + \text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$, (**0,4 балла**)
 $M(\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2) = 124$ г/моль, $M(\text{C}) = 12$ г/моль. По уравнению реакции 1 моль окислителя расходуется на 1 моль восстановителя, при этом образуется 5 моль газообразных продуктов. На единицу массы окислителя:
 $M(\text{C})/M(\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2) = 12/124 = \mathbf{0,097}$ $\Gamma_{\text{восст.}}/\Gamma_{\text{окисл.}}$; (**0,2 балла**)
 $n(\text{газ. прод.})/M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 5/124 = \mathbf{0,0403}$ моль/г. (**0,2 балла**)

Таблица. Данные о массе углерода и количестве продуктов горения на единицу массы окислителя

Окислитель	$m(\text{C})/m(\text{окислителя}),$ $\Gamma_{\text{восст.}}/\Gamma_{\text{окисл.}}$	$n(\text{газ. прод.})/m(\text{окисл.})$ моль/г
NH_4ClO_4	0,153	0,0383
KClO_4	0,173	0,0217
LiClO_4	0,225	0,0282
NH_4NO_3	0,075	0,0438
KNO_3	0,178	0,0248
$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$	0,097	0,0403

Полученные по уравнениям реакций данные, позволяют выделить два эффективных окислителя: по массе сжигаемого углерода – перхлорат лития (LiClO_4) (**0,4 балла**), по количеству продуктов горения – нитрат аммония (NH_4NO_3) (**0,4 балла**).

ИТОГО: 10 баллов