

2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

2.2.1. Задания 9 класса

Задача №9-1

1. Наиболее вероятно, что оксид ZO содержит 20% кислорода и 80% Z. Молярная масса оксида ZO: $M(ZO) = A_r(O) / \omega(O) = 16 / 0.2 = 80$ г/моль, тогда

$$M(Z) = 80 - 16 = 64 \text{ г/моль} - \text{это медь Cu}$$

Представим оксид Y как $\text{Э}_2\text{O}_n$, где n – валентность элемента Э. Выразим атомную массу Э через n:

$$M_r(\text{Э}_2\text{O}_n) = A_r(O) \cdot n / \omega(O) = 16n / 0.4396 = 36.4n$$

$$A_r(\text{Э}) = (36.4n - 16n) / 2 = 10.2n$$

Перебором n от 1 до 8 получаем единственный разумный ответ при n = 5:

$$A_r(\text{Э}) = 10.2n = 51 \text{ г/моль} - \text{ванадий, тогда формула оксида } \text{V}_2\text{O}_5.$$

Формулу минерала X можно представить как $\text{Cu}_n\text{Fe}_m\text{S}_k$

При обжиге минерала на воздухе вся сера переходит в сернистый газ, то есть $n(\text{S}) = n(\text{SO}_2) = V / V_M = 0.448 / 22.4 = 0.02$ моль,

$$m(\text{S}) = M(\text{S}) \times n(\text{S}) = 32 \times 0.02 = 0.64 \text{ г}$$

Тогда массовая доля серы в составе минерала

$$\omega(\text{S}) = m(\text{S}) / m(\text{минерала}) = 0.64 / 1.84 = 0.3478 \text{ или } \mathbf{34.78\%}$$

Массовая доля меди в составе минерала также равна 34.78%

$$\omega(\text{Fe}) = 100 - 34.78 \times 2 = 30.44\%, \text{ тогда}$$

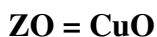
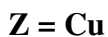
$n : m : k = (34.78 / 64) : (30.44 / 56) : (34.78 / 32) = 0.543 : 0.543 : 1.086 = 1 : 1 : 2$, то есть простейшая формула минерала – CuFeS_2

Данная формула также подтверждается составом твердого остатка после обжига:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m(\text{CuO}) = 0.8 \text{ г}$$

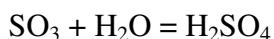
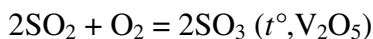
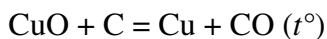
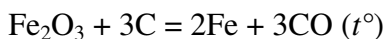
Итак, формулы искомым веществ:





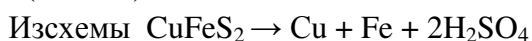
Минерал **X** называется **халькопирит**

2. Уравнения реакций:



3. Исходное количество минерала:

$$n(CuFeS_2) = m / M = 1000000 / 184 = 5434.78 \text{ моль}$$



получаем, что $n(Cu)_{\text{теор}} = n(Fe)_{\text{теор}} = n(CuFeS_2) = 5434.78 \text{ моль}$

$$n(Cu)_{\text{практ}} = n(Fe)_{\text{практ}} = n(CuFeS_2) \times \eta = 5434.78 \times 0.8 = 4347.83 \text{ моль}$$

$$m(Cu)_{\text{практ}} = n(Cu) \times M(Cu) = 4347 \times 64 = 278261 \text{ г} = \mathbf{278.26 \text{ кг}}$$

$$m(Fe)_{\text{практ}} = n(Fe) \times M(Fe) = 4347 \times 56 = 243478 \text{ г} = \mathbf{243.49 \text{ кг}}$$

$$n(H_2SO_4)_{\text{практ}} = 2n(CuFeS_2) \times \eta = 2 \times 5434.78 \times 0.8 = 8695.6 \text{ моль}$$

$$m(\mathbf{96\% H_2SO_4})_{\text{практ}} = n(H_2SO_4) \times M(H_2SO_4) / \omega(H_2SO_4) =$$

$$= 8695.6 \times 98 / 0.96 = 887681 \text{ г} = \mathbf{887.68 \text{ кг}}$$

Разбалловка

Расчет массовой доли серы	0.5 б.
Формулы веществ X, Y, Z, ZO	1×4 = 4б.
Название минерала X	0.5б.
Уравнения реакций	0.5×5 = 2.5 б.
Расчет массы железа,	0.5 б.
Расчет масс металла Z и 96% серной кислоты	1×2 = 2 б.
ИТОГО	10 баллов

Задача №9-2

1. Из кристаллической решетки видно, что сингония орторомбическая при этом из 12 атомов металла принадлежит элементарной ячейки 8 атомов, 4 в объеме и 4 из 8 атомов расположенных на двух гранях, итого 8 атомов.

Определим молекулярную массу по уравнению $\rho = \frac{A \cdot z}{a \cdot b \cdot c \cdot N_a}$, где ρ -плотность, A -

относительная атомная масса, z -количество атомов принадлежащих элементарной ячейке, a, b, c -геометрические параметры элементарной ячейки, N_a -число Авогадро.

$$A = \frac{\rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot N_a}{z} = \frac{5,91 \cdot 10^6 \cdot 4,519 \cdot 10^{-10} \cdot 7,658 \cdot 10^{-10} \cdot 4,526 \cdot 10^{-10} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8}$$

$A = 69,68$ что соответствует Галлию $A_{Ga} = 69,723$.

2. С кислотами окислителями алюминий не реагирует из-за окисления поверхности металла и образования плотной оксидной пленки, процесс называют пассивацией.

3. При прокаливании гидроксидов выделяется вода и образуется оксид. Массовая доля воды $\omega = 0,438 / 5 = 0,0876$, молекулярная масса $M = 18 / 0,0876 = 207,61 \text{ г/моль}$.

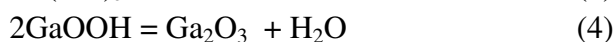
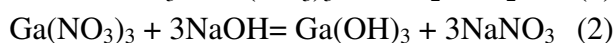
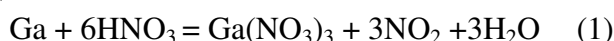
Исходя из уравнения $Me_x(OH)_y = Me_xO_{y-z} + zH_2O$ составим таблицу:

x \ y-z	1	2	3
1	189,61 (Os)	171,61	153,61
2	94,805	85,805 (Rb)	76,805 (Ga)

Только галлий из гидроксида при прокаливании дает оксид галлия III.

Метагидроксид галлия содержит 31,15 % кислорода, молекулярная масса на галлий и водород в зависимости от количества кислорода: 1O – 35,36, 2O – 70,72, 3O – 106,09 г/моль. Ближе всего к атомной массе галлия при 2 кислородах GaOOH метагидроксид галлия или метagalлиевая кислота HGaO₂.

4. Уравнения реакций:



Разбалловка

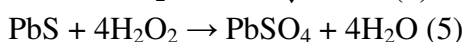
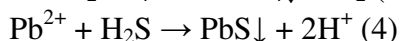
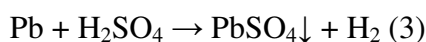
Определение металла и расчет по параметрам кристаллической решетки	2x1б. = 2 б.
Описание процесса пассивации алюминия	1 б.
Определение состава с расчетами	3 б.
Написание уравнений реакций (1) – (4)	4x1 = 4 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-3

1) Определим металлы в растворе

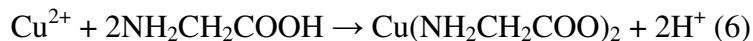
Раствор 1:

Очевидно, что по описанию это свинец

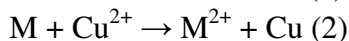
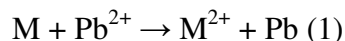


Раствор 2:

Из описания можно сделать вывод, что это медь



2)

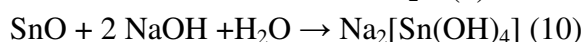
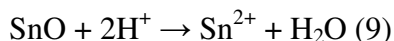


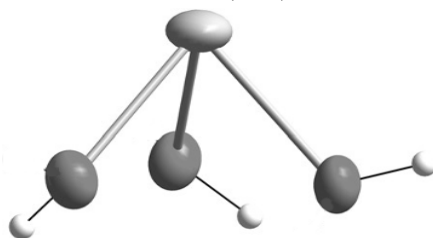
$$\frac{207n - \text{M}(\text{M})n}{X} = \frac{8,8}{100}$$

$$\frac{\text{M}(\text{M})n - 64n}{X} = \frac{5,5}{100}$$

Откуда M(M) = 119 г/моль, что соответствует Sn

3)



Ион $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ 

Геометрия – тетраэдр, пространственная форма треугольной пирамиды

Разбалловка

Написаны уравнения (1)-(8).	$8 \times 0,256 = 26.$
Написаны уравнения (9)-(10).	$2 \times 16 = 26.$
Определен металл пластинки.	46.
Определена геометрия иона.	26.
ИТОГО	106.

Задача №9-4

Гидролиз тионилхлорида протекает по уравнению:



Пропускание смеси $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 приводит к образованию осадка BaSO_4 за счет окисления образующегося сульфита бария.



Осадок **Б** – сульфат бария BaSO_4 , что подтверждается данными по массовой доле кислорода в этом соединении.

В ходе анализа образца на содержание воды образовалось $\frac{14,47}{233,4} = 0,0620$ моль BaSO_4 .

Из стехиометрии реакций следует, что в исходной навеске содержалось также 0,0620 моль воды или $0,0620 \cdot 18,02 = 1,117$ г H_2O . Массовая доля воды в образце равна $\frac{1,117}{2,377} = 0,4700$ или 47,00%.

Образование осадка сульфата бария свидетельствует о том, что в состав соли входил анион, содержащий серу. Это могли быть сульфид-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-анион и другие, поскольку в системе присутствовал окислитель – пероксид водорода.

Образовалось $\frac{2,334}{233,4} = 0,0100$ моль сульфата бария, следовательно в исходной навеске соли содержалось 0,0100 моль серы в составе некоторого аниона.

Ранее было найдено содержание воды в образце – 1,117 г.

Тогда в составе навески содержится 1,260 г соли, значит её молярная масса равна $\frac{1,260}{0,010} \cdot x = 126 \cdot x$ г/моль, где x – число атомов серы в формульной единице.

При $x = 1$ получаем $M = 126$ г/моль, что соответствует сульфиту натрия, следовательно в исходной навеске содержался кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Массовая доля сульфита натрия в образце составляет 53,00%. Также должно выполняться соотношение: $0,530 = \frac{126}{126 + 18 \cdot n}$, откуда $n = 6,20$.

Таким образом, молекулярная формула соли $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 6,2 \text{H}_2\text{O}$.

Разбалловка

Написание уравнений (1), (2)	2x1 б. = 2 б.
Определение осадка Б	1 б.
Установление массовой доли воды в соединении А	2 б.
Установление формулы сульфита натрия	2,5 б.
Установление конечной формулы кристаллогидрата	2,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-5

Кирпичное окрашивание пламени – наличие в веществе катионов Ca^{2+} . Образование желтого осадка в присутствии молибдата аммония – наличие фосфат-ионов в веществе, значит вещество **А** – фосфат кальция.

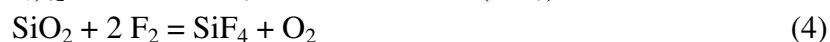
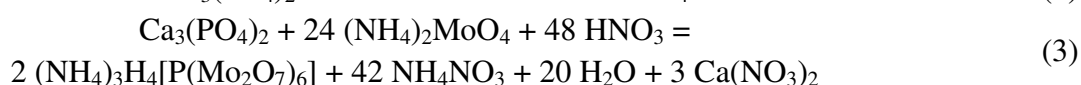
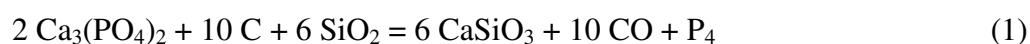
Стойкое вещество **Б** с высокой температурой плавления, которое подвержено действию фтора и плавиковой кислоты – диоксид кремния.

Вещество **В** – фосфор, поскольку при нагревании с восстановителем в виде кокса будет восстанавливаться фосфат-анион.

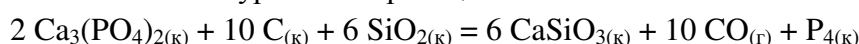
Вещество **Г** – монооксид углерода, дающий формиат натрия при нагреве с кристаллической щелочью.

Вещество **Е** – оксид кальция, вещество **Д** – силикат кальция.

Реакции:



1. Запишем уравнение реакции 1:



Рассчитаем ΔH реакции по закону Гесса:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298} \text{продуктов реакции} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298} \text{исходных веществ} = 10 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{CO}_{(\text{г})}) + 6 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{CaSiO}_{3(\text{к})}) - 6 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{SiO}_{2(\text{к})}) - 2 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{к})}) = -10 \cdot 110,50 - 6 \cdot 1579 + 2 \cdot 4119,10 + 6 \cdot 903,50 = 3080 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Рассчитаем ΔS реакции по закону Гесса:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298} \text{продуктов реакции} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298} \text{исходных веществ} = 10 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{CO}_{(\text{г})}) + 6 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{CaSiO}_{3(\text{к})}) + \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{P}_{4(\text{к})}) - 6 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{SiO}_{2(\text{к})}) - 2 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{к})}) - 10 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}}{}^{298}(\text{C}_{(\text{к})}) = 10 \cdot 197,54 + 6 \cdot 87,45 + 1 \cdot 41,09 - 6 \cdot 46,86 - 2 \cdot 236 - 10 \cdot 5,74 = 1730,63 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

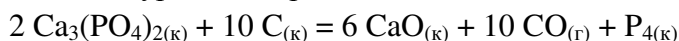
Точкой, после которой станет возможно самопроизвольное протекание процесса, является состояние, при котором $\Delta G = 0$. Рассчитаем его:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 3080000 - T \cdot 1730,63 = 0$$

$$T = \frac{3080000}{1730,63} = 1779,7 \text{ K}$$

Таким образом, при температуре выше 1779,7 К возможно самопроизвольное протекание реакции 1.

Запишем уравнение реакции 2:



Рассчитаем ΔH реакции по закону Гесса:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}^{298}} \text{продуктов реакции} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}^{298}} \text{исходных веществ} = 10 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{CO}(\text{г})) + 6 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{CaO}(\text{к})) - 2 \Delta H^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})) = -10 \cdot 110,50 - 6 \cdot 635,1 + 2 \cdot 4119,10 = 3322,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Рассчитаем ΔS реакции по закону Гесса:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}} \text{продуктов реакции} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}} \text{исходных веществ} = 10 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{CO}(\text{г})) + 6 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{CaO}(\text{к})) + \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{P}_4(\text{к})) - 2 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})) - 10 \Delta S^{\circ}_{\text{обр.}^{298}}(\text{C}(\text{к})) = 10 \cdot 197,54 + 6 \cdot 38,1 + 1 \cdot 41,09 - 2 \cdot 236 - 10 \cdot 5,74 = 1715,69 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Точкой, после которой станет возможно самопроизвольное протекание процесса, является состояние, при котором $\Delta G = 0$. Рассчитаем его:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 3322600 - T \cdot 1715,69 = 0$$

$$T = \frac{3322600}{1715,69} = 1936,6 \text{ К}$$

Таким образом, при температуре выше 1936,6 К возможно самопроизвольное протекание реакции 2.

2. Вероятно, экономически более выгодным способом является способ получения фосфора по реакции 1, поскольку он требует более низкой температуры, что способствует меньшим капитальным затратам при построении и проектировании установки. Более точное предположение построить трудно, поскольку мы обладаем недостаточной информацией о стоимости диоксида кремния и затратах на проведение процесса при более высокой температуре (разница в 157 К).

Разбалловка

Определение веществ А–Е и доломита	6x0,5 б. = 3 б.
Написание уравнений (1) – (7)	7x0,5 б. = 3,5 б.
Расчет ΔH и ΔS для реакций 1 и 2, расчет температуры, при которой становится возможным самопроизвольное протекание процесса	6x0,5 б. = 3 б.
Написание любого аргументированного решения в пользу реакции 1 или невозможности построить точное предположение.	0,5 б.
ИТОГО	10 б.