

9 класс

Задача 1. Амфотерный металл

1. Определить металл X можно исходя из его содержания в соединении A₃. Т.к. это соединение образуется из металла и кислорода, то можно сделать заключение, что это оксид (пероксиды из рассмотрения исключаем, т.к. амфотерные металлы, как правило, пероксидов при взаимодействии с кислородом не образуют). Тогда содержание кислорода в A₃ составляет 47,07 %. Исходя из этого, можно установить эквивалентную массу металла:

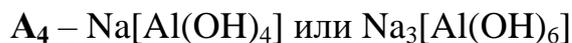
$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(X)}{52,93} = \frac{8}{47,07}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{8 \times 52,93}{47,07} = 9,00 \text{ г/моль}$$

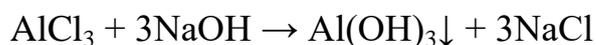
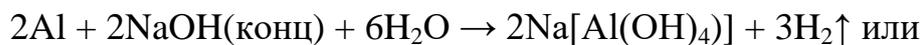
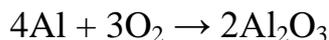
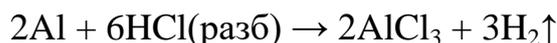
Перебирая разные валентности, получаем следующее:

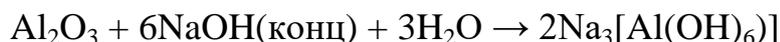
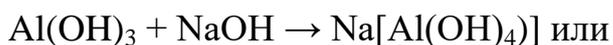
Валентность	Молярная масса	Элемент X
I	9 г/моль	Be, но не соответствует по валентности
II	18 г/моль	-
III	27 г/моль	Al, подходит
IV	36 г/моль	Почти Cl, но не является металлом
V	45 г/моль	Sc, но не подходит по валентности
VI	54 г/моль	-
VII	63 г/моль	Почти Cu, но не подходит по валентности
VIII	72 г/моль	Почти Ge, но не является металлом

Таким образом, металл X – алюминий, Al. Тогда формулы веществ A₁–A₅:



Уравнения реакций:

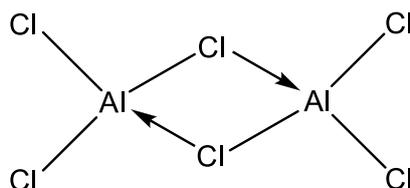




2. Алюминий находит широкое применение в авиации, автомобилестроении, станкостроении, приборостроении, доставке электроэнергии (провода) и т.д.

3. Безводный хлорид алюминия нельзя получить простым прокаливанием кристаллогидрата из-за усиливающегося при нагревании гидролиза, вследствие чего образуются оксосоли. Для получения безводной соли можно использовать прокалывание кристаллогидрата в атмосфере сухого хлороводорода или взаимодействием алюминия с хлором в отсутствии воды.

4. Атом алюминия в трихлориде имеет вакантную орбиталь и является кислотой Льюиса, а атомы хлора имеют неподеленные пары электронов и являются основаниями Льюиса. При таком кислотно-основном взаимодействии двух молекул и образуется димер:



5. Формула \mathbf{A}_6 (с учетом валентности алюминия и заряда аниона) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Брутто-формулу вещества \mathbf{A}_7 найдем исходя из массовых долей элементов:

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{\omega(\text{Al})}{A(\text{Al})} : \frac{\omega(\text{O})}{A(\text{O})} : \frac{\omega(\text{C})}{A(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A(\text{H})}$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{14,34}{26,98} : \frac{51,03}{16,00} : \frac{29,80}{12,01} : \frac{4,82}{1,01}$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 0,5315 : 3,189 : 2,481 : 4,772$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 1 : 6 : 4,67 : 9$$

$$n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{C}):n(\text{H}) = 3 : 18 : 14 : 27$$

Таким образом, брутто-формула вещества \mathbf{A}_7 $\text{Al}_3\text{O}_{18}\text{C}_{14}\text{H}_{27}$ или в требуемом виде $\text{Al}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})_7$.

Уравнение реакции образования вещества \mathbf{A}_7 :



Система оценивания:

1. Определение металла **X** с расчетом 2 балла (если нет подтверждения расчетом, то 0,5 балла), формулы веществ **A**₁–**A**₅ по 0,5 балла, уравнения реакций по 1 баллу (если коэффициенты выставлены не верно – по 0,5 балла за уравнение) – **13,5 баллов**.

2. Три области применения металла **X** по 0,5 балла (засчитываются любые разные области применения, но не более трех) – **1,5 балла**.

3. Объяснение 1 балл, два способа получения безводной соли **A**₁ по 1 баллу – **3 балла**.

4. Объяснение димеризации 1 балл, структурная формула 1 балл – **2 балла**.

5. Формулы веществ **A**₆ и **A**₇ (для последнего две формулы: брутто-формула и формула в требуемом виде) по 0,5 балла, расчет брутто-формулы **A**₇ 2 балла, уравнение реакции образования вещества **A**₇ 1,5 балла – **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Простая неорганическая цепочка

1. Металл **X** должен быть расположен в 6 периоде, так как внешние электроны – $6s^2$. Всего в его атоме $6 + 2 = 8$ внешних электронов, значит, он является 8 по счету в 6 периоде элементом – это **самарий**.

2. В веществах 1, 2, 4, 5, 6 **X** имеет на три электрона меньше, чем в нейтральном атоме. Значит, его степень окисления в этих веществах равна **+3**.

В 3 и 7 – на два электрона меньше, чем в нейтральном состоянии. Значит, они содержат самарий в степени окисления **+2**.

3. **A** образует соединение **HA**, то есть имеет степень окисления **-1** – это галоген. Судя по электронной конфигурации $3s^2 3p^6$ в соединении 1, это хлор. Тогда **1** – **SmCl₃**.

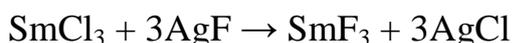
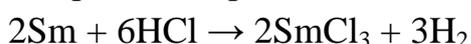
Степень окисления **D** в **AgD** также равна **-1**, это тоже галоген. Судя по электронной конфигурации $2s^2 2p^6$ в соединении 2, это фтор. **2** – **SmF₃**. **3** отличается только степенью окисления самария, это **SmF₂**.

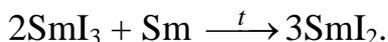
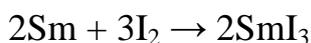
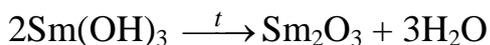
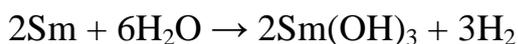
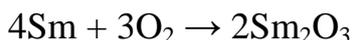
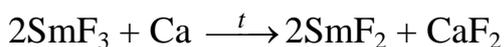
E образует водородное соединение **H₂E** и расположен во втором периоде. **E** – кислород. Тогда **4** – **Sm₂O₃**, **5** – **Sm(OH)₃**.

B принадлежит 5 периоду и образует двухатомную молекулу в виде простого вещества. **B** – это иод. Тогда **6** – **SmI₃**, **7** – **SmI₂**.

1	2	3	4	5	6	7
SmCl ₃	SmF ₃	SmF ₂	Sm ₂ O ₃	Sm(OH) ₃	SmI ₃	SmI ₂

4. Уравнения реакций со схемы:





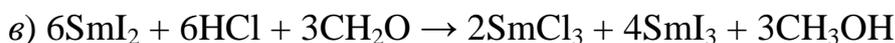
В условии сказано, что из кислот иодид самария выделяет водород:



Концентрированная серная кислота окисляет и иодид-ионы, и ионы самария. Правильным ответом будет и образование S или H₂S в качестве продукта восстановления.



Формальдегид, по условию, восстанавливается до метанола.



5. Чем выше электродный потенциал, тем активнее окислитель, стоящий в паре $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ первым; чем ниже – тем активнее восстановитель, стоящий в паре $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ вторым. Значит, Sm^{2+} способен восстанавливать все металлы, электродный потенциал которых выше -1.55 В. Это **Mn, Cu, Sb, Pt**.

Система оценивания:

1. Металл X – 1 балл.

2. Степени окисления +2 и +3 – по 1 баллу.

(оценивается независимо от того, верно ли определен металл в п.1)

3. Верные соединения 1 – 7 – по 1 баллу.

(Если в качестве металла предложен Eu и все соединения европия полностью аналогичны, то за каждое ставится по 0.5 балла;

Если все соединения записаны не для европия и не для самария – 0 баллов)

4. Уравнения реакций со схемы и a – в – по 1 баллу.

(Если все реакции записаны полностью аналогично, но для любого другого металла – ставится полный балл;

Ошибка в коэффициентах – половина от возможного балла

Ошибка в продуктах или реагентах – 0 баллов)

5. За каждый верный металл – по 1 баллу. За каждый неверный металл – минус 1 балл, суммарно за п.5 не менее 0 баллов.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. О получении полезных продуктов

1. Формулы **оксидов 1-3** можно установить, исходя из массовых долей кислорода. Для этого найдем эквивалентные массы элементов в оксидах (обозначим элементы Э1-Э3 для **оксидов 1-3** соответственно):

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э1})}{74,19} = \frac{8}{25,81}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э1}) = \frac{8 \times 74,19}{25,81} = 23,00 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э2})}{52,96} = \frac{8}{47,04}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э2}) = \frac{8 \times 52,96}{47,04} = 9,00 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э3})}{46,74} = \frac{8}{53,26}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Э3}) = \frac{8 \times 46,74}{53,26} = 7,02 \text{ г/моль}$$

Далее перебирая разные валентности, можно установить следующее:

Валентность	Молярная масса	Элемент Э1
I	23 г/моль	Na, подходит
II	46 г/моль	Почти Sc, но не бывает двухвалентным
III	69 г/моль	Почти Ga, но различия большие и не удовлетворяет условиям задачи

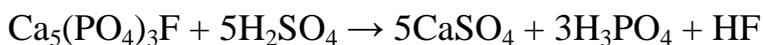
Валентность	Молярная масса	Элемент Э2
I	9 г/моль	Be, но не соответствует по валентности
II	18 г/моль	-
III	27 г/моль	Al, подходит

Валентность	Молярная масса	Элемент Э3
I	7 г/моль	Li, но не соответствует кислоте
II	14 г/моль	N, но в двухвалентном виде не входит в состав распространенных минералов
III	21 г/моль	-
IV	28 г/моль	Si, подходит

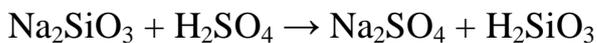
Таким образом, **оксид 1** – оксид натрия, Na_2O , **оксид 2** – оксид алюминия, Al_2O_3 , **оксид 3** – оксид кремния, SiO_2 . Тогда брутто-формула минерала Б (с учетом соотношения оксидов в нем) NaAlSiO_4 .

2. Трехосновная **кислота1**, выделяемая из минералов под действием серной кислоты, это фосфорная кислота, H_3PO_4 . Бинарная **кислота3** – это плавиковая кислота, HF , что можно установить из массовой доли водорода. Слабая **кислота4**, соответствующая оксиду кремния – кремниевая кислота, H_2SiO_3 . Сильная комплексная **кислота4**, которая образуется из плавиковой и кремниевой – гексафторокремниевая кислота, $H_2[SiF_6]$. Соль **В** образуется под действием серной кислоты, является полугидратом, называется жженным гипсом, что позволяет сделать вывод о том, что это ее формула $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Минерал **А** должен содержать фосфат- и фторид-ионы в соотношении 3:1 (исходя из соотношения кислот в условии задачи), а также кальций. Отсюда можно сделать вывод о том, что минерал **А** – фторапатит, $Ca_5(PO_4)_3F$.

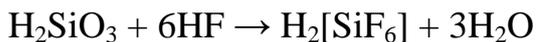
Уравнение кислотного разложения минерала **А**:



Уравнение кислотного разложения примеси (Na_2SiO_3):



Уравнение образования **кислоты2**:



3. Для расчета производительности по конечному продукту в год нужно учесть массовую долю кислоты в растворе и число дней в году:

$$m(\text{раствора кислоты1}) = \frac{400 \times 365}{0,975} = 150 \text{ тысяч тонн в год}$$

При определении необходимой массы сырья нужно учесть содержание примесей в минерале **А** (50%), степень извлечения элемента **Х** (98%), молярные массы исходного вещества (фторапатит, 504,30 г/моль) и продукта (фосфорная кислота, 98,00 г/моль), а также их соотношение по уравнению реакции (1:3). Тогда требуемая масса сырья равна:

$$m(\text{сырья}) = \frac{400 \times 365 \times 504,30}{98,00 \times 3 \times 0,50 \times 0,98} = 511 \text{ тысяч тонн}$$

4. В приведенной в задаче цепочке зашифрованы следующие вещества:

Вещество **Г** – белый фосфор, P_4

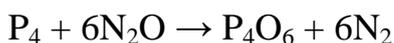
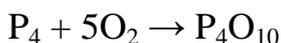
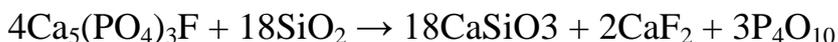
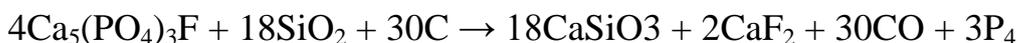
Газ **Д** – фосфин, PH_3

Соль **Е** – гипофосфит натрия, NaH_2PO_2

Оксид4 – оксид фосфора(V), P_4O_{10} (возможна запись формулы P_2O_5)

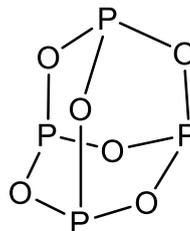
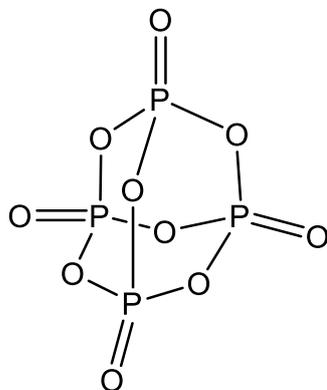
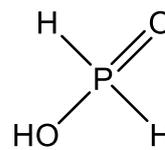
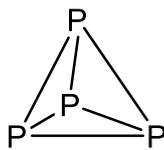
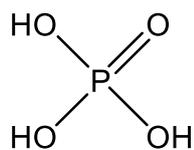
Оксид5 – оксид фосфора(III), P_4O_6 (возможна запись формулы P_2O_3)

5. Уравнения реакций:





6. Структурные формулы:



Система оценивания:

1. Формулы **оксидов1-3** и брутто-формула минерала **Б**, подтвержденные расчетом, по 1 баллу – **4 балла**.

2. Формулы **кислот1-4**, соли **В** и минерала **А** по 1 баллу, уравнение кислотного разложения минерала **А** 1 балл, уравнение разложения примеси и образования **кислоты2** по 0,5 балла – **8 баллов**.

3. Расчет производительности в год 1 балл, расчет массы требуемого сырья 2 балла – **3 балла**.

4. Формулы вещества **Г**, газа **Д**, соли **Е** и **оксидов4-5** по 0,5 балла – **2,5 балла**.

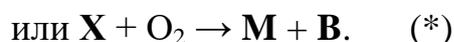
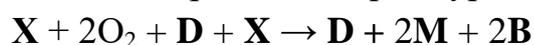
5. Уравнения пяти реакций по 0,5 балла – **2,5 балла**.

6. Структурные формулы **кислоты1**, вещества **Г**, **оксидов4-5** и кислоты, соответствующей соли **Е**, по 1 баллу – **5 баллов**.

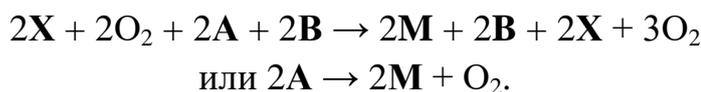
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Теплот много не бывает

1. Для установления формул можно складывать уравнения реакций как алгебраические уравнения. Сложим второе и четвертое уравнения реакций:

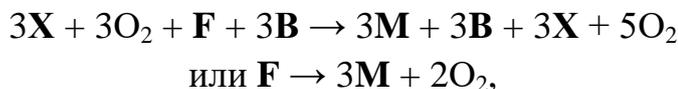


Полученное уравнение удвоим и сложим с реакцией, обратной первой реакции:



По этому уравнению реакции видно, что **A** имеет состав **MO**.

Аналогично, если утроить (*) и сложить с реакцией, обратной последней, то получим:



что означает, что состав **F** – **M₃O₄**.

2. Из 3 моль **X** в первой реакции образуется 3 моль **MO**, а в последней реакции – 1 моль **M₃O₄**.

$$\frac{1 \cdot (3M + 16 \cdot 4)}{3 \cdot (M + 16)} = 1.0239$$

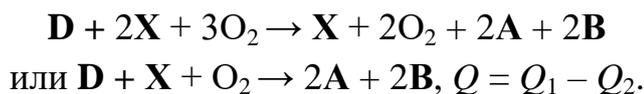
Решением этого уравнения получаем молярную массу металла $M = 207.15$ г/моль. Это свинец. Значит, **M** – **Pb**, **A** – **PbO**, **F** – **Pb₃O₄**.

Исходя из уравнения третьей реакции $2\text{PbO} + \text{C}_{(\text{кокс})} \rightarrow 2\text{Pb} + \mathbf{E}$ видно, что **E** – **CO₂**.

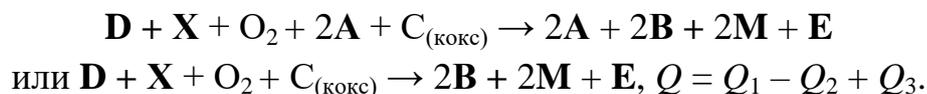
По реакции $2\mathbf{X} + 3\mathbf{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\mathbf{B}$ видно, что **X** содержит 1 атом свинца, а **B** содержит 2 атома кислорода в молекуле. Если формула **X** – **Pb...**, то формула **B** – **...O₂**, а формула **D** – **Pb...O₄**. Такие соединения может образовывать сера, тогда **X** – **PbS**, **B** – **SO₂**, **D** – **PbSO₄**.

3. Реакцию $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ можно получить также алгебраическими операциями над термохимическими уравнениями реакций (в том числе $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

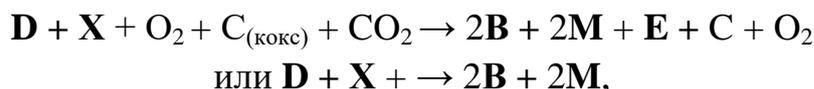
Сложим реакцию (1) с реакцией, обратной реакции (2):



Сложим полученное уравнение с (3).



Осталось добавить реакцию, обратную реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

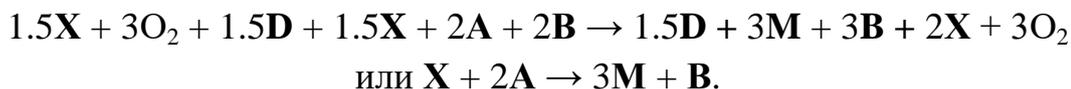


$$Q_4 = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 834.2 - 821.4 + (-43.7) - 393.5$$

$= -424.4$ кДж/моль.

4. Уравнение реакции: $2\text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ (или $2\mathbf{A} + \mathbf{X} \rightarrow 3\mathbf{M} + \mathbf{B}$).

Эту реакцию можно получить, если сложить 1.5 вторые реакции, 1.5 четвертые реакции и 1 реакцию, обратную первой:



$$Q = 1.5Q_2 + 1.5Q_4 - Q_1 = 1.5 \cdot 821.4 + 1.5 \cdot (-424.4) - 834.2 = -238.7 \text{ кДж/моль.}$$

5. Количество повергнувшегося отжигу PbS равно $15.89/239.27 = 0.0664$ моль.

При отжиге сульфида свинца, согласно свойствам, описанным в задаче, образуется два оксида и сульфат свинца. С концентрированной соляной кислотой с выделением хлора реагирует Pb_3O_4 : $Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$.

$$n(Cl_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{0.98 \cdot 101325 \cdot 304 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot (27 + 273)} = 0.0121 \text{ моль}$$

Значит, согласно реакции, в смеси было 0.0121 моль Pb_3O_4 (или 8.296 г). Исходя из пятой реакции, в Pb_3O_4 превратилось $0.0121 \cdot 3 = 0.0363$ моль из исходного количества PbS. Значит, в PbO и $PbSO_4$ превратилось $0.0664 - 0.0363 = 0.0301$ моль сульфида свинца. Значит, если количества сульфата свинца и оксида свинца(II) равны x и y моль, соответственно, то:

$$\begin{cases} x + y = 0.0301 \\ 303.26x + 223.2y + 8.296 = 15.76 \end{cases}$$

Решением данной системы уравнений является $x = 0.0093$ моль и $y = 0.0208$ моль.

Итак, состав смеси: **0.0121 моль Pb_3O_4 , 0,0093 моль $PbSO_4$, 0.0208 моль PbO.**

В расчете на 1 моль PbO выделяется $Q_1/2$ теплоты, в расчете на 1 моль $PbSO_4$ выделяется Q_2 , а в расчете на 1 моль Pb_3O_4 выделяется Q_5 . Значит,

$$Q_{\text{общ}} = 0.0208 \cdot Q_1/2 + 0,0093 \cdot Q_2 + 0.0121 \cdot Q_5 = \mathbf{32.2 \text{ кДж.}}$$

Система оценивания:

1. Формулы А и F (в виде MO и M_3O_4) с обоснованием – по 2 балла.

Без обоснования – по 0.5 балла.

2. Формулы M, A, B, D, E, F – по 1 баллу.

3. Верный расчет Q_4 – 4 балла

Без обоснования (только верное значение) – 1 балл

Верное обоснование и выражение через Q_i и ошибка в подстановке чисел – 3 балла.

4. Уравнение реакции (в общем виде или с подставленными веществами) – 1 балл.

Расчет теплоты реакции – 4 балла

Без обоснования расчета (только верное значение) – 1 балл

Верное обоснование и выражение через Q_i и ошибка в подстановке чисел – 3 балла.

5. Записана реакция Pb_3O_4 с HCl – 1 балл.

Количество каждого компонента – **по 1 баллу**

Количество выделившейся теплоты – **2 балла.**

ИТОГО: 25 баллов.