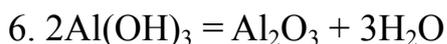
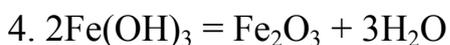
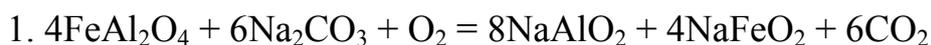


## Девятый класс

### Решение задачи 9-1 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)

Вещества Б и Д, образующиеся при прокаливании судя по цвету (красный и белый) и получению при прокаливании, представляют собой оксиды, а предшествующие им осадки (А и Г) – гидроксиды. Бурые осадок, образовавшийся при гидролизе продукта окислительного сплавления может быть гидроксидом железа (III), который при нагревании образует красный оксид железа (III). В таком случае, так как минерал Х образуется при нагревании смеси двух оксидов, то он содержит только три элемента, один из которых – железо, а другой – кислород. Масса суммы оксидов  $0,46 + 0,59 = 1,05$  г больше массы навески минерала. Это можно объяснить тем, что прокалывание велось на воздухе, а в минерале содержалось железо (II), которое при этом окислилось до железа (III). Проверим, наше предположение, рассчитав количество FeO эквивалентное 0,46 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оно равно  $(0,46/160) \cdot 2 \cdot 72 = 0,41$  г. Сумма  $0,41 + 0,59 = 1,0$  г соответствует массе исходного минерала. Таким образом, он содержит 0,00575 моль железа, что соответствует молярной массе 174 на один моль железа. Таким образом, молярная масса второго оксида равна  $174 - 72 = 102$  г/моль, что соответствует оксиду алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и минералу FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Минерал Х – FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (герцинит),

А – Fe(OH)<sub>3</sub>, Б – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Г – Al(OH)<sub>3</sub>, Д – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Система оценивания:

Вывод о том, что минерал содержит элемент железо	2 балла
Вывод о том, что минерал содержит алюминий	2 балла
Формула минерала	1 балл
Уравнения реакций анализа минерала 7(1–6, 8) штук по 2 балла	14 баллов
Реакция (№7) образования минерала при спекании оксидов	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

### Решение задачи 9-2 (С.А. Серяков)

1. Физическим свойства веществ **A** и **D** указывают на их молекулярное строение. Судя по способу получения **D** окислением **A** (описанному в условии) молекулы вещества **D** отличается от **A** только тем, что содержат на один или несколько атомов кислорода больше. Возможность протекания реакции окисления как реакции соединения допускается большей массой **D**, по сравнению с **A**. Такое предположение позволяет оценить количество каждого из веществ ( $n$ ), поскольку для экспериментов были использованы одинаковые навески **X**.

$$n = \frac{m(D) - m(A)}{16k} = \frac{1,8516 - 1,7484}{16k} = \frac{0,00645}{k} \text{ моль}, \text{ где } k - \text{ число атомов}$$

кислорода в **D**. Для определения атомной массы элемента **Z**, вычислим разности масс навесок **A** и **B** и поделим полученную разность на количество  $n$  (см. выше). Если содержание элемента в описываемых веществах **Z** целочисленное, то полученное значение будет кратно атомной массе элемента **Z**. Аналогично можно поступить с разностью масс навесок **C** и **B** (**C** и **A**):

вещества	$m(C) - m(B)$	$m(C) - m(A)$	$m(B) - m(A)$
$\Delta m$ , г	1,0323	2,0645	1,0322
$M(Z)$ , г/моль	$160k$	$320k$	$160k$

Среди молярных масс элементов, целочисленными делителями полученных значений являются кислород (16), сера (32), медь (64), кальций (40) и бром (80). Судя по свойствам описываемых соединений, характерным для веществ молекулярного строения, медь и кальций следует исключить из рассмотрения. В

условии также имеется прямое указание на то, что **X** либо **Z** не являются кислородом.

Выбор серы в качестве элемента **Z** настораживает своей стехиометрией: выходит, что вещество **A** (уже серосодержащее) имеет на 10 атомов серы меньше, чем **C**, значит **A** способно присоединить еще 10 атомов серы (либо эквивалентное количество другого окислителя)! При этом экспериментаторы рассчитывали получить **D** окислением **A** кислородом, тогда  $k = 10$  и молярные массы в расчетах становятся «астрономическими». Селен исключим из рассмотрения.

Остановим выбор на броме ( $Z = Br_2$ ). Вычислим молярную массу **A**, и определим возможное значение молярной массы **X** (или величину ей кратную).

$$M(A) = \frac{m(A)}{n} = \frac{1,7484 \cdot k}{0,00645} = 271k \text{ г/моль. В таком случае молярная масса } M(X) =$$

$$271k - 80d:$$

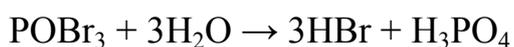
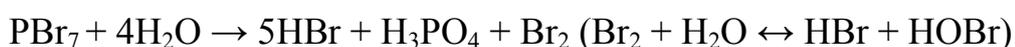
$(k = 1)$	$d = 1$	$d = 2$	$d = 3$	$d = 4$
$M(X), \text{ г/моль}$	191	111	<b>31</b>	< 0

При  $k > 1$  значения молярных масс слишком высоки. Следовательно, **X** = P (или  $P_4$ ) веществом **A** является  $PBr_3$ ; используя значения, полученные в предыдущей таблице, находим, что вещества **B** и **C** содержат на 2 и 4 атома брома больше, чем **A**, соответственно, а вещество **D** содержит больше на один атом кислорода чем **A**. Откуда **B** =  $PBr_5$ , **C** =  $PBr_7$ , **D** =  $POBr_3$ .

2. Вещество **B** состоит из ионов: катион  $PBr_4^+$  имеет тетраэдрическое строение (атомы брома в вершинах тетраэдра, атом фосфора в центре), анион  $Br^-$  (анион  $PBr_6^-$  не существует, в отличие от  $PCl_6^-$ ). Вещество **C** состоит из ионов: катион  $PBr_4^+$ , анион  $Br_3^-$  имеет линейное строение.

3. Исходная навеска фосфора:  $m = M \cdot n = 31 \cdot 0,00645 = 0,2 \text{ г}$ .

Уравнения реакций взаимодействия с водой:



Уравнения реакций взаимодействия со щелочью образующихся смесей:



Таким образом для нейтрализации 1 моль каждого из веществ потребуется количество KOH ( $a$  моль): **A** – 5 моль, **B** – 8 моль, **C** – 10 моль, **D** – 6 моль.

Вычислим необходимые объемы:

$$V = \frac{1000 \cdot 0,1n \cdot a}{c} = \frac{1000 \cdot 0,000645 \cdot a}{0,2} = 3,225 \cdot a \text{ мл, откуда}$$

$$V(\text{A}) = 3,225 \cdot 5 = 16,1 \text{ мл;} \quad V(\text{B}) = 3,225 \cdot 8 = 25,8 \text{ мл;}$$

$$V(\text{C}) = 3,225 \cdot 10 = 32,3 \text{ мл;} \quad V(\text{D}) = 3,225 \cdot 6 = 19,4 \text{ мл.}$$

### Система оценивания:

1. Верное и аргументированное определение веществ **X, Z, A–D** 6 баллов

по 1 баллу

2. Верное описание структур катиона и аниона в **B** и **C** 2 балла

по 1 баллу

3. Расчет навески **X** 3 балла

Верная запись 8 уравнений по 0,75 балла за каждое 6 баллов

Верное вычисление объема KOH для каждого из веществ **A–D**, 3 балла

по 0,75 балла

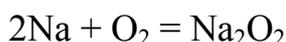
ИТОГО: 20 баллов

### Решение задачи 9-3 (А.И. Жиров)

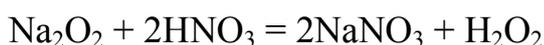
1. Вещество, содержащееся в растворе 1, обладает как восстановительными (в реакции с перманганатом калия), так и окислительными свойствами (в реакции с иодидом калия). При добавлении каталитических количеств диоксида марганца (IV) происходит диспропорционирование продуктов гидролиза вещества **X** с выделением газа. Можно полагать, что газ – простое вещество, которое образуется и при взаимодействии с раствором

перманганата калия. Количество газообразного продукта составляет  $287 : (22,4 \cdot 1000) = 0,0128$  моль. Количество электронов, приходящихся на процесс окисления иодид-ионов составляет  $25,6 : 1000 = 0,0256$  моль. Это соответствует одноэлектронному процессу окисления иодид-ионов, предполагая двухатомность газообразного продукта. Тогда X – ионный пероксид, газ – кислород, продукт гидролиза – пероксид водорода. Определим второй компонент X. Молярная масса X равна  $1 : 0,0128 = 78$  (г/моль). Масса, приходящаяся на однозарядный катион, составляет  $78 - 32 = 46$ . что соответствует удвоенной атомной массе натрия ( $46 : 2 = 23$ ). Таким образом, X – пероксид натрия, который при гидролизе дает пероксид водорода.

## 2. Получение X:



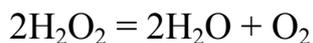
Реакция образования раствора 1:



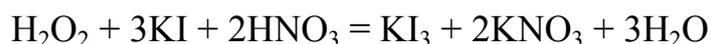
Взаимодействие с раствором перманганата калия:



Каталитическое разложение пероксида водорода:



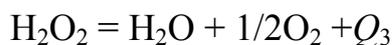
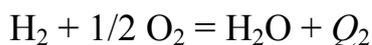
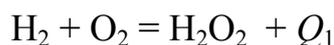
Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде:



«Обесцвечивание» иода (полииодида ) тиосульфатом:



3. Теплота образования соответствует тепловому эффекту образования моль данного вещества из простых веществ:



Тепловой эффект  $Q_1 = Q_2 - Q_3$ .

$Q_3 = 27,3 \cdot 11 \cdot 4,18 : 0,0128 = 98071$  (Дж/моль), или 98 кДж/моль

Тогда теплота образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет  $285,8 - 98 = 187,8$  (кДж/моль)

**Система оценивания:**

вывод о наличии в X кислорода – 2 балла	5 баллов
определение натрия – 1 балл	
формула вещества X – 2 балла	
уравнения реакций по 2 балла за каждое	12 баллов
расчет теплоты образования	3 балла

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение задачи 9-4 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)**

1. Вещество Г, полученное при взаимодействии газов А и Б используется в качестве удобрения, то есть содержит хотя бы один из макроэлементов (N, P, K). Из соединений этих элементов, используемых в качестве составляющих удобрений, под действием щелочи может быть получен только аммиак. Таким образом, Б – аммиак. Газ А – углекислый газ, так как иные газы, выделяемые при действии кислот ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) не используются для получения удобрений. Полученные газы взаимодействуют друг с другом в мольном соотношении 1 : 2, что соответствует образованию мочевины (Г):



В состав исходного порошка входит вещество, выделяющее под действием соляной кислоты углекислый газ. По-видимому, это карбонат двухзарядного катиона. По окраске пламени можно предположить, что это катион кальция. Количество вещества углекислого газа равно количеству вещества карбоната.

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 0,0446 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,0446 \cdot 100 = 4,46 \text{ г.}$$

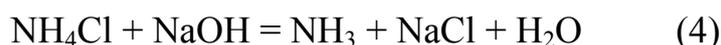
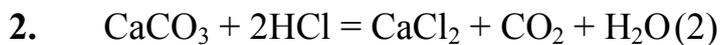
Тогда второе вещество присутствует в смеси, его масса равна  $8,92 - 4,46 = 4,46$  г. Количество этого вещества эквивалентно двухкратному количеству углекислого газа:  $n(\text{NH}_3) = 2n(\text{CO}_2) = V/V_m = 0,0892$  моль. Предполагая, что в состав этого вещества входит 1 атом азота, его  $M = 50$  г/моль. Такого соединения азота нет.

Если предположить, что в состав этого вещества входит 2 атома азота, то есть  $n(\text{в-ва}) = 0,0446$  моль и  $M = 100$  г/моль, что соответствует нитриду

магния  $Mg_3N_2$ .

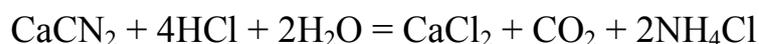
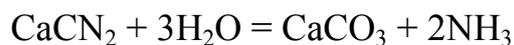
Смесь содержит эквимольные количества карбоната кальция и нитрида магния.

**A** –  $CO_2$ , **B** –  $NH_3$ , а **Г** –  $(NH_2)_2CO$  – мочевины.



Так же условию задачи удовлетворяет смесь 0,0446 моль цианмида кальция с устойчивым к нагреванию до  $500^\circ C$  веществом, играющем роль балласта (например  $CaSO_4$ )

В таком случае уравнения реакций гидролиза и с соляной кислотой будут иметь вид:



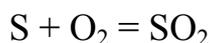
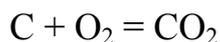
**Система оценивания:**

Определение газов А и Б по 2 балла	4 балла
Определение состава белого порошка	4 балла
6 уравнений реакций по 2 балла	12 баллов

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение задачи 9-5 (С.А. Серяков)

1. Уравнения реакций полного сгорания:



Теплота сгорания 1 кг углерода может быть получена при  $\omega_C = 100\%$ :

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 339,3 \cdot 100 = 33930 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг углерода соответствует  $n(C) = 1000/12 = 83,3$  моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 33930 / 83,3 = 407 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг водорода следует принять  $\omega_H = 100\%$ :

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 1256 \cdot 100 - 25,2 \cdot 9 \cdot 100 = 102920 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг водорода соответствует  $n(H_2) = 1000/2 = 500$  моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 102920 / 500 = 206 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг серы следует принять  $\omega_S = 100\%$ :

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 109 \cdot 100 = 10900 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг серы соответствует  $n(S) = 1000/32 = 31,25$  моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 10900 / 31,25 = 349 \text{ кДж/моль.}$$

2. В пересчете на простые вещества топливо массой 1000 г содержит ( $\omega_C/1,2$ ) моль С, ( $5\omega_H$ ) моль  $H_2$ , ( $\omega_S/3,2$ ) моль S и ( $\omega_O/3,2$ ) моль  $O_2$ . Согласно уравнениям сгорания углерода, водорода и серы, для сжигания такого количества простых веществ требуется:

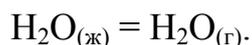
$$n(O_2) = (\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) \text{ моль кислорода,}$$

но ( $\omega_O/3,2$ ) моль  $O_2$  уже содержится в топливе (в виде атомов), поэтому объем кислорода, необходимого для полного сжигания топлива, равен:

$$\begin{aligned} V(O_{2,л}) &= 22,4 \cdot ((\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) - (\omega_O/3,2)) = \\ &= 18,7\omega_C + 56\omega_H + 7(\omega_S - \omega_O) \end{aligned}$$

3. Последнее слагаемое в формуле Менделеева отвечает за процесс с участием воды, поскольку его величина зависит от массовой доли воды – как содержащейся в топливе ( $\omega_W$ ), так и образующейся при его сжигании ( $9\omega_H$ ). Поскольку сама вода сгорать не может, а слагаемое входит в выражение с

отрицательным знаком, следовательно, оно отвечает процессу испарения воды:



При определении теплоты испарения 1 кг воды следует принять  $\omega_{\text{W}} = 100\%$ :

$$Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = -25,2 \cdot 100 = -2520 \text{ кДж/кг}.$$

1 кг воды соответствует  $n(\text{H}_2\text{O}) = 1000/18 = 55,6$  моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2\text{O}) = -2520 / 55,6 = -45,3 \text{ кДж/моль}.$$

4. Наибольший коэффициент в формуле Менделеева – у массовой доли водорода, поэтому наивысшей теплотой сгорания будет обладать топливо, содержащее 100 % водорода, т. е.  $\text{H}_2$ .

5. Наивысшую теплоту сгорания будет иметь углеводород, в котором массовая доля водорода – наибольшая, т. е. метан  $\text{CH}_4$  (75 % C, 25 % H).

6. Рассчитаем удельные теплоты сгорания топлив:

$$Q_{\text{сгор}}(\text{газ}) = 339,3 \cdot 75 + (1256 - 25,2 \cdot 9) \cdot 25 = 51200 \text{ кДж/кг} = 51,2 \text{ МДж/кг}.$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{нефть}) = 339,3 \cdot 83 + 1256 \cdot 10,4 - 109 \cdot (0,7 - 2,8) - 25,2 \cdot (9 \cdot 10,4 + 3) = 39018 \text{ кДж/кг} \approx 39 \text{ МДж/кг}$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{уголь}) = 339,3 \cdot 55,2 + 1256 \cdot 3,8 - 109 \cdot (5,8 - 3,2) - 25,2 \cdot (9 \cdot 3,8 + 8) = 22155 \text{ кДж/кг} \approx 22,2 \text{ МДж/кг}.$$

Вычислим отношения цена /  $Q_{\text{сгор}}$  :

$$\text{газ} = 0,11 \text{ у. е./МДж} \quad \text{нефть} = 0,48 \text{ у. е./МДж} \quad \text{уголь} = 0,20 \text{ у. е./МДж}$$

Наиболее дешевым топливом (по стоимости получаемой теплоты) является природный газ. Основной недостаток его использования – необходимость обеспечения безопасности функционирования специальной инфраструктуры. Нефть является важнейшим сырьём химической промышленности, использование продуктов её переработки в качестве топлива обусловлено спецификой работы двигателей внутреннего сгорания. Уголь существенно уступает газу по экологичности: до 30 % угля не сгорает в печи (зола), а в процессе его сгорания образуются взвеси тяжелых металлов и выделяются другие токсичные вещества.

### Система оценивания

- |                                                                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. По 2 балла за вещество (1 уравнение + 1 расчет $Q$ )<br>(если теплота рассчитана не на моль, а на кг, то ставится<br>половина баллов) | 6 баллов  |
| 2. По 1 баллу за верный коэффициент перед C, H, S, O                                                                                     | 4 балла   |
| 3. Процесс 1 балл + расчет $Q$ – 2 балла                                                                                                 | 3 балла   |
| 4. Вывод о водороде                                                                                                                      | 1 балл    |
| 5. Вывод о метане                                                                                                                        | 1,5 балла |
| 6. вычисление теплоты сгорания каждого топлива по 1 баллу<br>вычисление стоимости по 0,5 балла                                           | 4,5 балла |

**ИТОГО: 20 баллов**