

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

для жюри

1 тур

2020–2021

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Окрашивание пламени в фиолетовый цвет – это свойство атомов калия. А образование белого творожистого осадка при действии нитрата серебра – это качественная реакция на хлорид-анион. Получается, что минерал А содержит хлорид-ионы и катионы калия. Количественный анализ необходим для того, чтобы убедиться, что другие элементы не входят в состав этого минерала.

$$\nu(\text{AgCl}) = \frac{0.222}{107.87 + 35.453} = 0.001549 \text{ моль}$$

Навеску А растворили в 25 мл воды, а для осаждения хлорида серебра использовали только 5 мл этого раствора. Следовательно,

$$\nu(\text{AgCl}) = 5 \cdot \nu(\text{A}) = 0.007745 \text{ моль}$$

Исходя из этого в расчете на 1 атом хлора молярная масса А:

$$M(\text{A}) = \frac{0.578}{0.007745} \approx 74.629 \text{ г/моль}$$

Если вычесть молярную массу хлора, остается молярная масса калия:

$$M(\text{A}) - 35.453 \approx 39.2 \text{ г/моль,}$$

Значит А – это хлорид калия (KCl). Название минерала – *сильвин*.

2. Окраска природного хлорида калия возникает из-за дефектов в кристаллической решетке.

3. При взаимодействии KCl с концентрированной серной кислотой образуется газообразный HCl и KHSO₄, который и является твердым остатком реакции. Гидросульфат калия имеет кислую среду и в его растворе магний должен растворяться. Значит в растворе, из которого осаждается X, присутствуют сульфаты калия и магния, которые могут входить в состав X. При умеренном нагревании разложение сульфатов не происходит, они разлагаются при высокой температуре, следовательно, потеря массы связана с отщеплением воды. Предположим, что в состав соединения входит целое число молекул воды, тогда $X = X' \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{X}') + n \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = 0.2684$$

$$M(X') = n \cdot \left(\frac{M(H_2O)}{\omega(H_2O)} - M(H_2O) \right) = n \cdot M(H_2O) \cdot \left(\frac{1 - \omega(H_2O)}{\omega(H_2O)} \right) = 49.1 \cdot n$$

Вычислим $M(X')$ для различных значений n :

n	$M(X')$	n	$M(X')$
1	49.1	7	343.7
2	98.2	8	392.8
3	147.3	9	441.9
4	196.4	10	491.0
5	245.5	11	540.2
6	294.6	12	589.3

Как уже отмечалось, в состав X' могут входить сульфаты магния и калия. Их молярные массы равны 120.4 г/моль и 174.3 г/моль, соответственно. Ни одно из этих значений не встречается, а их сумма 294.7 г/моль близка к значению, полученному для $n = 6$.

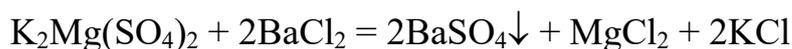
Таким образом, $X = K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

4. Уравнения реакций:

- 1) $KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3$
- 2) $KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl \uparrow$
- 3) $2KHSO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2 + K_2SO_4$

5. $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ это двойной сульфат калия магния, относящийся к семейству солей – шениты или соли Туттона. Соли Туттона – это двойные сульфаты или селенаты содержащие крупные однозарядные катионы (NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) и аквакомплексы двухзарядных катионов ($[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ и др.). Наиболее известная из них это соль Мора – двойной сульфат железа(II) аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

6. Расчет массы сульфата бария:



$$v(K_2Mg(SO_4)_2) = v(K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 1.00 / 402.7 = 2.483 \text{ ммоль}$$

$$v(BaSO_4) = 2 \cdot v(K_2Mg(SO_4)_2) = 2 \cdot 2.483 \text{ ммоль} = 4.966 \text{ ммоль}$$

$$m(BaSO_4) = 4.966 \text{ ммоль} \cdot 233.39 \text{ г/моль} \approx 1.16 \text{ г}$$

Система оценивания:

1.	Состав А – 2 балла Название минерала – 1 балл	3 балла
2.	Объясните причины окраски минерала	2 балла
3.	Расчет состава X	4 балла
4.	Уравнения реакций по 2 балла	6 балла
5.	Пример вещества (оценивается только один пример)	2 балла
6.	Расчет массы сульфата бария	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Зарочинцев А.А.)

1. Соединение **F** при растворении в воде даёт две кислоты **E** и **D**. Вычислим концентрацию кислот в полученном растворе. Для этого определим средний объём щелочи, пошедший на титрование:

$$V_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(V_1 + V_2 + V_3) = 14.23 \text{ мл}$$

Суммарная концентрация кислот в растворе:

$$C = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{ср}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0097 \cdot 14.23}{10} = 0.0138 \text{ моль/л}$$

2. Если предположить, что при гидролизе **F** образуются кислоты **E** и **D** в соотношении 1 : 1, то количество вещества **F** может быть вычислено следующим образом:

$$v_{\text{F}} = \frac{C \cdot 0.1 \text{ л}}{2} = 0.00069 \text{ моль},$$

следовательно

$$M_{\text{F}} = \frac{m_{\text{F}}}{v_{\text{F}}} = \frac{0.1}{0.00069} \approx 145 \text{ г/моль}$$

Соединение **F** (вследствие того, что описанная реакция его образования является реакцией обмена) состоит из катионов **B** и анионов **A**. Равенство мольных долей кислорода в **A** и **F** говорит о том, что в формульных единицах **A** и **F** одинаковое количество атомов кислорода. Чтобы установить точное соотношение атомов в соединениях, составим таблицу:

Соотношение атомов X:O	2:2	2:3	2:4	2:5	2:6	2:7
Мольная доля O	0.5	0.6	0.6667	0.7143	0.75	0.7778
Разница, %		0.10	0.0667	0.0476	0.0357	0.0278

Как видно из таблицы, разность между мольными долями в 0.0357, указанная в условии задачи, достигается при соотношениях атомов 2:5 и 2:6.

Таким образом, в **A** и **F** соотношение атомов 2:6, а в **B** – 2:5, с преобладанием атомов кислорода. Невозможно предположить, что ионный оксид может содержать катионы Э^{5+} или O^{2-} , значит катионы и анионы имеют сложный состав: ЭO_3^- , ЭO_4^- и ЭO_2^+ . Сочетание этого катиона и анионов может дать и $\text{Э}_2\text{O}_5 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_3^-]$, и $\text{Э}_2\text{O}_6 = [\text{ЭO}_2^+][\text{ЭO}_4^-]$.

Для $\text{F} = [\text{XO}_2^+][\text{YO}_4^-]$. известна молярная масса:

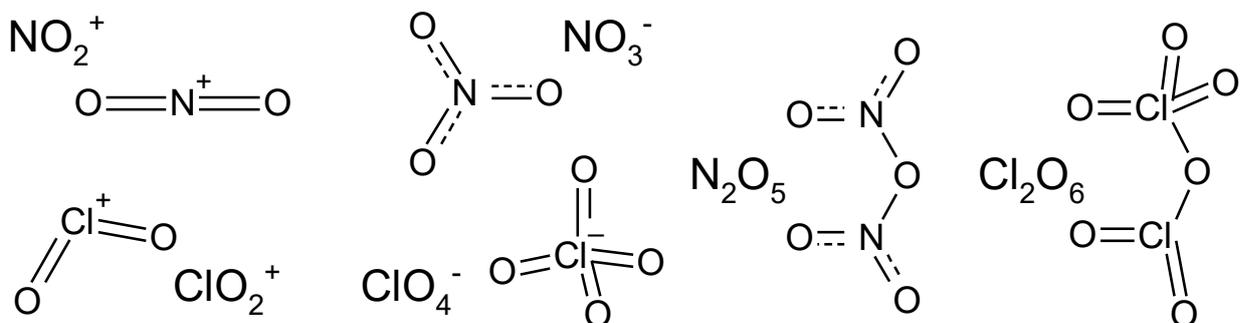
$$M_X + M_Y \approx M_F - 6 * M_O = 49 \text{ Г/МОЛЬ}$$

B – ангидрид кислоты **E**, так как при его гидролизе образуется только она, а значит степень окисления элемента в этом соединении +5 и она устойчива к диспропорционированию: N_2O_5 и P_2O_5 формально удовлетворяют данному требованию, однако $49 - 14 = 35 (\sim \text{Cl})$, а $49 - 31 = 18 (\sim \text{F})$, что позволяет сделать однозначный выбор в пользу $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{N}$, $\text{A} = [\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$, $\text{B} = [\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$, $\text{E} = \text{HNO}_3$, $\text{F} = [\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$.

При гидролизе Cl_2O_6 образуется раствор 2-х кислот: $\text{C} = \text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ и $\text{D} = \text{HCl}^{+7}\text{O}_4$.

A	B	C	D	E	F
$[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$	$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$	HClO_3	HClO_4	HNO_3	$[\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$

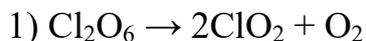
3. Структурные формулы:



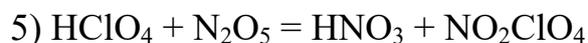
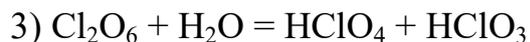
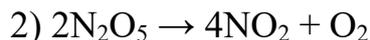
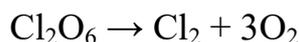
Для определения геометрического строения катионов и анионов можно

воспользоваться методом Гиллеспи (метод отталкивания электронных пар валентной оболочки). Катион NO_2^+ – линейный, а ClO_2^+ – угловой, анион NO_3^- – плоский, ClO_4^- имеет тетраэдрическое строение.

4. Уравнения реакций:



или



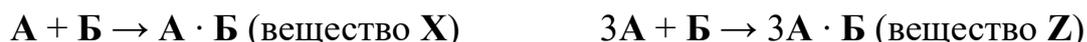
5. Примеров ионных соединений неметаллов не слишком много, среди соединений хлора – это PCl_5 , который в твердом виде состоит из тетраэдрических ионов PCl_4^+ и октаэдрических PCl_6^- .

Система оценивания:

1.	Вычисление концентрации кислоты по результатам титрования	1 балл
2.	Элементы $\text{X}=\text{Cl}$ и $\text{Y}=\text{N}$ по 0.5 балла Вещества A – F , по 1 баллу (6 баллов)	7 баллов
3.	Структурные формулы ионов и молекул по 1 баллу	6 баллов
4.	Уравнения реакций 1-5 по 1 баллу	5 баллов
5.	Пример соединения	1 балл
ИТОГО 20 баллов		

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

1. Реакции синтеза **X** и **Z** из бинарных веществ **A** и **B** можно записать в виде схем:



Содержание натрия в **Z** больше чем в **X**, значит источником этого элемента является вещество **A**. Пусть 1 моль **A** содержит *a* моль натрия, выразим молярные массы **A** и **B**:

$$\frac{a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в X})} = M(\text{X}) = M(\text{A}) + M(\text{B})$$

$$126 \cdot a = M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$\frac{3a \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в } \mathbf{Z})} = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$$210 \cdot a = M(\mathbf{Z}) = 3M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

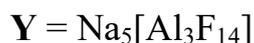
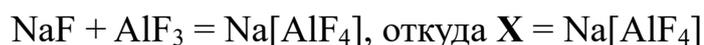
Решая полученную систему уравнений, находим $M(\mathbf{A}) = 42 \cdot a = 23 \cdot a + Q$, где Q – молярная масса аниона соли \mathbf{A} . Откуда находим при $a = 1$, $Q = 19$ г/моль – подходит F^- , следовательно, $\mathbf{A} = \text{NaF}$. Из первого уравнения найдем $M(\mathbf{B}) = 84$ г/моль. Если внимательно прочитать условия синтеза \mathbf{Z} , то станет ясно что сода в последней реакции служит источником натрия и не влияет на анион соли \mathbf{Z} , откуда следует вывод что в составе \mathbf{A} и \mathbf{B} содержится один и тот же анион, совпадающий с анионом кислоты ($\text{HF} = \mathbf{Ж}$ упомянутая кислота), которой обрабатывали в предпоследней реакции. Пусть \mathbf{R}^{b+} – катион в веществе \mathbf{B} , в таком случае $M(\mathbf{B}) = M(\mathbf{R}) + 19 \cdot b = 84$, откуда при $b = 3$, $M(\mathbf{R}) = 27$ г/моль. \mathbf{R} – это алюминий, значит $\mathbf{B} = \text{AlF}_3$. Наличие амфотерного металла подтверждается описанием процедуры извлечения его из руд.

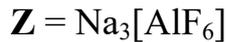
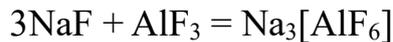
Определим состав \mathbf{Y} :



$$\frac{n \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{\omega(\text{Na в } \mathbf{Y})} = M(\mathbf{Y}) = nM(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})$$

$92.4 \cdot n = M(\mathbf{Y}) = 42n + 84$ откуда найдём $n = 1.667$ или $5/3$. В условии сказано, что вещество \mathbf{Y} имеет регулярную структуру, поскольку элементы, входящие в его состав, имеют строго определённые координационные числа, поэтому его формулу писать с дробными коэффициентами недопустимо! Уравнения реакций синтеза из расплава:





2. По приведённым выше расчётам $KO(\mathbf{Y}) = 5/3 = 1.67$.

Расплав можно представить как смесь переменного состава: (KO) $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. В котором массовая доля натрия составит:

$$\omega(\text{Na}) = \frac{KO \cdot M(\text{Na}) \cdot 100\%}{KO \cdot M(\mathbf{A}) + M(\mathbf{B})}$$

$$\omega(\text{Na в смеси 1}) = \frac{5.5 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{5.5 \cdot 41.988 + 83.976} = 40.15 \%$$

$$\omega(\text{Na в смеси 2}) = \frac{1.4 \cdot 22.99 \cdot 100\%}{1.4 \cdot 41.988 + 83.976} = 22.55 \%$$

3. При охлаждении расплава следует ожидать образование смеси индивидуальных веществ, ближайших по составу к данному расплаву. Закон сохранения массы в таком случае подразумевает что среднее содержание элементов в смеси будет совпадать с расплавом.

Смесь 1 имеет большее содержание натрия чем в чистом криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, но меньшее чем в NaF , по условию других соединений в этом интервале составов нет, поэтому при её охлаждении образуется смесь $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и NaF .

Обозначим через x мольную долю NaF , тогда мольная доля $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ равна $(1 - x)$. KO – равно мольному отношению $\text{Na} : \text{Al}$, оно не должно изменяться при кристаллизации, поэтому:

$$KO_1 = \frac{x + 3(1 - x)}{1 - x} = 5.5$$

значит, $x = 5 / 7$.

К аналогичному выводу можно прийти, используя следующие соображения. KO – это мольное отношение $\text{NaF} : \text{AlF}_3$, т.е. если в расплаве содержится 1 моль AlF_3 , то количество NaF равно 5.5 моль. Так как из расплава кристаллизуется единственное соединение, содержащее AlF_3 – это $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, легко рассчитать, что его образуется 1 моль, тогда NaF останется 2.5 моль. Таким образом, мольная доля кристаллического NaF равна $2.5/(1+2.5) = 5 / 7$.

Массовая доля может быть вычислена следующим образом:

$$\omega(\text{NaF}) = \frac{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) \cdot 100\%}{\frac{5}{7}M(\text{NaF}) + \frac{2}{7}M(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])} = 33.33\% \quad \omega(\text{Na}_3[\text{AlF}_6]) = 66.67\%$$

Аналогично **Смесь 2** при охлаждении даст $\text{Na}[\text{AlF}_4]$ и $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$. Обозначим через x мольную долю $\text{Na}[\text{AlF}_4]$:

$$KO_1 = \frac{x + 5(1 - x)}{x + 3(1 - x)} = 1.4 \Rightarrow x = \frac{2}{3}$$

$$\omega(\text{Na}[\text{AlF}_4]) = \frac{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) \cdot 100\%}{\frac{2}{3}M(\text{Na}[\text{AlF}_4]) + \frac{1}{3}M(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}])} = 35.29\%$$

$$\omega(\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]) = 64.71\%$$

4. Расплав криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используют в промышленности для получения алюминия путём электролиза расплава, содержащего $\text{Al}_2\text{O}_3 = \mathbf{B}$, графитовая ванна-анод при этом расходуется, т.к. окисляется кислородом, который выделяется на аноде. Материальный баланс электролиза можно было бы представить квази-уравнением:



В действительности угля при производстве алюминия выгорает гораздо больше – в процессе формовки ванны и при окислении O_2 воздуха в процессе эксплуатации. Это одно из самых «грязных» производств с точки зрения выбросов парниковых газов и ПАУ (полициклических ароматических углеводородов). В мире идёт активное исследование материалов «инертного анода», на которых происходит образование O_2 вместо $\text{ПАУ} + \text{CO} + \text{CO}_2$. К сожалению, в настоящее время известные материалы для «инертных анодов» не удовлетворяют тем или иным требованиям и замены графиту нет, поэтому экологические риски, вызванные технологией производства алюминия, сохраняются высокими.

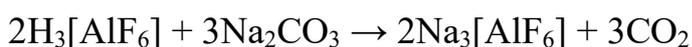
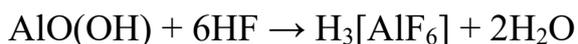
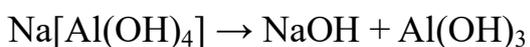
5. В описываемом анионе $[\text{Al}_3\text{F}_{14}]^{5-}$ 14 атомов фтора, пусть \mathbf{S} из них имеют координационное число 2 (т.е. соединены сразу с двумя атомами алюминия), тогда имеют только один атом алюминия в ближайшем окружении ($14 - \mathbf{S}$)

атомов фтора. Поскольку любая химическая связь внутри полиядерного аниона соединяет металл с неметаллом (нет связей между одинаково заряженными ионами), то общее число связей, образованных как атомами алюминия, так и атомами фтора одинаково.

$N(\text{Al}) \cdot KЧ(\text{Al}) = 3 \cdot 6 = 2 \cdot S + 1 \cdot (14 - S)$, откуда получим $S = 4$. Значит, 4 атома фтора являются мостиками. Предполагают, что в промышленном расплаве, содержащем Al_2O_3 , кислород O^{2-} входит в состав мостиков полиядерных анионов.

6. Схему извлечения глинозёма Al_2O_3 из руд удобнее расшифровывать с продукта взаимодействия со щелочным раствором, это будет гидроксокомплекс алюминия $E = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (вариант $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ также засчитывать). При нагревании раствора E в осадок выпадает соединение алюминия, разлагающееся при более высокой температуре с образованием Al_2O_3 , следовательно соединение не может содержать натрий, который остался бы при прокаливании в виде NaAlO_2 и уместнее всего принять что этот осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поскольку продукт E является единственным в реакции минералов со щёлочью, можно предположить что Γ (с меньшей молярной массой) и D имеющие одинаковый качественный состав являются гидратированными формами оксида алюминия $\Gamma = \text{AlO}(\text{OH})$, $D = \text{Al}(\text{OH})_3$.

Уравнения реакций (не оцениваются):



В	Г	Д	Е	Ж	З
Al ₂ O ₃	AlO(OH)	Al(OH) ₃	Na[Al(OH) ₄] либо Na ₃ [Al(OH) ₆]	HF	H ₃ [AlF ₆]

7. Чтобы понять почему AlO(OH) менее активен в реакции с NaOH следует учесть, что в AlO(OH) атомы алюминия соединены прочными кислородными мостиками (Al³⁺– O²⁻– Al³⁺), в то время как в Al(OH)₃ мостиковую функцию выполняет атом кислорода гидроксид-иона:



Для разрушения оксо-мостиков требуется более концентрированный раствор щёлочи. Интересно отметить, что осадки гидроксидов металлов «стареют» со временем утрачивая химическую активность вследствие образования оксо-мостиков вместо гидроксо-мостиков.

Система оценивания:

1	Вещества X , Y и Z по 1 баллу	3 балла
2	Расчет $KO(Y)$ – 1 балл Расчет доли Na в <i>смесях 1 и 2</i> по 1 баллу	3 балла
3	Продукты охлаждения <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу <i>Оценивается только пара веществ</i> Расчет массовых долей веществ после кристаллизации для <i>смесей 1 и 2</i> по 1 баллу	4 балла
4	Указание на получение алюминия	1 балл
5	Вычисление числа мостиковых атомов фтора	1 балл
6	Вещества В , Г , Д , Е , Ж , З по 1 баллу	6 баллов
7	Указание на мостиковый атом кислорода вместо мостиковой гидроксо-группы как причину инертности	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 9-4 (авторы: Трофимов И.А.)

1. По описанию простых веществ можно заключить, что они представляют собой активные металлы, покрываемые на воздухе кислородными соединениями. Скорее всего, речь идёт про щелочные металлы, для которых характерно образование широкого спектра кислородных соединений – оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды. Последние на воздухе не образуются, поэтому рассматривать их далее не будем. Щелочноземельные металлы рассматривать не будем, поскольку основными

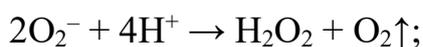
продуктами окисления на воздухе являются оксиды, которые при реакции с кислотами не приводят к выделению газов, поддерживающих горение.

Вспомним, какие продукты могут образоваться на поверхности щелочных металлов на воздухе и рассмотрим качественные признаки их реакций с кислотами.

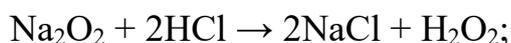
Металл	Продукт окисления	Продукты разложения кислотой
Li	Li ₂ O, Li ₃ N	Li ⁺ , H ₂ O, NH ₄ ⁺
Na	Na ₂ O ₂	Na ⁺ , (H ₂ O + O ₂)/H ₂ O ₂
K, Rb, Cs	MO ₂	M ⁺ , (H ₂ O/H ₂ O ₂) + O ₂

По описанию опытов с окисленными кусочками **X** заметно упоминание о появлении резкого запаха. Это указывает на выделение аммиака, который образуется при гидролизе продуктов окисления **X**. Это возможно только для лития, значит, **X** – литий.

Выделение газа, воспламеняющего тлеющую лучину, указывает на образование кислорода. Диспропорционирование ионов O₂⁻ и O₂²⁻ можно написать как до перекиси (и кислорода), так и до воды и кислорода. По описанию конечных растворов можно понять, что они способны окислить иодид-ионы до иода. Значит, реакции идут с образованием перекиси, а не воды:



Таким образом, **Z₀** – пероксид. Единственный щелочной металл, образующий на воздухе пероксид – натрий.



Значит, **Z** – натрий и **Z₀** – пероксид натрия Na₂O₂.

Осталось всего три металла (K, Rb, Cs), и все они образуют супероксиды. В соответствии со стехиометрией реакции взаимодействия супероксида с соляной кислотой они реагируют в соотношении 1:1:



$\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{Y}_0) = 25.00 \cdot 10^{-3} \cdot 1.000 - 11.00 \cdot 0.994 \cdot 10^{-3} \approx 0.0141$ моль
произведём расчёт молярной массы **Y₀**:

$$M(Y_0) = \frac{m(Y_0)}{\nu(Y_0)} = \frac{1.00 \text{ г}}{0.0141 \text{ моль}} \approx 70.9 \text{ г/моль.}$$

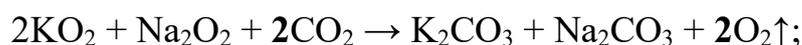
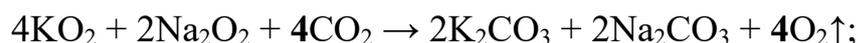
Следовательно, Y_0 – супероксид калия KO_2 , тогда Y – калий.

Шифр	X	Y	Z	X ₁	X ₀	Y ₀	Z ₀
Вещество	Li	K	Na	Li ₃ N	Li ₂ O	KO ₂	Na ₂ O ₂

2. Уравнения реакций:

- 1) $2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2\uparrow$;
- 2) $Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$;
- 3) $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$;
- 4) $K + O_2 \rightarrow KO_2$
- 5) $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$
- 6) $H_2O_2 + 2KI + 2HCl \rightarrow 2KCl + 2H_2O + I_2\downarrow$
или $H_2O_2 + 3KI + 2HCl \rightarrow 2KCl + 2H_2O + KI_3$;
- 7) $2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$;
- 8) $4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$;

3. Из уравнений реакций 7 и 8 видно, что пероксид натрия при поглощении 2 молей CO_2 выделяет 1 моль O_2 , а супероксид калия при поглощении 2 молей CO_2 выделяет 3 моль O_2 . Если суммировать реакции 7 и 8 получится искомое соотношение CO_2 и кислорода:



Ясно, что для равенства количества вещества поглощённого CO_2 количеству вещества выделившегося кислорода, необходимо смешать KO_2 и Na_2O_2 в мольном соотношении 2 : 1. Расчёт массовой доли проще всего произвести по смеси, содержащей по 1 моль пероксида натрия:

$$\omega(Na_2O_2) = \frac{M(Na_2O_2)}{M(Na_2O_2) + 2 \cdot M(KO_2)} = 35.45 \%, \quad \omega(KO_2) = 64.55 \%.$$

4. Согласно условиям задачи, в минуту $21 - 16 = 5 \%$ воздуха превращается из кислорода в углекислый газ. При указанных условиях молярный объём идеального газа:

$$V_M = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8.314 \cdot 298}{101325} \approx 24.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 24.5 \text{ л}$$

Человек выдыхает углекислого газа:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot V}{V_M} = \frac{0.05 \cdot 7 \text{ л/мин}}{24.5 \text{ л/моль}} = 14.3 \text{ ммоль/мин.}$$

В смеси содержится по:

$$\nu(\text{KO}_2) = \frac{\omega(\text{KO}_2) \cdot m}{M(\text{KO}_2)} = 4.54 \text{ моль}, \quad \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot m}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} = 2.27 \text{ моль.}$$

Всего в реакцию могут вступить:

$$\nu_{\text{макс}}(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{KO}_2)}{2} + \nu(\text{Na}_2\text{O}_2) = 4.54 \text{ моль.}$$

Такое количество CO_2 полностью израсходует кассету для регенерации.

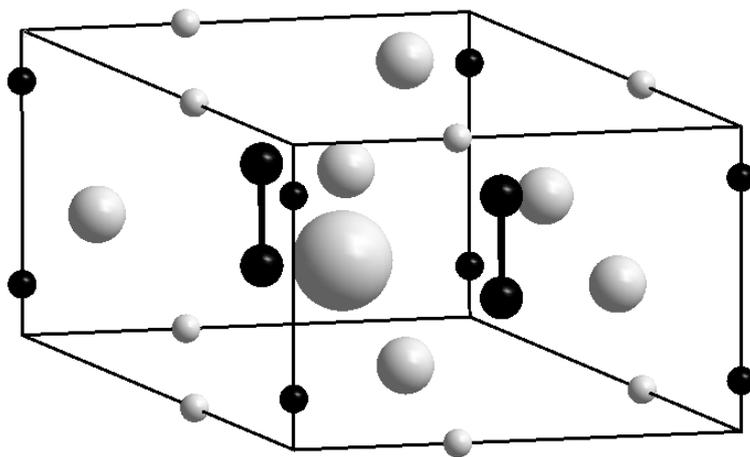
Значит, срок службы такой кассеты равен:

$$t = \frac{4.54 \text{ моль}}{0.0143 \text{ ммоль/мин}} = 317 \text{ мин} \approx 5.3 \text{ ч.}$$

5. Определим для приведенных элементарных ячеек соотношение черных и белых шариков. Атомы в вершинах ячейки принадлежат на $1/8$, атомы на ребрах – на $1/4$, атомы на гранях на $1/2$, а атомы, расположенные внутри ячейки, принадлежат ей полностью. Причём, принадлежность атома к ячейке определяется положением его центра.

		вершина	ребро	грань	объём	Итого	Ч : Б
A	ч	$8 \cdot 1/8$		$6 \cdot 1/2$		4	1 : 2
	б				8	8	
B	ч		$8 \cdot 1/4$	$8 \cdot 1/2$	2	8	2 : 1
	б		$12 \cdot 1/4$	0	1	4	
C	ч	$8 \cdot 1/8$				1	1 : 3
	б		$4 \cdot 1/4$	$4 \cdot 1/2$		3	
D	ч		$8 \cdot 1/4$		4	6	1 : 1
	б		$8 \cdot 1/4$	$6 \cdot 1/2$	1	6	

Для наглядности на общем виде ячейки вещества **D** относительный размер атомов отражает степень их принадлежности к ячейке:



Глядя на соотношение атомов в соединениях легко определить $C = Li_3N$;
 $D = Na_2O_2$.

В Li_2O и KO_2 соотношение элементов 2:1 и 1:2. Т.к. в условии ничего не говорится про окраску, она не может служить основанием для выбора соединений. Наличие в структуре **B** связей между черными шариками однозначно указывает на KO_2 , в структуре, которого присутствуют супероксид-анионы. Таким образом, $A = Li_2O$, $B = KO_2$.

Система оценивания:

1.	Элементы $X - Z$, по 1 баллу. Вещества X_1, X_0, Y_0, Z_0 – по 0.5 балла Подтверждение состава Y_0 – 1 балл	6 баллов
2.	Уравнения реакций $1 - 8$ – по 1 баллу	8 баллов
3.	Расчёт массовых долей Y_0 и Z_0	1 балл
4.	Расчёт срока службы: скорость выработки CO_2 – 1 балл максимальное количество поглощённого CO_2 – 1 балл расчёт времени – 1 балл <i>Если верный расчёт произведён без промежуточных вычислений, выставляется полный балл</i>	3 балла
5.	Соотнесение структур $A - D$ по 0.5 балла <i>ответ должен быть обоснован</i>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Масса урана в залежи O-1: $m_{U,O-1} = 0.6 \cdot 9000 = 5400$ тонн

Общая масса залежи O-1: $m_{O-1} = m_{U,O-1} / 0.00205 = 5400 : 0.00205 = 2.634 \cdot 10^6$ тонн = $2.634 \cdot 10^9$ кг

Объем залежи: $V_{O-1} = m_{O-1} / \rho = 2.634 \cdot 10^9 : 2900 = 9.083 \cdot 10^5 \text{ м}^3$

Глубина залежи равна отношению объема к ширине и протяженности:

$$c = V/(ab) = 9.083 \cdot 10^5 : (70 \cdot 450) = \mathbf{29 \text{ м.}}$$

2. Выразим исходя из определения векового равновесия количество i -го изотопа через период полураспада и содержание урана-235.

$$\frac{n_i}{n_{235\text{U}}} = \frac{\tau_i}{\tau_{235\text{U}}} \Rightarrow n_i = \frac{\tau_i n_{235\text{U}}}{\tau_{235\text{U}}}$$

То есть количество данного изотопа прямо пропорционально его периоду полураспада. Тогда меньше всего будет изотопа с наименьшим периодом полураспада, то есть ^{215}Po . Рассчитаем его массу.

Количество моль изотопов урана в месторождении:

$$n_{\text{U}} = m_{\text{U}} : M_{\text{U}} = 9 \cdot 10^9 \text{ г} : 238 \text{ г/моль} = 3.78 \cdot 10^7 \text{ моль}$$

$$n_{235\text{U}} = 0.0072 \cdot n_{\text{U}} = 0.0072 \cdot 3.78 \cdot 10^7 = 2.72 \cdot 10^5 \text{ моль}$$

$$n_{\text{Po}} = \frac{\tau_{\text{Po}} n_{235\text{U}}}{\tau_{235\text{U}}} = \frac{1.78 \cdot 10^{-3} \cdot 2.72 \cdot 10^5}{7.04 \cdot 10^8 \cdot 365.25 \cdot 24 \cdot 3600} = 2.18 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Po}} = 215 \cdot 2.18 \cdot 10^{-14} = \mathbf{4.7 \cdot 10^{-12} \text{ г}}$$

Таким образом, во всем месторождении около **4.7 пикограммов (!)** полония-215.

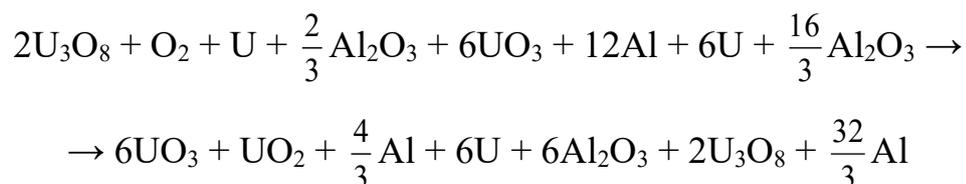
3. Найдем энтальпию реакции $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2$. Для получения этого уравнения реакции комбинированием имеющихся 4-х реакций необходимо взять реакцию, обратную четвертой, т. к. только в ней фигурирует кислород O_2 (с коэффициентом 1, но в правой части).

Кроме того, необходимо взять реакцию, обратную третьей, с коэффициентом 1/3, т. к. только в ней фигурирует UO_2 , но с коэффициентом 3 и в левой части.

Вторую реакцию надо взять с коэффициентом 6, т. к. в ее левой части фигурирует 1UO_3 , который фигурирует с коэффициентом 6 в правой части после использования реакции 4.

Реакцию, обратную первой, необходимо домножить на 2/3, т. к. коэффициент перед U_3O_8 должен быть 3, а в реакции 1 он равен 2.

Проверим эти соображения непосредственным сложением реакций с соответствующими коэффициентами:



После сокращения: $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2$.

Итак, $\Delta_f H(\text{UO}_2) = -\Delta H_4 - \frac{1}{3} \Delta H_3 + 6 \Delta H_2 - \frac{2}{3} \Delta H_1 = -1085 \text{ кДж/моль}$.

Энтальпия реакции $\text{UO}_2 + 4\text{HF}_{(г)} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{UF}_4) + 2 \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H(\text{UO}_2) - 4 \Delta_f H(\text{HF}_{(г)}) \approx -169 \text{ кДж/моль}$$

4. Молярная масса UF_6 , полученного из природных источников, равна 352 г/моль, тогда средняя молярная масса смеси $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ равна

$$M_{\text{ср}} = (1 - 0.0019) \cdot 352 = 351.33 \text{ г/моль}$$

Если мольная доля $^{235}\text{UF}_6$ с молярной массой 349 г/моль равна x , то мольная доля $^{238}\text{UF}_6$ с молярной массой 352 г/моль равна $1 - x$.

$$349 \cdot x + 352(1 - x) = 351.33$$

$$x = 0.222 \approx 22 \%$$

Отметим, что такая высокая степень обогащения не используется в реакторах АЭС, но используется в некоторых исследовательских реакторах.

Система оценивания:

1	Расчет массы урана, массы залежи, объема залежи и глубины залежи – по 1 баллу	4 балла
2	Вывод о ^{215}Po с объяснением – 2 балла Расчет количества урана-235, количества полония-215, массы полония-215 – по 1 баллу	5 баллов
3	Вывод формулы для энтальпии образования и расчет значения энтальпии образования – по 2 балла Выражение для энтальпии реакции и расчет энтальпии реакции – по 2 балла	8 баллов
4	Расчет средней молярной массы – 1 балл Расчет содержания $^{235}\text{UF}_6$ – 2 балла	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ
(основной комплект)

для жюри

2 тур

2020–2021

Решения задач экспериментального тура

Девятый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)

1. Заполним таблицу:

	Na ₂ CO ₃	KCl	BaCl ₂	AlCl ₃	ZnSO ₄	Pb(NO ₃) ₂
HCl	↑	–	–	–	–	↓
H ₂ SO ₄	↑	–	↓	–	–	↓
NH ₃ ·H ₂ O	–	–	–	↓	↓ р. в изб.	↓

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$
- 4) $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (недост.) = $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 6) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (изб.) = $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
или $\text{ZnSO}_4 + 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (изб.) = $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 8) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 9) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

3. Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных.

1) Исходя из заполненной нами таблицы, заметим, что HCl позволяет сразу однозначно идентифицировать два вещества – Na₂CO₃ и Pb(NO₃)₂. Поэтому начнем идентификацию с помощью именно этого реактива. Перенесем в 6 чистых пробирок по несколько капель идентифицируемых растворов и добавим по несколько капель HCl. В пробирке, где наблюдается выделение газа (*реакция 1*), был Na₂CO₃. А в пробирке, где выпал белый

осадок (*реакция 7*) – **Pb(NO₃)₂**. В других 4 пробирках изменений не наблюдаем.

2) К растворам в этих 4 пробирках добавим H₂SO₄. В одной пробирке наблюдаем выпадение белого осадка (*реакция 3*). Это может быть только BaSO₄. Значит, в данной пробирке присутствовал **BaCl₂**.

3) Осталось нераспознанными три вещества – KCl, AlCl₃ и ZnSO₄. Для их идентификации перенесем по несколько капель соответствующих исходных растворов в чистые пробирки и будем прибавлять по каплям NH₃·H₂O, каждый раз перемешивая содержимое и следя за происходящим. В пробирке, где наблюдается выпадение осадка (*реакция 5*) и дальнейшее его растворение при добавлении избытка NH₃·H₂O (*реакция 6*), был **ZnSO₄**. В пробирке, где осадок выпадает (*реакция 4*), но не растворяется в избытке реактива, присутствовал **AlCl₃**. В пробирке, где изменений не наблюдается, находится **KCl**.

4. Прежде всего заметим, что не все соли предложенного набора способны сосуществовать в растворе. Например, Pb(NO₃)₂ не может сосуществовать в растворе ни с одной другой солью. Значит, его можно сразу исключить из рассмотрения.

При идентификации смесей будем руководствоваться планом, аналогичным вышеописанному, начиная с п. 2 (п. 1 теряет смысл, так как Pb(NO₃)₂ в смесях отсутствует, а Na₂CO₃ может быть идентифицирован с помощью H₂SO₄ с тем же успехом, что и с помощью HCl):

Перенесем в 2 чистые пробирки по несколько капель идентифицируемых смесей и добавим по несколько капель H₂SO₄. В одной пробирке наблюдается выделение газа (*реакция 2*). Значит, одним из компонентов является **Na₂CO₃**. Заметим, что Na₂CO₃ не может сосуществовать в растворе ни с одной другой солью, кроме **KCl** – значит, это и есть второй компонент данной бинарной смеси.

В другой пробирке наблюдаем выпадение осадка (*реакция 3*). Значит, одним из компонентов этой смеси является BaCl_2 . Для обнаружения второго компонента (которым может быть только KCl и AlCl_3) перенесем в чистую пробирку несколько капель данной смеси и добавим $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наблюдаем выпадение осадка (*реакция 4*). Значит, вторым компонентом является AlCl_3 .

Система оценивания

1. Заполнение таблицы – 18 ячеек по 0,5 б	9 баллов
2. Уравнения реакций – 9 уравнений по 1 б (если неверно уравнены – по 0,5 б)	9 баллов
3. Идентификация веществ – 6 веществ по 2,5 б	15 баллов
4. Идентификация бинарных смесей – 2 смеси по 3,5 б	7 баллов
ИТОГО	40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую склянку) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом 2 балла. Таким образом, если необходим долив n склянок, штраф составляет $2(n-1)$ баллов, но не более 8 баллов.