

2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

2.2.4. Задания 11 класса

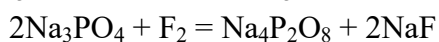
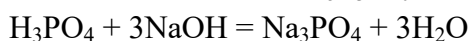
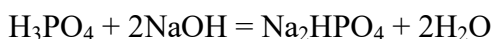
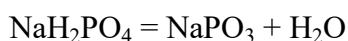
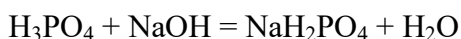
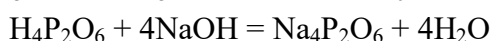
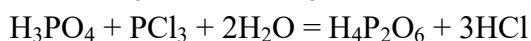
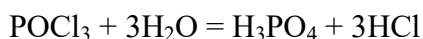
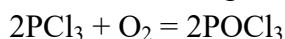
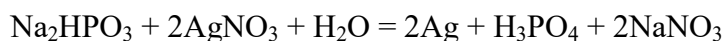
Задача №11-1

1. Молекула, имеющая геометрию тригональной пирамиды, по Гиллеспи описывается как AX_3E , следовательно, ее центральный атом имеет пять валентных электронов, три из которых участвуют в образовании связей, а еще два существуют в виде неподеленной электронной пары. Вероятнее всего, речь идет о галогениде неметалла V группы – фосфора либо мышьяка, поскольку в ходе дальнейших превращений они могут образовать трехосновную кислоту H_3XO_4 . Проверим наши предположения.

Если X – фосфор, то $M(X_1) = 31 / 0.2255 = 137.5$ г/моль, что соответствует PCl_3 .

Если X – мышьяк, то $M(X_1) = 75 / 0.2255 = 332.6$ г/моль – подходящих тригалогенидов нет, следовательно, на схеме зашифрованы превращения соединений фосфора.

Уравнения реакций:



2. В приготовленном растворе фосфорной кислоты (раствор А)

$$C(H_3PO_4) = 2.73 \cdot 1.689 \cdot 0.85 / 98 \cdot 0.2 = 0.2 \text{ M}$$

Тогда в половине раствора $n(H_3PO_4) = 0.2 \cdot 0.1 = 0.02$ моль

$$n_1(NaOH) = 0.2 \cdot 0.1 = 0.02 \text{ моль}$$

$$n_2(NaOH) = 0.06 \cdot 1 = 0.06 \text{ моль}$$

В растворе B $n(H_3PO_4) : n(NaOH) = 1 : 1$, следовательно, протекает реакция (8) с образованием дигидрофосфата натрия

$$C(NaH_2PO_4) = 0.02 / 0.3 = \mathbf{0.067 \text{ M}}$$

В растворе C $n(H_3PO_4) : n(NaOH) = 1 : 3$, протекает реакция (13) с образованием фосфата натрия

$$C(Na_3PO_4) = 0.02 / 0.16 = \mathbf{0.125 \text{ M}}$$

В растворе А рН определяется диссоциацией фосфорной кислоты по первой ступени (последующими ступенями диссоциации можно пренебречь):



$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} 7.1 \cdot 10^{-3} = \frac{[H^+]^2}{0.2 - [H^+]}, \quad \text{откуда } [H^+] = 0.0343 \text{ М}$$

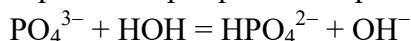
$$\text{pH} = -\lg 0.0343 = \mathbf{1.465}$$

В растворе В присутствует кислая соль, являющаяся амфолитом, для нее

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 6.2 \cdot 10^{-8}} = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg 2.1 \cdot 10^{-5} = \mathbf{4.68}$$

В растворе С pH определяется гидролизом фосфата по первой ступени:



$$K_c = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} 0.02 = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.125 - [\text{OH}^-]}, \quad \text{откуда } [\text{OH}^-] = 0.041 \text{ М}$$

$$\text{pOH} = -\lg 0.041 = 1.39, \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.39 = \mathbf{12.61}$$

Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Уравнения реакций	15×0,5 = 7,5 б
Молярные концентрации веществ в растворах А и В	2×0,5 = 1 б
pH растворов А–С.	3×0,5 = 1,5 б
Итого	10 баллов

Задача № 11-2

1. Так как Z и W образуют простые вещества - двухатомные газы, на их место подходят, например, H, N, O, Cl, F. Соль 3, вероятно, имеет состав $\text{M}(\text{ZW}_3)_2$ и является нитратом, т.е. можно предположить, что W = O, Z = N и уравнение имеет вид:



Полученная газовая смесь содержит 25% M, 50% NO_2 и 25% O_2 , ее молярная масса $\text{M}(\text{смеси}) = 2.539 \times 32 = 81.25 \text{ г/моль}$. Рассчитаем молярную массу M:

$\text{M}(\text{смеси}) = \text{M} \times 0.25 + 46 \times 0.5 + 32 \times 0.25 = 81.25$, откуда $\text{M} = 201$ – ртуть Hg.

Найдем молярную массу газовой смеси после разложения соли 2: $\text{M} = 32 \times 0.875 = 28 \text{ г/моль}$.

Раз один из газов — это азот, то очевидно, что второй газ должен иметь такую же молярную массу, это может быть угарный газ. В таком случае, случае соль 2 – фульминат ртути, Y = C.

Рассчитаем молярную массу соли 1:

$\text{M} = 201 / 0.6341 = 317 \text{ г/моль}$, $\text{M}(\text{X}) = (317 - 201 - 12 \times 2 - 14 \times 2) / 2 = 32$, X = S, соль 1 – тиоцианат (роданид) ртути.

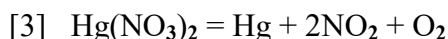
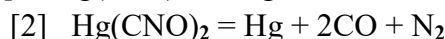
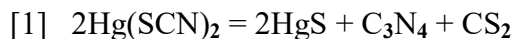
Итак, M = Hg, X = S, Y = C, Z = N, W = O (символы элементов не оцениваются)

соль 1 = $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ или $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ – тиоцианат (роданид) ртути

соль 2 = $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ – фульминат ртути

соль 3 = $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

2. Уравнения реакций разложения солей:



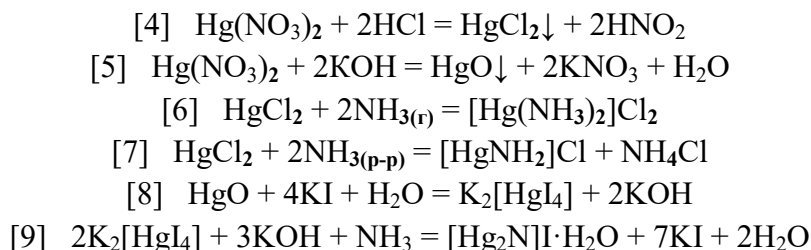
3. При растворении нитрата ртути в соляной кислоте получается хлорид ртути (II) (сулема) HgCl_2 (А), а при растворении в щелочи образуется неустойчивый гидроксид ртути, который сразу же разлагается до оксида HgO (Б). Взаимодействие хлорида ртути (II) с газообразным аммиаком приводит к аммиакату $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ ($\omega(\text{Hg}) = 201/306 = 65.69\%$), в водном аммиаке образуется амидный комплекс $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ ($\omega(\text{Hg}) = 201/252.5 = 79.6\%$). При

действии на оксид ртути избытка водного раствора иодида калия образуется тетраиодомеркурат $K_2[HgI_4]$. Данное вещество является качественным реактивом на аммиак и соли аммония (реактив Несслера), образуя с ними бурый осадок $[Hg_2N]I \cdot H_2O$ ($\omega(Hg) = 201 \times 2 / 561 = 71.66\%$).

Таким образом,

A = $HgCl_2$, **Б** = HgO , **В** = $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, **Г** = $[HgNH_2]Cl$, **Д** = $K_2[HgI_4]$,
Е = $[Hg_2N]I \cdot H_2O$

4. Уравнения реакций



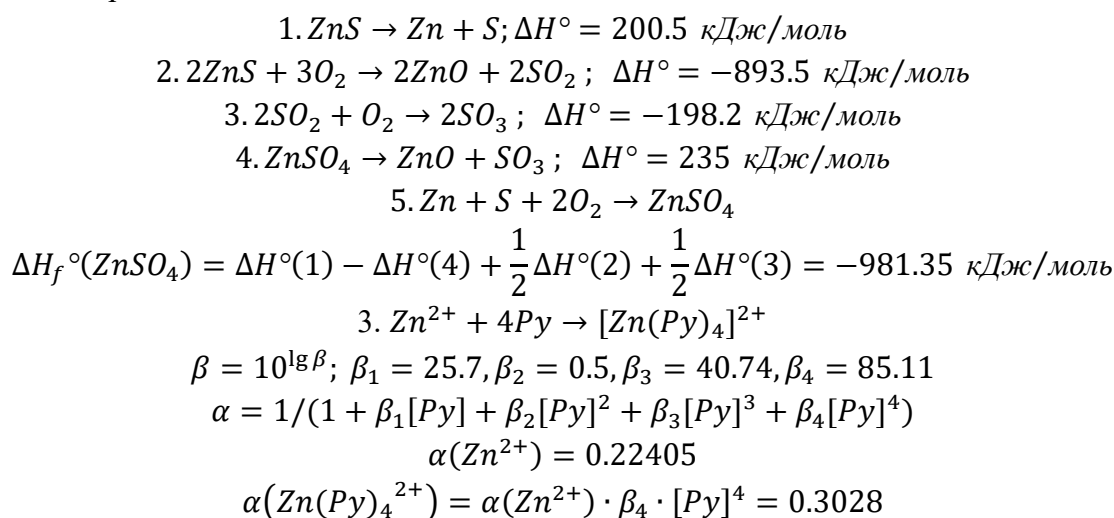
Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Формулы солей 1–3	$3 \times 0,5 = 1,5$ б
Названия солей 1 и 2	$2 \times 0,5 = 1$ б
Уравнения реакций разложения солей 1–3	$3 \times 0,5 = 1,5$ б
Формулы веществ А–Е	$6 \times 0,5 = 3$ б
Уравнения реакций 4–9	$6 \times 0,5 = 3$ б
Итого	10 баллов

Задача № 11-3

1. Заряд ядра дочерних продуктов β^- -распада на 1 больше, чем у исходного нуклида. Так как дочерним является ${}_{31}Ga$, заряд ядра будет $31 - 1 = 30$, что соответствует ${}_{30}Zn$.

2. Уравнения реакций:



4. ${}_{30}Zn$ 30 электронов; ${}_{30}Zn^{2+}$ 28 электронов. Ближайший благородный газ – ${}_{36}Kr$ 36 электронов. Каждый бромид-ион дает 2 электрона, в случае трех бромид-ионов электронов будет $28 + 3 \cdot 2 = 34$ (комплекс неустойчив), в случае четырех $28 + 4 \cdot 2 = 36$ (комплекс устойчив).

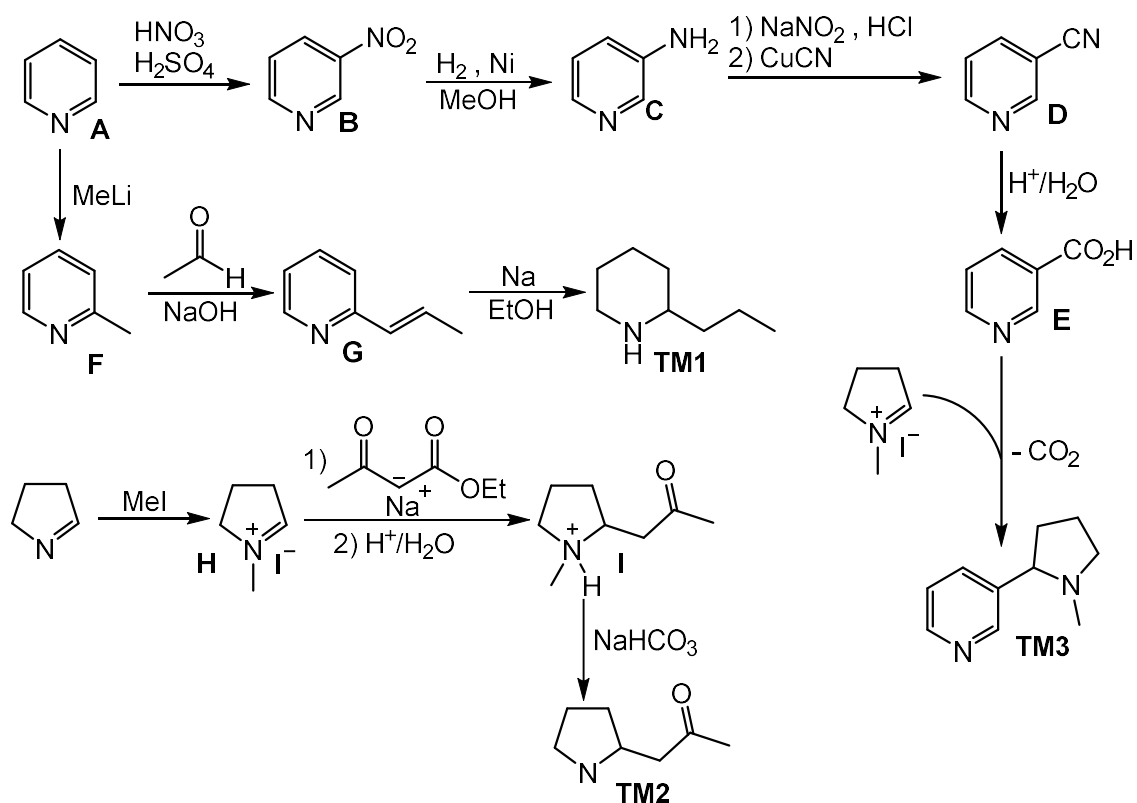
5. ЭДТА – полиидентатный лиганд, поэтому образует с большинством металлов комплексы с отношением EDTA/Met = 1:1.

$$C(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \times 7.8 / 10 = \mathbf{0.078 \text{ M}}$$

Система оценивания

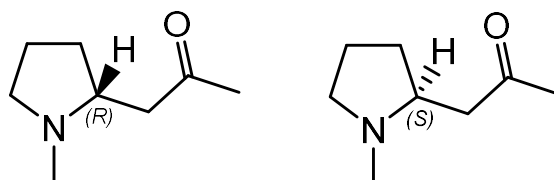
Элемент ответа	Баллы
Определение элемента X	1 б.
Коэффициенты в реакциях 1 – 4	0.25×4 = 1 б.
Расчет энтальпии образования	3 б.
Реакция с пиридином	0.5 б.
Мольные доли Zn^{2+} и $[\text{Zn}(\text{Py})_4]^{2+}$	1×2 = 2 б.
Устойчивость комплексов	0.5×2 = 1 б.
Отношение ЭДТА/Металл	0.5 б.
Расчет концентрации Zn^{2+}	1 б.
Итого	10 б.

Задача № 11-4

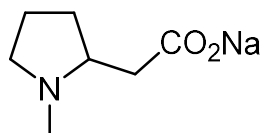


Получить **E** можно, достаточно окислить никотин сильным окислителем (HNO_3 , CrO_3)

Изомеры:



Новый продукт:



Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Структуры ТМ1 – ТМ3	1×3 = 3 б.
Структуры А – I	0.5×9 = 4.5 б.
Возможность получения E	0.5 б.
Изомеры гигрина	1 б.
Новый продукт реакции	1 б.
Итого	10 б.

Задача № 11-5

1. Молярная масса металла связана с его плотностью и объемом V элементарной ячейки следующим соотношением:

$$M = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{Z}$$

В гексагональной решетке на одну ячейку приходится $Z = 6$ атомов. Площадь правильного шестиугольника со стороной a : $S = 3\sqrt{3} \cdot a^2 / 2$, объем элементарной ячейки:

$$V = 3\sqrt{3} \cdot a^2 c / 2 = 3\sqrt{3} \cdot (2.706)^2 \cdot 4.268 / 2 = 81.2 \text{ \AA}^3 = 81.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Тогда, молярная масса M :

$$M = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{Z} = 12.41 \cdot 81.2 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 6 = 101.1 \text{ г/моль} - \text{это рутений Ru}$$

Молярная масса соли А равна $101 / 0.4866 = 207.5 \text{ г/моль}$, что соответствует RuCl_3

Для вещества Б сумма массовых долей меньше 100%, остаток (5.84%), скорее всего, приходится на водород. Тогда соотношение молей элементов:

$$n(\text{Ru}): n(\text{O}): n(\text{Cl}): n(\text{N}): n(\text{H}) = \frac{0.3531}{101} : \frac{0.1118}{16} : \frac{0.2483}{35.5} : \frac{0.2284}{14} : \frac{0.0584}{1} =$$

$$= 0.0035 : 0.007 : 0.007 : 0.016 : 0.0584 = 3 : 6 : 6 : 14 : 50$$

Простейшая формула $\text{Ru}_3\text{Cl}_6\text{O}_6\text{N}_{14}\text{H}_{50}$, что соответствует пику молекулярного иона 858 г/моль.

Бромат натрия является сильным окислителем, рутений должен перейти в высокую степень окисления. Есть два варианта: +6 или +7, но в условии сказано об однозарядном анионе, поэтому подойдет перрутеноат RuO_4^- , следовательно

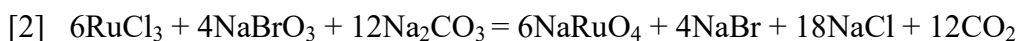


Таким, образом,



Уравнения реакций





2. Рассчитаем изотоническое давление в растворе вещества Б без учета диссоциации:

$$\pi = CRT = 0.00858 / (858 \cdot 0.1) \cdot 8.314 \cdot 298 = 0.2478 \text{ кПа}$$

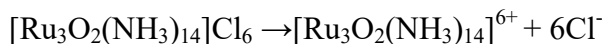
$$\text{Изотонический коэффициент } i = 1.734 / 0.2478 = 7$$

Это означает, что данное соединение диссоциирует в растворе на 7 ионов.

Очевидно, что комплекс содержит аммиак, а также кристаллизационную воду (потеря массы при 150°C), количество которой найдем по уменьшению массы: $858 \cdot 0.0839 = 72$, что соответствует 4 молекулам воды. С учетом этого, истинная формула вещества:

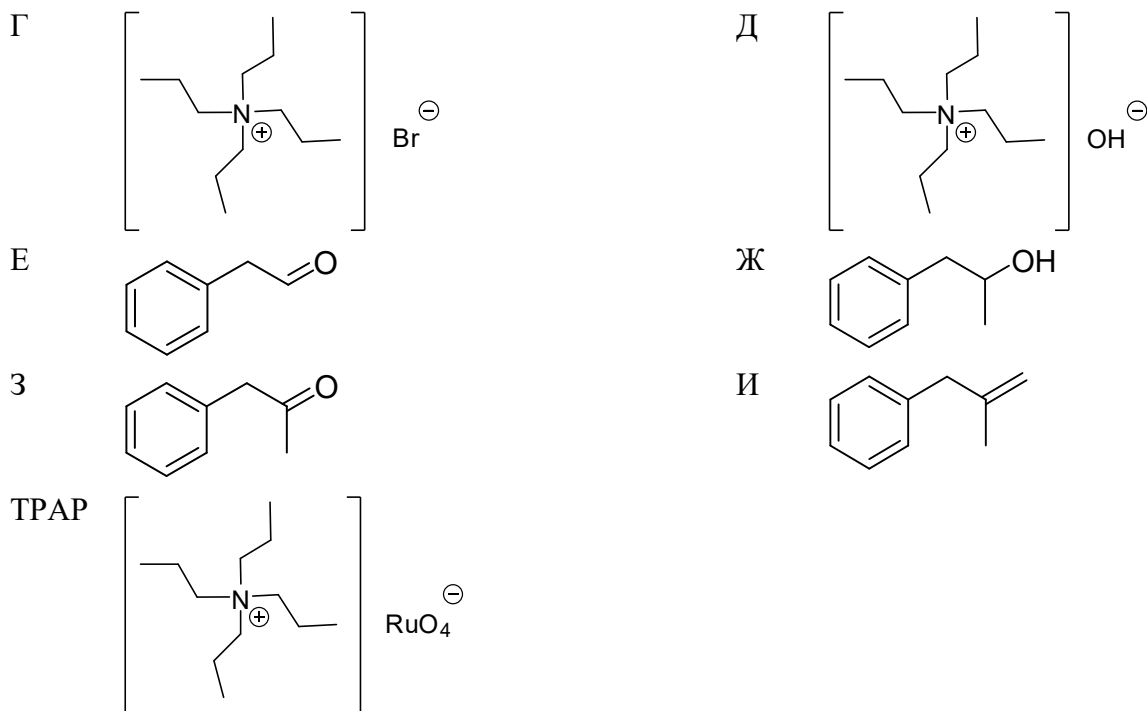


Уравнение диссоциации:



3. При действии избытка пропилбромид на аммиак образуется бромид тетрапропиламмония Г, который при обработке водной суспензией оксида серебра переводят в гидроксид тетрапропиламмония Д. Реакция вещества Д с перрутеном натрия является реакцией обмена и приводит к **перрутенату тетрапропиламмония** $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$ (ТРАР). ТРАР мягко окисляет первичные спирты до альдегидов, а вторичные – до кетонов. Реакция альдегида Е с реактивом Гриньяра дает вторичный спирт Ж, который окисляется до кетона З, далее вступающего в реакцию Виттига.

Структурные формулы веществ:



Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Металл М и брутто-формулы солей Б и В	3×1 = 3 б
Формула А	0,5 б
Уравнения реакций 1 и 2.	2×0,5 = 1 б
Изотонический коэффициент	0,5 б
Формула комплекса Б ,	0,5 б
Уравнение диссоциации Б в растворе.	0,5 б
Структурные формулы веществ Г–И и ТРАР.	7×0,5 = 3,5 б
Название (расшифровка) ТРАР	0,5 б
Итого	10 баллов