

2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

2.1. Критерии оценивания заданий Отборочного теоретического тура

2.1.2. Задания 9 класса

Задача №9-1

В лаборатории были найдены три вещества, содержащие азот и неизвестные 1. Зная брутто-формулы веществ **A–B** и массовые доли азота в них, можно легко рассчитать молярные массы данных веществ:

$$M(A) = 14 / 0.1386 = 101 \text{ г/моль}$$

$$M(B) = 14 \cdot 2 / 0.1556 = 180 \text{ г/моль}$$

$$M(B) = 14 \cdot 3 / 0.1736 = 242 \text{ г/моль}$$

Тогда можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} 14 + M(X) + M(Y) \cdot 3 = 101 \\ 14 \cdot 2 + M(Z) + M(Y) \cdot 6 = 180 \\ 14 \cdot 3 + M(Z) + M(Y) \cdot 9 = 271 \end{cases}$$

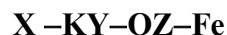
Решая данную систему, получим:

$$M(X) = 39 \text{ г/моль} - \text{это калий } \mathbf{K}$$

$$M(Y) = 16 \text{ г/моль} - \text{это кислород } \mathbf{O}$$

$$M(Z) = 56 \text{ г/моль} - \text{это железо } \mathbf{Fe}$$

Таким образом,



Электронная конфигурация железа: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Теперь, зная неизвестные элементы, получим следующие брутто-формулы зашифрованных веществ:



Формулы, записанные в «привычном» виде, показывают, что данные вещества – нитраты. При разложении нитрата калия выделяется кислород O_2 – газ Г. При разложении нитратов железа выделяется смесь кислорода и диоксида азота NO_2 – газа Д, а в качестве твердого остатка образуется оксид железа (III) Fe_2O_3 , то есть при разложении нитрата железа (II) степень окисления железа увеличивается до +3 за счет окисления его частью выделяющегося кислорода. Аналогично, нитрат железа (II) окисляется в нитрат железа (III) действием концентрированной азотной кислоты. При добавлении гидроксида натрия к нитрату железа (II) выпадает зеленоватый осадок гидроксида железа (II) $Fe(OH)_2$ (вещество Е, в чистом виде – белое вещество), который окисляется на воздухе до гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$ (или $FeOOH$, или $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) бурого (коричневого) цвета (вещество Ж). Окисление $Fe(OH)_3$ бромом в присутствии гидроксида натрия приводит к образованию феррата (VI) натрия Na_2FeO_4 (вещество З).

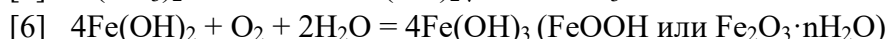
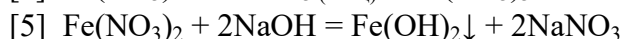
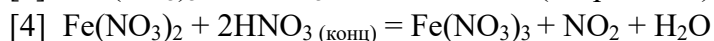
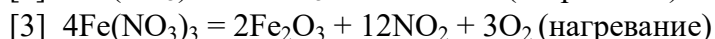
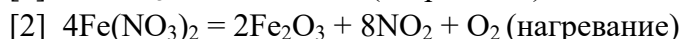
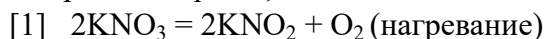
Таким образом,

А – KNO_3 **Б – $Fe(NO_3)_2$** **В – $Fe(NO_3)_3$**

Г – O_2 **Д – NO_2** **Е – $Fe(OH)_2$**

Ж – $Fe(OH)_3$ **З – Na_2FeO_4**

2. Уравнения реакций



3. На разложение по реакции 2 было взято

$$n(Fe(NO_3)_2) = 72 / 180 = 0.4 \text{ моль}$$

Если бы $Fe(NO_3)_2$ разложился полностью, то, в соответствии с уравнением реакции 2, было бы получено:

$$n(NO_2) = 0.8 \text{ моль}, n(O_2) = 0.1 \text{ моль}$$

$$\Sigma n(\text{газов}) = 0.9 \text{ моль} \quad \Sigma V(\text{газов}) = 0.9 \times 22.4 = 20.16 \text{ л}$$

По условию выделилось 10.08 л газовой смеси (в 2 раза меньше), значит, разложилась только половина (0.2 моль) $Fe(NO_3)_2$. Оставшийся $Fe(NO_3)_2$ (0.2 моль) и будет реагировать с $NaOH$.

$$m(NaOH) = 240 \times 0.1 = 24 \text{ г} \quad n(NaOH) = 24 / 40 = 0.6 \text{ моль}$$

Гидроксид натрия взят в избытке, следовательно, в соответствии с уравнением реакции 5 выпадет 0.2 моль $Fe(OH)_2$, образуется 0.4 моль $NaNO_3$ и останется:

$$n(NaOH)_{\text{ост}} = 0.6 - 0.2 \times 2 = 0.2 \text{ моль} \quad m(NaOH)_{\text{ост}} = 0.2 \times 40 = 8 \text{ г}$$

$$m(Fe(OH)_2) = 0.2 \times 90 = 18 \text{ г} \quad m(NaNO_3) = 0.4 \times 85 = 34 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора}) = 240 + 0.2 \times 180 - 18 = 258 \text{ г}$$

$$\omega(NaNO_3) = 34 / 258 = \mathbf{0.1318} \text{ или } \mathbf{13.18\%}$$

$$\omega(NaOH) = 8 / 258 = \mathbf{0.031} \text{ или } \mathbf{3.1\%}$$

Система оценивания

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Элементы X, Y, Z и формулы веществ А–З	$11 \times 0,5 = \mathbf{5,5 \text{ б}}$
2.	Уравнения реакций 1–7	$7 \times 0,5 = \mathbf{3,5 \text{ б}}$
3.	Массовые доли веществ (%) в растворе	$2 \times 0,5 = \mathbf{1 \text{ б}}$

	Итого	10 баллов
--	--------------	------------------

Задача №9-2

1. По массовым долям лития определим формулы

а) $x_1:y_1 = (36,625/6,94) : (63,375/12) = 5,28 : 5,28 = 1 : 1 \Rightarrow \text{LiC}$; (1 балл)

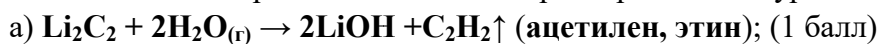
б) $x_2:y_2 = (69,8/6,94) : (30,2/12) = 10,06 : 2,52 = 4 : 1 \Rightarrow \text{Li}_4\text{C}$. (1 балл)

С учетом числа атомов лития в карбидах получим формулы и молярные массы:

$$\text{Li}_2\text{C}_2, M_1 = 37,88 \text{ г/моль (0,5 балла)}$$

$$\text{Li}_4\text{C}, M_2 = 39,76 \text{ г/моль. (0,5 балла)}$$

2. Взаимодействие карбидов с водяным паром протекает по уравнениям:



3. Вычислим объемы газообразных продуктов (при н. у.), приходящиеся на единицу массы соответствующего карбида из отношения молярного объема к молярной массе:

$$V_M(\text{C}_2\text{H}_2)/M(\text{Li}_2\text{C}_2) = 22,4/37,88 = 0,59134 \text{ л/г, (0,5 балла)}$$

$$V_M(\text{CH}_4)/M(\text{Li}_4\text{C}) = 22,4/39,76 = 0,56338 \text{ л/г. (0,5 балла)}$$

Приведём объём смеси газов к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{99,76 \cdot 150 \cdot 273}{101,325 \cdot 300} = 134,392 \text{ л. (1 балл)}$$

Составим систему уравнений:

$$m(\text{Li}_2\text{C}_2) + m(\text{Li}_4\text{C}) = 231,2,$$

$$0,59134 \cdot m(\text{Li}_2\text{C}_2) + 0,56338 \cdot m(\text{Li}_4\text{C}) = 134,392. (1 \text{ балл})$$

Решим систему уравнений:

$$m(\text{Li}_4\text{C}) = 231,2 - m(\text{Li}_2\text{C}_2),$$

$$0,59134 \cdot m(\text{Li}_2\text{C}_2) + 0,56338 \cdot (231,2 - m(\text{Li}_2\text{C}_2)) = 134,392,$$

$$(0,59134 - 0,56338) \cdot m(\text{Li}_2\text{C}_2) = 134,392 - 130,253456,$$

$$0,02796 \cdot m(\text{Li}_2\text{C}_2) = 4,139,$$

$$m(\text{Li}_2\text{C}_2) = 148,02 \text{ г,}$$

$$m(\text{Li}_4\text{C}) = 231,2 - 148,02 = 83,18 \text{ г. (1 балл)}$$

Рассчитаем массовые доли карбидов:

$$\omega(\text{Li}_2\text{C}_2) = \frac{m(\text{Li}_2\text{C}_2)}{m(\text{Li}_2\text{C}_2) + m(\text{Li}_4\text{C})} \cdot 100 \% = 148, \frac{02}{(148,02 + 83,18)} \cdot 100 = 64 \%;$$

$$\omega(\text{Li}_4\text{C}) = 36 \%. (1 \text{ балл})$$

Итого: 10 баллов.

Задача №9-3

1. Определить элемент **X** можно разными способами. Один из них – с помощью вещества

З. Соединение **З** – бинарное и газ По содержанию элемента **X** логично предположить, что второй элемент значительно более лёгкий, при этом его массовая доля равна всего 8.82%. Допустим, что этим вторым элементом является водород, тогда состав вещества **З** можем записать как XH_n . Отсюда молекулярная масса **З** равна:

$$M(\text{З}) = A(\text{H}) \cdot n \cdot 100\% / \omega(\text{H}) = 1 \cdot n \cdot 100\% / 8.82 = 11.34 \cdot n.$$

при $n=1$ получаем $M(\text{З})= 11.34 \text{ г/моль}$, $A(\text{X})=10.34 \text{ г/моль}$ – не подходит;

при $n=2$ получаем $M(\text{З})=22.68 \text{ г/моль}$, $A(\text{X})=20.68 \text{ г/моль}$ – не подходит;

при $n=3$ получаем $M(\text{З})=34.01 \text{ г/моль}$, $A(\text{X})=31 \text{ г/моль}$ – соответствует фосфору (Р).

Таким образом, элемент **X** – Р (фосфор), вещество **З** – PH_3 (фосфин).

2. Состав клатрата **И** можно определить с помощью системы уравнений:

$$34 \cdot x + 18 \cdot y = 1100,$$

$$75.27 = (18 \cdot y) \cdot 100\% / 1100,$$

$$y = 46, x = 8.$$

Следовательно, состав клатрата **И** - $8\text{PH}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$.

3. Исходя из условия задачи, молекулярная масса вещества **В** равна:

$$30.10 = (2 \cdot 31 \cdot 100\%) / M(\mathbf{B}), M(\mathbf{B}) = 206 \text{ г/моль}.$$

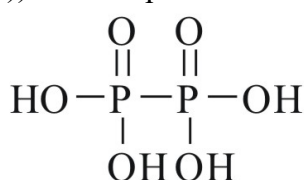
В состав **В** можно записать следующим образом: $\text{Na}_x\text{P}_2\text{O}_y\text{H}_z$. На фрагмент $\text{Na}_x\text{O}_y\text{H}_z$ приходится 144 г/моль, тогда

при $x=1$ масса O_yH_z равна $144-23=121$ г/моль, ни одна комбинация целых чисел y и z не подходит;

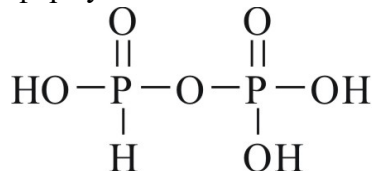
при $x=2$ масса O_yH_z равна $144-46=98$ г/моль, при $y=6$ значение $z=2$ – подходит.

Следовательно, состав вещества **В** – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$.

4. При небольшом нагревании вещества **А** происходит потеря массы, равная 108 г/моль. Вероятно, молекула **А** теряет воду, что соответствует 6 молекулам воды ($108/18$). Отсюда возможный состав **А** - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается массовой долей фосфора $\omega_{\text{P}}=19.75\%$. Следовательно кислота **К** имеет состав $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, а указание на то, что она четырёхосновная позволяет установить, что это *фосфорноватая* кислота, которая со временем изомеризуется в трёхосновную *фосфористофосфорную* кислоту **Л** ($\text{H}_3(\text{PNO}_2)(\text{PO}_4)$). Ниже приведены структурные формулы этих кислот:



фосфорноватая кислота



фосфористофосфорная кислота

5. По массовой доле и числу атомов фосфора (элемент **Х**) в составе соединений **Б**, **Г**, **Д**, **Е** и **Ж** устанавливаем их состав. Рассмотрим на примере веществ **Б** и **Ж**.

$M(\mathbf{Б}) = A(\text{P}) \cdot n(\text{P}) \cdot 100\% / \omega(\text{P}) = 31 \cdot 1 \cdot 100 / 30.39 = 102$ г/моль; т.к. в состав **Б** входит один атом фосфора то, на «остаток» (состав остатка очевиден по условию $\text{Na}_x\text{O}_y\text{H}_z$) приходится 71 г/моль. Если принять, что $x=1$ (один атом Na), то на долю O_yH_z приходится 48 г/моль, что соответствует 3 атомам кислорода. Значит состав **Б** – NaPO_3 (метафосфат натрия).

$M(\mathbf{Ж}) = A(\text{P}) \cdot n(\text{P}) \cdot 100\% / \omega(\text{P}) = 31 \cdot 2 \cdot 100 / 32.63 = 190$ г/моль; т.к. в состав **Ж** входит два атома фосфора то, на «остаток» (состав остатка очевиден по условию $\text{Na}_x\text{O}_y\text{H}_z$) приходится 128 г/моль.

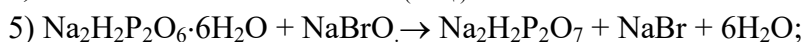
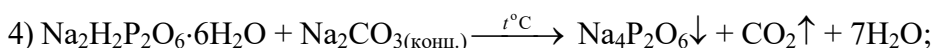
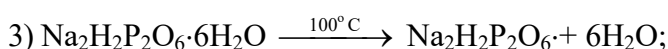
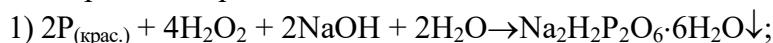
при $x=1$ масса O_yH_z равна $128-23=105$ г/моль, ни одна комбинация целых чисел y и z не подходит;

при $x=2$ масса O_yH_z равна $128-46=82$ г/моль, при $y=5$ значение $z=2$ – подходит.

Следовательно, состав вещества **Ж** – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ или $\text{Na}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)$.

Аналогично может быть рассчитан состав веществ **Г**, **Д** и **Е**.

6. Уравнения реакций:



Ответ: X – P_(красн.); А – Na₂H₂P₂O₆·6H₂O; Б - NaPO₃; В - Na₂H₂P₂O₆; Г – Na₄P₂O₆; Д – Na₂H₂P₂O₇; Е – NaH₂PO₄; Ж – Na₂(P₂H₂O₅); З - PH₃; И - 8PH₃·46H₂O; К - H₄P₂O₆; Л – H₃(PHO₂)(PO₄).

Система оценивания

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Определение элемента X	0.5 б.
2.	Соединения А-Л (кроме И)	0.5×10 = 5 б.
3.	Соединение И	1б.
4.	Структурные формулы К и Л	0.25×2 = 0.5 б.
5.	Уравнения реакций 1-6	0.5×6 = 3 б.
	Итого	10 баллов

Задача №9-4

1. Исходя из описания свойств гидроксидов А и Б, можно сделать вывод, что А является кислотой, а Б проявляет амфотерные свойства. Наиболее известной нерастворимой кислотой является кремниевая кислота H₂SiO₃ (или SiO₂×H₂O), при ее разложении образуется SiO₂, который очень распространен в природе и является основой ряда драгоценных камней.

$$M(H_2SiO_3) = 78 \text{ г/моль}$$

Амфотерный гидроксид, имеющий такую же молярную массу, – это гидроксид алюминия Al(OH)₃, образующий при разложении еще один распространенный в природе оксид – Al₂O₃, который также является основой многих драгоценных камней.

$$M(Al_2O_3) / M(SiO_2) = 102 / 60 = 1.7 \text{ – соответствует условию}$$

Известно, что в природе широко распространены алюмосиликатные минералы, содержащие как SiO₂, так и Al₂O₃. Вероятно, что соединение Д, получаемое при сплавлении этих оксидов, представляет собой именно алюмосиликат состава SiO₂×Al₂O₃, так как оксиды сплавляли в мольном соотношении 1 : 1.

$$\omega(O) = 16 \cdot 5 / (60 + 102) = 0.4938 \text{ – соответствует условию}$$

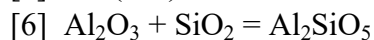
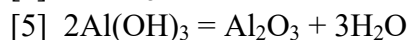
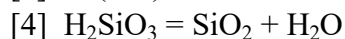
Следовательно, простейшая формула Д – SiO₂×Al₂O₃ или Al₂SiO₅.

Кремниевая кислота растворяется в щелочи с образованием соли – силиката натрия Na₂SiO₃. Гидроксид алюминия растворяется в кислоте с образованием соли – хлорида алюминия AlCl₃, и в щелочи – с образованием комплексной соли Na[Al(OH)₄] (или Na[Al(OH)₄(H₂O)₂], или Na₃[Al(OH)₆]).

Таким образом,



2. Уравнения реакций:



Рассчитаем количества веществ исходных реагентов:

$$n(AlCl_3) = 267 \cdot 0.1 / 133.5 = 0.2 \text{ моль}$$

$$n(NaOH) = 60 \cdot 0.2 / 40 = 0.3 \text{ моль}$$

По уравнению реакции $7n(\text{AlCl}_3) : n(\text{NaOH}) = 1 : 3$, следовательно, хлорид алюминия взят в избытке. В осадок выпадет:

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = n(\text{NaOH}) / 3 = 0.1 \text{ моль}$$

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \cdot 0.1 = 7.8 \text{ г}$$

В растворе будут присутствовать:

$$n(\text{AlCl}_3)_{\text{изб.}} = 0.2 - 0.1 = 0.1 \text{ моль} \quad m(\text{AlCl}_3) = 133.5 \cdot 0.1 = 13.35 \text{ г}$$

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{NaOH}) = 0.3 \text{ моль} \quad m(\text{NaCl}) = 58.5 \cdot 0.3 = 17.55 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра AlCl}_3) + m(\text{р-ра NaOH}) - m(\text{Al}(\text{OH})_3) = \\ = 267 + 60 - 7.8 = 319.2 \text{ г}$$

$$\omega(\text{AlCl}_3) = 13.35 / 319.2 = 0.0418 \text{ (4.18\%)}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 17.55 / 319.2 = 0.055 \text{ (5.5\%)}$$

Система оценивания

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формулы веществ А–З	$8 \times 0,5 = 4 \text{ б}$
2.	Уравнения реакций 1–6	$6 \times 0,5 = 3 \text{ б}$
3.	Уравнения реакций 7	0,5 б
	Масса осадка Б	0,5 б
	Массовые доли веществ (%) в растворе	$2 \times 1 = 2 \text{ б}$
	Итого	10 баллов

Задача № 9-5

Рассмотрим кристаллическую структуру элемента X:

$$\rho = \frac{n \cdot M_r}{V \cdot N_A}; \quad M_r = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{n}$$

Объем элементарной ячейки $V = a^3 = (5.148 \text{ Å})^3 = 136.432 \text{ Å}^3$ или $1.36432 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$).

На одну элементарную ячейку в объемно-центрированной кубической кристаллической решетке приходится 2 атома, $n = 2$. Подставив все значения в формулу, получим:

$$M_r = \frac{5.5 \text{ г/см}^3 \cdot 1.36432 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{2} = 225.86 \approx 226 \text{ г/моль}$$

Такой атомной массе соответствует радий (Ra).

Радий – щелочноземельный металл, поэтому его свойства близки к свойствам бария:

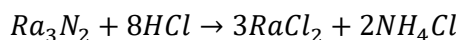
- $\text{Ra} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ra}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
- $2\text{Ra} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{RaO}$
- $\text{RaCl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{RaSO}_4 \downarrow$
- $\text{RaCl}_2 + 2\text{KF} \rightarrow \text{RaF}_2 + 2\text{KCl}$

Потемнение стекла (образование дефектов структуры), солей радия (радиолиз) и свечение воздуха (ионизация азота) вокруг активных образцов объясняется изрядной радиоактивностью.

При окислении радия на воздухе кроме оксида RaO образуется нерастворимый в воде нитрид Ra_3N_2 . Подтвердим это расчетами:

$$M(\text{Ra}_3\text{N}_2) = 706; \quad \omega(\text{Ra}) = \frac{226 \cdot 3}{706} 100\% = 96.03\%$$

Нитрид радия реагирует с соляной кислотой:



Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1	Определение элемента X	5 б.
2	Написание реакций 1 – 4	0.5×4 = 2 б.
3	Объяснение свойств препаратов радия	1 б.
4	Написание формулы нитрида радия	1 б.
5	Реакция растворения нитрида в кислоте	1 б.