

2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

2.2.2. Задания 9 класса

Задача №9-1

1. По описанию признака реакции металла с кислотой Y (выделяется бесцветный газ, быстро бурящийся на воздухе - NO) делаем вывод, что Y – азотная кислота.

При реакции соли Y с цинком выпадает красный осадок, что вероятно указывает на выпадение меди, то есть металл X – медь, а соль Z – нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Рассчитаем состав кристаллогидрата, выделяемого при упаривании раствора:

$$M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) / \omega(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 188 / 0.77644 = 242 \text{ г/моль}$$

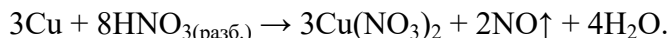
$$n = (242 - 188) / 18 = 3, \text{ то есть формула кристаллогидрата } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Таким образом,



Кристаллогидрат – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой:



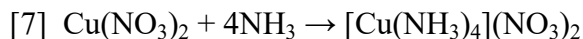
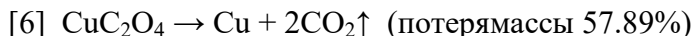
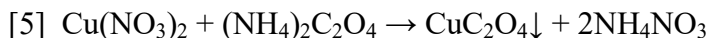
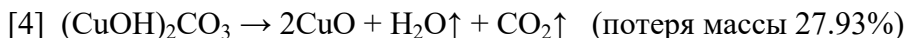
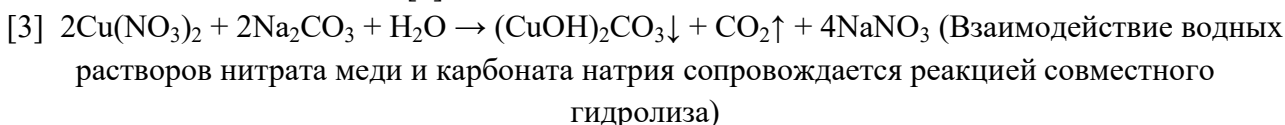
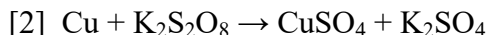
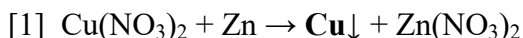
2. При реакции солей меди с избытком водного аммиака образуется аммиачный комплекс:

A – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ нитрат тетраамминмеди(II) (массовая доля кислорода 43.243%)

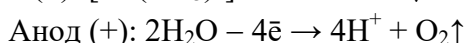
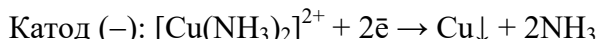
При реакции солей меди с избытком водного раствора пиррофосфата калия образуется пиррофосфатный комплекс:

B – $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ дипиррофсфатокупрат(II) калия (массовая доля кислорода 34.675%)

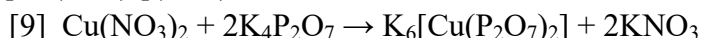
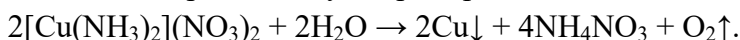
3. Уравнения реакций:



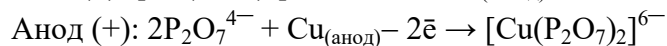
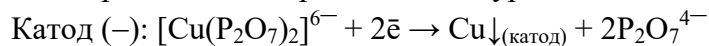
[8] Электролиз с инертным анодом водного раствора нитрата тетраамминмеди(II) сопровождается процессами по уравнениям:



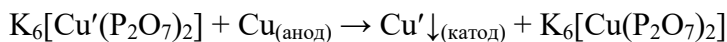
Уравнение суммарной реакции:



[10] Электролиз с медным анодом водного раствора дипирофосфатокупрат(II) калия сопровождается процессами по уравнениям:



Уравнение суммарной реакции:



Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ X , Y , Z , а также кристаллогидрата соли Z	4×0,5 = 2 б
Уравнение взаимодействия X с разбавленным раствором Y	0,5 б
Формулы веществ A и B	2×0,5 = 1 б
Названия веществ A и B	2×0,25 = 0,5 б
Уравнения реакций 1–10	10×0,5 = 5 б
Электродные процессы для реакции 8	0,5 б
Электродные процессы для реакции 10	0,5 б
Итого	10 баллов

Задача № 9-2

1. Из описания гидроксидов **A**₁ и **A**₂ следует, что **A**₁– кислота, а **A**₂ обладает амфотерными свойствами. Основой большинства драгоценных камней являются оксиды алюминия и кремния, они получают при разложении гидроксидов H_2SiO_3 (**A**₁) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (**A**₂), которые соответствуют условию задачи:

$$M(\text{H}_2\text{SiO}_3) = M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \text{ моль}$$

Газами с отвратительными запахами, как правило, являются водородные соединения неметаллов, которые при сжигании образуют кислотные оксиды. Кислоты, дающие нерастворимые осадки с ионами бария и удовлетворяющие условию равенства молярных масс, – это серная кислота H_2SO_4 (**B**₁) и фосфорная кислота H_3PO_4 (**B**₂):

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

Тогда исходными газами являются сероводород H_2S (**B**₁) и фосфин PH_3 (**B**₂). При сжигании сероводорода образуется сернистый газ. Чтобы превратить его в серную кислоту, необходимо взять еще одно бинарное вещество, содержащее водород. Условию задачи удовлетворяет пероксид водорода H_2O_2 (**B**₃):

$$M(\text{H}_2\text{S}) = M(\text{PH}_3) = M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ г/моль}$$

Нерастворимые соли, образующиеся в реакциях с гидроксидом бария, – сульфат бария BaSO_4 (**Г**₁) и гидрофосфат бария BaHPO_4 (**Г**₂):

$$M(\text{BaSO}_4) = M(\text{BaHPO}_4) = 233 \text{ г/моль}$$

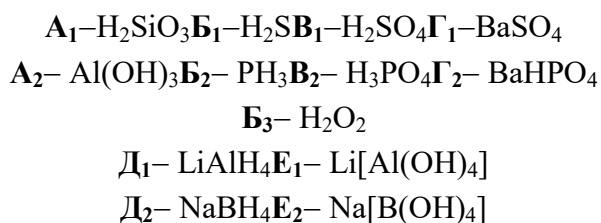
Поскольку при пропускании через раствор **E**₁ углекислого газа выпадает осадок гидроксида алюминия, логично заключить, что **E**₁– гидроксокомплекс алюминия. Так как **D**₁ и **D**₂ используются как восстановители, а водой разлагаются, выделяя легкий горючий газ – водород, то речь идет о комплексных гидридах, среди которых наиболее распространенными являются алюмогидрид лития LiAlH_4 (**D**₁) и боргидрид натрия NaBH_4 (**D**₂):

$$M(\text{LiAlH}_4) = M(\text{NaBH}_4) = 38 \text{ г/моль}$$

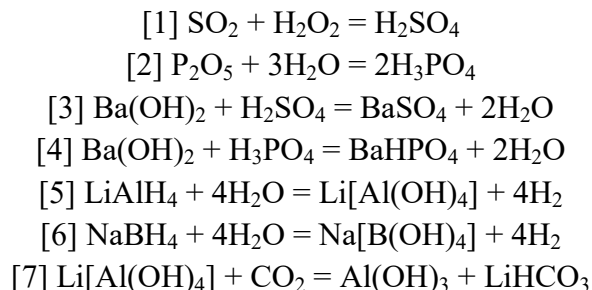
При их разложении образуются соответствующие гидроксокомплексы:

$$M(\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = M(\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]) = 102 \text{ г/моль}$$

Таким образом,



2. Уравнения реакций:



Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ	13×0,5 = 6,5 б
Уравнения реакций	7×0,5 = 3,5 б
Итого	10 баллов

Задача № 9-3

1. Определим элементы, которые могут входить в состав минералов *галита*, *сильвина* и *карналлита*. Из условия задачи следует, что в состав *галита* входит натрий (Na) (*жёлтая* окраска пламени), а в состав *сильвина* и *карналлита* – калий (K) (*фиолетовая* окраска пламени).

2. В состав одного из минералов входит вода, в количестве 10.8 г ($41.05 - 30.25 = 10.8$), что соответствует 0.6 моль H_2O .

3. По реакции с нитратом серебра и описанию образовавшегося осадка очевидно, что речь идёт хлоридах (вещество Д - AgCl). Поскольку при прокаливании исходной смеси образуется смесь трех бинарных солей, то два из них – хлорид натрия (NaCl) и хлорид калия (KCl). Можно сделать вывод, что *галит* (А) – хлорид натрия (NaCl), а *сильвин* (Б) – хлорид калия (KCl). Три соли, образующиеся в растворе после осаждения хлорида серебра – NH_4NO_3 (Е), NaNO_3 (Ж) и KNO_3 (З).

4. Вещество Г – гидроксид магния (Mg(OH)_2), при термическом разложении которого образуются два оксида (MgO и H_2O). Последнее подтверждается расчётом – массовая доля H_2O в Mg(OH)_2 составляет 31.04%, что соответствует условию задачи. Отсюда следует, что в состав *карналлита* входит хлорид магния (MgCl_2) в количестве 0.1 моль. Нетрудно рассчитать, что соотношение молей воды и хлорида магния в *карналлите* составляет 6:1.

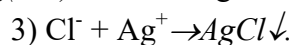
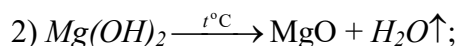
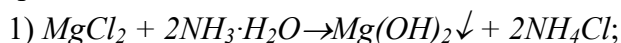
5. Из соотношения массы *сильвина* и *галита* в исходной смеси минералов нетрудно рассчитать, что отношение числа молей соответствующих солей (KCl и NaCl) равно единице:

$$\begin{aligned} m(\text{KCl})/m(\text{NaCl}) &= (n(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl})) / (n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl})) = \\ &= (n(\text{KCl}) \cdot 74.5) / (n(\text{NaCl}) \cdot 58.5) = 1.2735; \\ n(\text{KCl})/n(\text{NaCl}) &= 1. \end{aligned}$$

6. Общее число молей ионов хлора в исследованной смеси равно числу образовавшегося AgCl , т.е. 0.5 моль ($71.75/143.5=0.5$ моль). Поскольку в *карналлите* $n(\text{MgCl}_2)=n(\text{KCl})=0.1$ моль, следовательно состав *карналлита* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отсюда, $n(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0.1$

моль или 27.75 г. На долю *галита* и *сильвина* приходится 0.2 моль хлорид-ионов, значит $n(\text{NaCl})=0.1$ моль или 5.8 г, а $n(\text{KCl})=0.1$ моль или 7.45 г.

7. Уравнения описанных реакций:



Ответ: Галит (А) – NaCl; сильвин (Б) – KCl; карналлит (В) – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Г – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; Д – AgCl_3 ; Е – NH_4NO_3 ; Ж – NaNO_3 ; З – KNO_3 ; $m(\text{галит})=5.8\text{г}$; $m(\text{сильвин})=7.45\text{ г}$; $m(\text{карналлит})=27.75\text{ г}$.

Система оценивания

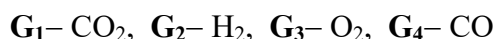
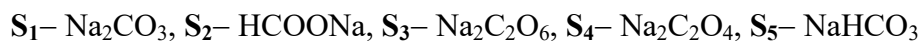
Элемент ответа	Баллы
Установление качественного состава минералов А-В	$1.5 \times 3 = 4.56$.
Установление количественного состава смеси минералов	$0.5 \times 3 = 1.56$. б
Установление веществ Г-З	$0.5 \times 5 = 2.56$. б
Уравнения реакций 1-3	$0.5 \times 3 = 1.5$ б.
Итого	10 баллов

Задача № 9-4

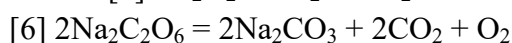
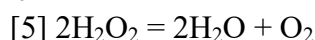
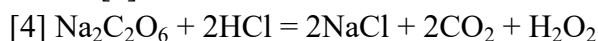
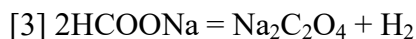
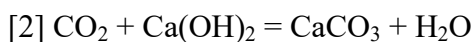
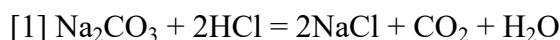
1. Так как все соли окрашивают пламя спиртовки в желто-оранжевый цвет, то все они являются солями натрия. Газ G_1 , вызывающий помутнение известковой воды – это углекислый газ CO_2 , он выделяется при действии соляной кислоты на соли S_1 , S_3 и S_5 . Соли, выделяющие CO_2 при действии кислот, – карбонаты, гидрокарбонаты и пероксодикарбонаты. Из них только карбонат натрия Na_2CO_3 устойчив к прокаливанию, следовательно, он является солью S_1 . Тогда солью S_5 является гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , который термически неустойчив и превращается в карбонат натрия с выделением CO_2 . При разложении соли S_3 наряду с углекислым газом выделяется газ G_3 – это кислород O_2 , значит, соль S_3 – пероксодикарбонат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. При его обработке кислотой в растворе образуется перекись водорода, которая разлагается в присутствии катализатора MnO_2 с выделением O_2 .

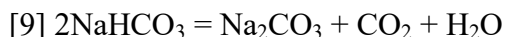
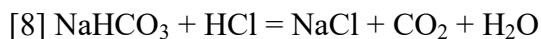
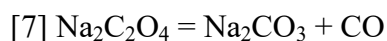
Соль S_4 при нагревании также превращается в карбонат натрия, но анион этой соли устойчив к действию разбавленных кислот. С другой стороны, соль S_4 образуется при нагревании соли S_2 . Легкий горючий газ G_2 , выделяющийся при этом, – это водород H_2 , тогда логично предположить, что солью S_2 является формиат натрия HCOONa , а солью S_4 – оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Последний при разложении отщепляет угарный газ CO – газ G_4 .

Таким образом,

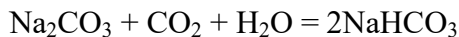
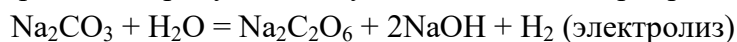


2. Уравнения реакций:





3. Карбонат натрия можно превратить в пероксодикарбонат, проведя электролиз его раствора, а в гидрокарбонат – пропусканием углекислого газа через раствор:



Система оценивания

Элемент ответа	Баллы
Формулы $S_1 - S_5$ и $G_1 - G_4$	$9 \times 0,5 = 4,5 \text{ б}$
Уравнения реакций 1–9	$9 \times 0,5 = 4,5 \text{ б}$
Уравнения реакций превращений $S_1 \rightarrow S_3$ и $S_1 \rightarrow S_5$	$2 \times 0,5 = 1 \text{ б}$
Итого	10 баллов

Задача № 9-5

1. Рассчитаем равновесные концентрации участников реакции:

$$C_{\text{равн.}}(\text{CO}) = n(\text{CO})/V = 2,3:4,7 = 0,489 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)/V = 2,2:4,7 = 0,468 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})/V = 5,4:4,7 = 1,149 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{HCN}) = n(\text{HCN})/V = 5,7:4,7 = 1,213 \text{ моль/л. (0,25 балла).}$$

2. Рассчитаем константу равновесия реакции:

$$K = \frac{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot C(\text{HCN})}{C(\text{CO}) \cdot C(\text{NH}_3)} = \frac{1,149 \cdot 1,213}{0,489 \cdot 0,468} = 6,09 (1 \text{ балл}).$$

3. После выведения 1,8 моль циановодорода, в реакторе останется количество $n_{\text{ост.}}(\text{HCN}) = 5,7 - 1,8 = 3,9$ моль (0,25 балл) этого вещества, то есть его концентрация снизится до $C_{\text{ост.}}(\text{HCN}) = n(\text{HCN})/V = 3,9:4,7 = 0,83$ моль/л (0,25 балл), что повлияет на состояние равновесия.

4. Снижение концентрации циановодорода – одного из продуктов, приведёт к смещению равновесия реакции в прямом направлении, и, как следствие, снижению концентраций исходных веществ и росту концентраций продуктов на равную неизвестную величину x , тогда, учитывая независимость величины константы равновесия от концентраций участников, можно записать:

$$K = \frac{(1,149 + x) \cdot (0,83 + x)}{(0,489 - x) \cdot (0,468 - x)} = 6,09 (0,5 \text{ балла}).$$

$$\frac{0,954 + 1,149x + 0,83x + x^2}{0,229 - 0,489x - 0,468x + x^2} = \frac{x^2 + 1,979x + 0,954}{x^2 - 0,957x + 0,229} = 6,09 (1 \text{ балл}),$$

$$x^2 + 1,979x + 0,954 = 6,09x^2 - 5,828x + 1,395 (1 \text{ балл}),$$

$$5,09x^2 - 7,807x + 0,441 = 0 (1 \text{ балл}),$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a}; D = b^2 - 4ac.$$

$$D = 7,807^2 - 4 \cdot 5,09 \cdot 0,441 = 51,97 (1 \text{ балл}),$$

$$x_1 = \frac{7,807 + \sqrt{51,97}}{10,18} = 1,475 - \text{неудовлетворяет условию.}$$

$$x_2 = \frac{7,807 - \sqrt{51,97}}{10,18} = 0,059 - \text{удовлетворяет условию (1 балл)}.$$

5. Рассчитаем вновь установившиеся равновесные концентрации участников, учитывая величину их изменения x :

$$C'_p(\text{CO}) = 0,489 - 0,059 = 0,43 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C'_p(\text{NH}_3) = 0,468 - 0,059 = 0,409 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C'_p(\text{H}_2\text{O}) = 1,149 + 0,059 = 1,208 \text{ моль/л. (0,25 балла),}$$

$$C'_p(\text{HCN}) = 0,83 + 0,059 = 0,889 \text{ моль/л. (0,25 балла).}$$

6. Учитывая объём реактора, рассчитаем установившиеся количества участников в реакционной смеси:

$$n_{\text{уст.}}(\text{CO}) = 0,43 \cdot 4,7 = 2,021 \text{ моль (0,25 балла),}$$

$$n_{\text{уст.}}(\text{NH}_3) = 0,409 \cdot 4,7 = 1,922 \text{ моль (0,25 балла),}$$

$$n_{\text{уст.}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,208 \cdot 4,7 = 5,678 \text{ моль (0,25 балла),}$$

$$n_{\text{уст.}}(\text{HCN}) = 0,889 \cdot 4,7 = 4,178 \text{ моль (0,25 балла).}$$

Итого: 10 баллов.