

## 2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

### 2.2.1. Задания 9 класса

#### Задача №9-1

1) Для определения количественного состава воспользуемся данными задачи:

В реакции “Солей” с раствором соляной кислоты выделяется газ – CO<sub>2</sub>. Определим его количество по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0,3226 \text{ л} \times 98,6 \text{ кПа}}{298 \text{ К} \times 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}} = 0,012839 \text{ моль},$$

$$m(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль} \times 0,012839 \text{ моль} = 0,5649 \text{ г},$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{0,5649 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,5506 = 55,06 \%$$

Для конечного раствора  $v(\text{NH}_4^+) + v(\text{Na}^+) = v(\text{Cl}^-)$ ,  $v(\text{NH}_4^+) = 2 \text{ моль/л} \times 0,01 \text{ л} - 0,279 \text{ моль/л} \times 0,004 \text{ л} = 0,018884 \text{ моль}$ .

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4^+) = 0,018884 \text{ моль}.$$

$$m(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль} \times 0,018884 \text{ моль} = 0,321 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{0,321 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,3129 = 31,29\%$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{CO}_2) - \omega(\text{NH}_3) = 0,1365 = 13,65 \%$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1365 \times 1,026 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,00778 \text{ моль}.$$

Установить солевой состав можно

а) расчётом с использованием массовых долей NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в составе карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония, а также

б) материальным балансом по H, C, N и O:

а) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 17/48,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 11/24,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 3/16;$$

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{17 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 17/79,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 44/79,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 18/79;$$

H<sub>2</sub>NCOONH<sub>4</sub>:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 17/39,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 22/39.$$

Составляем систему уравнений:

$$\omega(\text{NH}_3) = 0,3129 = 17/48 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 17/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 17/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{CO}_2) = 0,5506 = 11/24 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 44/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 22/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,1365 = 3/16 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 18/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3).$$

Решение системы:

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = \mathbf{9,23 \%},$$

$$\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 = \mathbf{52,31 \%},$$

$$\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = \mathbf{38,46 \%}$$

Аналогично – решение через массы солей с последующим определением долей.

б) Составляем систему уравнений (одно из них окажется лишним):

$$v(\text{H}) = 3v(\text{NH}_3) + 2v(\text{H}_2\text{O}) = 8v((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 5v(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 6v(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$v(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = v((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + v(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + v(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$v(\text{N}) = v(\text{NH}_3) = 2v((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + v(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2v(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$v(\text{O}) = 2v(\text{CO}_2) + v(\text{H}_2\text{O}) = 3v((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 3v(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2v(\text{H}_2\text{NCOONH}_4)$$

Решение системы:

$$v(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 2v(\text{CO}_2) - v(\text{NH}_3) = 0,006794 \text{ моль},$$

$$v((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = v(\text{H}_2\text{O}) + v(\text{NH}_3) - 2v(\text{CO}_2) = 0,000986 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = v(\text{CO}_2) - v(\text{H}_2\text{O}) = 0,005059 \text{ моль},$$

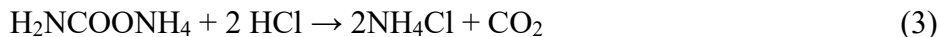
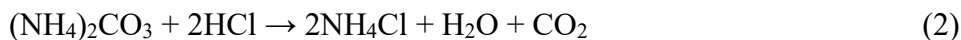
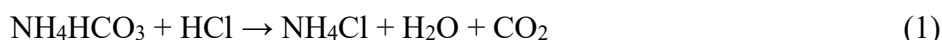
что соответствует

$$\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 = 52,31 \%,$$

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = 9,23 \%,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = 38,46 \%$$

2)



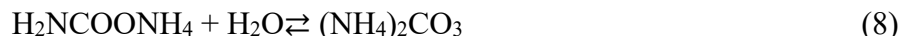
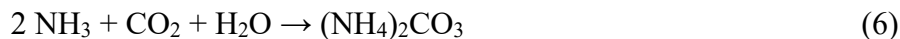
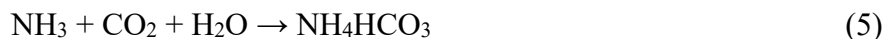
3) При внесении “Солей” в почву реакция среды сначала становится слабощелочной, но после этого под воздействием бактерий аммоний-ионы окисляются в нитрат-ионы:



и в результате этого процесса (нитрификации) почва закисляется.

4) “Соли углеаммонийные” получают:

1. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии паров воды в охлаждаемых камерах, выложенных изнутри алюминиевыми листами:



1. Продуктами этого процесса также являются сесквикарбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и моногидраты карбоната и сесквикарбоната аммония (при избытке паров воды).

Подсушивание продукта целесообразно в связи с его большей устойчивостью в сравнении с сырой смесью.

2. Насыщением аммиачной воды углекислым газом (реакции 5-8) с последующей обработкой раствора горячим водяным паром, а дальше – как в п. 1.

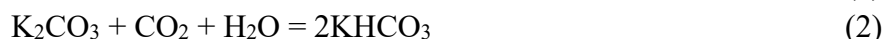
3. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии жидкой воды (реакции 7, 8) с дальнейшим охлаждением раствора и реакцией с углекислым газом, при охлаждении продукт выпадает в осадок (получение  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  с примесью  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ):



#### Разбалловка

Расчет массовых долей аммиака, диоксида углерода и воды.	3×0,5 б. = 1,5 б.
Расчет массовых долей карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония.	3×0,75 б. = 2,25 б.
Написание уравнений (1) – (4).	4×0,75 б. = 3 б.
Объяснение слабощелочной среды, её переход в кислую, реакция нитрификации.	0,25 б. 0,5 б. 0,5 б.
Написание уравнений (5) – (8) или уравнений (7) – (10).	4×0,5 б. = 2 б.
ИТОГО	10 б.

#### Задача №9-2



На первой стадии при взаимодействии гидроксида калия с углекислым газом образуется карбонат калия по реакции (1):

$$m(\text{KOH}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega(\text{KOH}) = 224 \cdot 0,2 = 44,8 \text{ г}$$

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 44,8 / 56 = 0,8 \text{ моль}$$

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = n_1(\text{CO}_2) = n(\text{KOH}) / 2 = 0,8 / 2 = 0,4 \text{ моль}$$

Далее карбонат калия реагирует с углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия по реакции (2). Вычислим количество углекислого газа, расходуемого на образование гидрокарбоната калия –  $n_2(\text{CO}_2)$ :

$$w(\text{KHCO}_3) = \frac{2n_2(\text{CO}_2) \cdot M(\text{KHCO}_3)}{m_{\text{р-ра}}(\text{KOH}) + [n_1(\text{CO}_2) + n_2(\text{CO}_2)] \cdot M(\text{CO}_2)} = \frac{2n_2(\text{CO}_2) \cdot 100}{224 + [0,4 + n_2(\text{CO}_2)] \cdot 44} = 0,1979$$

$$n_2(\text{CO}_2) = 0,25 \text{ моль}$$

Таким образом, в реакцию с гидроксидом калия вступило:

$$n(\text{CO}_2) = n_1(\text{CO}_2) + n_2(\text{CO}_2) = 0,40 + 0,25 = 0,65 \text{ моль}$$

Напишем уравнения реакций восстановления оксидов в смеси:



Примем, что  $n(\text{FeO}) = n(\text{Pb}_x\text{O}_y) = n$  моль

Тогда общая масса смеси оксидов равна:

$$n(\text{FeO}) + n(\text{PbO}_x) = m(\text{смеси})$$

$$72n + (207x + 16y)n = 98,41$$

$$(72 + 207x + 16y)n = 98,41$$

По уравнениям реакции вычислим количество углекислого газа, которое выделилось в реакциях восстановления:

$$n(\text{CO}_2 \text{ в реакции 3}) + n(\text{CO}_2 \text{ в реакции 4}) = n(\text{CO}_2)$$

$$n + ny = 0,65$$

$$(1+y)n = 0,65$$

Решая полученную систему уравнений, сможем найти  $n$  и  $x$  и  $y$ .

$$\begin{cases} (72 + 207x + 16y)n = 98,41 \\ (1 + y)n = 0,65 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (72 + 207x + 16y)n = 98,41 \\ n = 0,65/(1 + y) \end{cases}$$

$$0,65(72 + 207x + 16y) = 98,41(1 + y)$$

$$46,8 + 134,55x + 10,4y = 98,41 + 98,41y$$

$$x = 0,384 + 0,654y$$

если  $y = 1$ , то  $x = 1,038$

$y = 2$ , то  $x = 1,692$

$y = 3$ , то  $x = 2,346$

$y = 4$ , то  $x = 3$ , что соответствует  $Pb_3O_4$

$$n = 0,65 / (1 + 4) = 0,13$$

Вычисляем массовую долю оксида железа в смеси:

$$w(FeO) = \frac{m(FeO)}{m(смеси)} = \frac{0,13 \cdot 72}{98,41} = 0,095$$

### Разбалловка

Написание уравнений реакций (1)–(4).	4×1 б.=4 б.
Расчет количества выделившегося углекислого газа.	2 б.
Выведена формула оксида свинца (если выбран $PbO$ , то оценивать в 1 б.).	3б.
Расчет массовой доли оксида железа (II) в исходной смеси.	1 б.
ИТОГО	10 б.

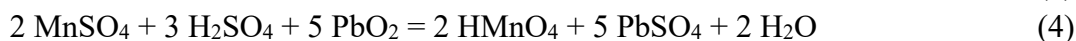
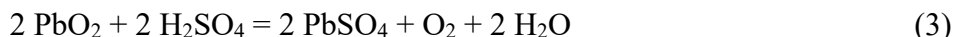
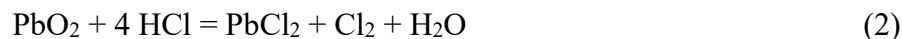
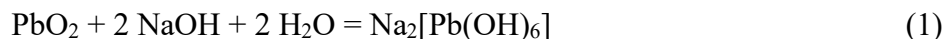
### Задача №9-3

Исходя из названия, хоть и ошибочного, перекись свинца должна содержать помимо свинца еще один элемент кислород. Вычислим ее формулу, предположив, что формула перекиси свинца  $Pb_xO_y$ :

$$x : y = \frac{86,61}{207} : \frac{13,39}{16} = 0,418 : 0,837 = 1 : 2$$

То есть формула перекиси свинца –  $PbO_2$ . Раз пероксидные группы в соединении отсутствуют, то можно предположить, что это оксид свинца (IV), то есть класс химических соединений – оксиды.

Оксид свинца (IV) – высший оксид свинца, обладающий амфотерными свойствами и являющийся сильным окислителем:

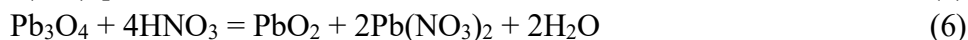


Очевидно, свинцовый сурик также содержит свинец и кислород, раз его можно получить взаимодействуем указанных простых веществ. Предположив, что он имеет формулу  $Pb_xO_y$ , найдем величины  $x$  и  $y$ :

$$x : y = \frac{90,66}{207} : \frac{9,34}{16} = 0,438 : 0,584 = 3 : 4$$

Таким образом, свинцовый сурик имеет формулу  $Pb_3O_4$  – смешанный оксид свинца (II, IV) или плюмбат свинца ( $Pb_2PbO_4$ ). Таким образом, его можно отнести к классу оксидов или, исходя из второго способа написания, к соли.

Напишем реакции получения оксида свинца (IV) и оксида свинца (II, IV):

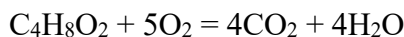


#### Разбалловка

Определение формул перекиси свинца и свинцового сурика (без подтверждения расчетами – по 0,5 б.).	2×1 б. = 2 б.
Указание класса, к которому относится $Pb_3O_4$ и $PbO_2$ .	2×0,5 б. = 1 б.
Уравнения реакций (1) – (6).	6×1 б. = 6 б.
Уравнения реакций (7) – (8).	2×0,5 б. = 1 б.
ИТОГО	10 б.

#### Задача №9-4

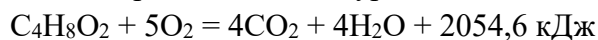
1. Уравнение горения этилацетата:



Расчет теплового эффекта по уравнению реакции:

$$Q_r = 4Q_f(CO_2) + 4Q_f(H_2O) - Q_f(C_4H_8O_2) = 4 \times 393,5 + 4 \times 241,8 - 486,6 = 2054,6 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение:



2. Найдем количество  $C_4H_8O_2$ , вступившего в реакцию

$$1 \text{ моль } C_4H_8O_2 - 2054,6 \text{ кДж}$$

$$X \text{ моль } C_4H_8O_2 - 410,9 \text{ кДж}$$

$$X = n(C_4H_8O_2) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(C_4H_8O_2) = 0,2 \times 88 = 17,6 \text{ г}$$

Найдем объем оставшегося кислорода при н.у.

$$V = pVT_0 / p_0T = 105 \times 12,2 \times 273 / 101,325 \times 308,3 = 11,2 \text{ л}$$

$$n(O_2) = 11,2 / 22,4 = 0,5 \text{ моль}$$

Количество кислорода по уравнению  $n(O_2) = 0,2 \times 5 = 1 \text{ моль}$

Общее количество кислорода  $n(O_2) = 1,5 \text{ моль}$ ,

$$m(O_2) = 1,5 \times 32 = 48 \text{ г}$$

$$\text{Масса смеси } m = 17,6 + 48 = 65,6 \text{ г}$$

$$\omega(C_4H_8O_2) = 17,6 / 65,6 = 0,268 \text{ (26,8 \%)}$$

$$\omega(O_2) = 73,2 \%$$

3. Этилацетат  $CH_3COOC_2H_5$

Изомеры этилацетата:

метилпропионат	$C_2H_5COOCH_3$
пропилформиат	$HCOO n-C_3H_7$
изопропилформиат	$HCOOCH(CH_3)_2$
n-бутановая кислота	$n-C_3H_7-COOH$

## Разбалловка

Написаны уравнение горения этилацетата, расчет теплового эффекта, термодимическое уравнение.	3×1 б. = 3 б.
Найдено количество и масса этилацетата.	2×1 б. = 2 б.
Найдены массовые доли этилацетата и кислорода в исходной смеси	2×1 б. = 2 б.
Написана формула этилацетата, написаны формулы его возможных изомеров (0,5 б. за каждую формулу).	6×0,5 б. = 3 б.
ИТОГО	10 б.

## Задача №9-5

Осадок **E**, нерастворимый в азотной кислоте и выпадающий при добавлении соли бария, - вероятнее всего, сульфат бария **BaSO<sub>4</sub>**, тогда **D** – сульфат натрия **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, образующийся из сульфита при окислении перманганатом калия. Значит, **B** – поглощенный щелочным раствором сернистый газ, **SO<sub>2</sub>**.

Газ **C**, образующийся при восстановлении водородом «в момент выделения» ( $\text{Zn} + \text{HCl}$ ) вещества **A**, – вероятнее всего, летучее водородное соединение  $\text{XH}_n$ . По уравнению разложения видно, что  $\nu(\text{X}) = \nu(\text{C})$ , следовательно, можно легко рассчитать молярную массу **X**:

$$\text{XH}_n \xrightarrow{t} \text{X} + \frac{n}{2} \text{H}_2 \uparrow$$

$$\nu_{\text{C}} = \frac{pV_{\text{C}}}{RT} = \frac{101,32 \text{ кПа} \cdot 0,9145 \text{ л}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0,0374 \text{ моль}$$

$$M_{\text{X}} = \frac{m_{\text{X}}}{\nu_{\text{X}}} = \frac{2,80 \text{ г}}{0,0374 \text{ моль}} = 75 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

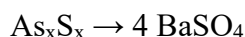
что соответствует мышьяку **As**, тогда **C**–газ арсин **AsH<sub>3</sub>**.

Образование сернистого газа при обжиге позволяет предположить, что реальгар относится к классу сульфидов  $\text{X}_a\text{S}_b$ . Рассчитаем его формулу:

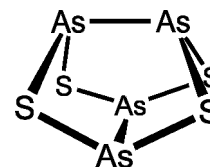
$$\nu_{\text{S}} = \nu_{\text{BaSO}_4} = \frac{8,71 \text{ г}}{233 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,0374 \text{ моль}$$

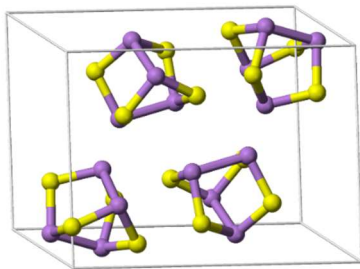
$$\nu(\text{As}) : \nu(\text{S}) = 0,0374 : 0,0374 = 1 : 1 \Rightarrow \text{AsS} ?$$

Мышьяк не проявляет валентности II и не образует веществ подобного состава. Скорее всего, это *простейшая* формула минерала, и её необходимо уточнить до истинной. В этом поможет условие из пункта 1 задачи.



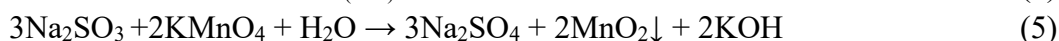
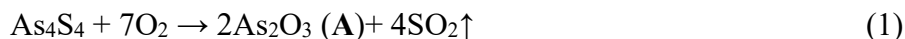
Для того чтобы это условие выполнялось, необходимо, чтобы одна формульная единица реальгара (1 моль) содержала четыре атома (4 моль) серы. Значит, простейшую формулу нужно умножить на 4, тогда истинная формула минерала примет вид **As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>**.



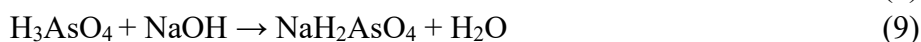
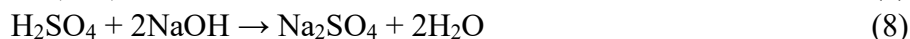


Кристаллическая структура минерала построена из отдельных молекул  $\text{As}_4\text{S}_4$ ; ионы серы образуют квадрат, а мышьяка — тетраэдр; центры квадрата и тетраэдра совпадают. Форма молекулы прекрасно согласуется с типичными валентностями серы (II) и мышьяка (III).

Уравнения реакций:



Растворение минерала в азотной кислоте и нейтрализация:



(кислота слабая по 2 и 3 стадии диссоциации,  $\text{pK}_a^{\text{I}} = 2,26$ ,  $\text{pK}_a^{\text{II}} = 6,97$ ,  $\text{pK}_a^{\text{III}} = 11,52$ )

#### Разбалловка

Написание формулы минерала*	2 б.
Написание формул веществ А – X	6×0,5 б. = 3 б.
Написание уравнений реакций (1) – (6)	6×0,5 б. = 3 б.
Написание уравнений растворения (7) и нейтрализации (8), (9)**	1 б. + 2×0,5 б. = 2 балла
<b>ИТОГО:</b>	<b>10 баллов</b>

\*За формулу  $\text{AsS}$  балл не ставить, уравнение обжига и растворения в азотной кислоте вещества с такой формулой также не оценивать.

\*\* За нейтрализацию с образованием арсената или гидроарсената натрия баллы не ставить.