

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

2023–2024

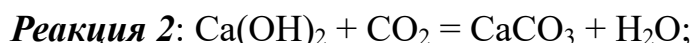
Теоретический тур

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Зарипов А.А.)

Известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует белые осадки в реакциях с газообразными SO_2 и CO_2 , образуя труднорастворимые CaSO_3 и CaCO_3 соответственно.

Поскольку продукт реакции не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, полученный осадок **C** – CaCO_3 .



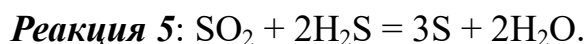
$$v(\text{CaCO}_3) = \frac{1.5 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0.015 \text{ моль} = v(\text{CO}_2);$$

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот, **D** – N_2 .

$$v(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 0.771}{8.314 \cdot 313} = 0.03 \text{ моль};$$

Логично предположить, что желтый осадок **F** – сера (S или S_8).

Газы, в состав которых входит сера – это SO_2 и H_2S . Реагируя между собой, они образуют серу.

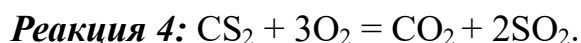


Определим молярную массу смеси газов, полученных при реакции гидролиза жидкости **A**.

$M(\text{смеси}) = 1.287 \cdot 29 = 37.323 \text{ г/моль}$. Молярная масса H_2S равна 34 г/моль , значит в смеси есть газ с молярной массой больше 37.323 г/моль . Учитывая условие задачи, можно предположить, что это CO_2 . Определим мольные доли газов в смеси.

$$37.323 = 34a + 44(1 - a), \text{ где } a \text{ – мольная доля } \text{H}_2\text{S};$$

Решая уравнение, получим $a = 0.67 = 2/3$ – мольная доля H_2S , а мольная доля CO_2 равна $1/3$. Тогда в жидкости **A** число атомов серы в 2 раза больше атомов углерода, что соответствует формуле CS_2 .



Составим уравнение «лающей реакции». Как было установлено ранее,

ее продуктами являются S, CO₂ и N₂, причем количество N₂ (0.03 моль) в два раза больше количества CO₂ (0.015 моль). Один из реагентов – CS₂, значит второй реагент (газ **B**) содержит азот и кислород. Все атомы кислорода перешли в CO₂, а все атомы азота – в N₂. Количество вещества атомов азота в молекуле N₂ равно 0.03·2 = 0.06 моль, а количество атомов кислорода в молекуле CO₂ равно 0.015·2=0.03 моль. Соотношение атомов азота и кислорода в газе **B** равно N:O=0.06:0.03=2:1. Значит газ **B** – N₂O.

Реакция 1:



A	B	C	D	E	F
CS ₂	N ₂ O	CaCO ₃	N ₂	SO ₂	S (или S ₈)

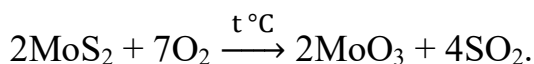
Система оценивания:

1	Вещество A – 2 балла; вещество B – 2 балла; вещества C – F по 1.5 балла <i>если состав вещества не подтверждён необходимым расчётом, то 0 баллов</i>	10 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу (отсутствие или неверные коэффициенты – 0.5 балла)	5 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-2 (авторы: Романов А.С.)

1. Учитывая древнюю историю элемента **X** (его знали даже древние греки!), низкая температура плавления, компонент припоя получаем, что **X = Pb**. Известно, что свинец часто путали с оловом (не просто путали, а не различали), то **Y = Sn**. Исходя из греческого названия очевидно, что **Z = Mo**.

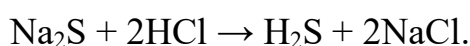
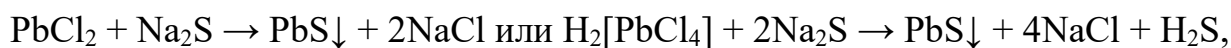
2. Почти всегда «блеском» называют сульфидные минералы, значит скорее всего свинцовый блеск **C = PbS**, молибденовый блеск **D = MoS₂**. Единственный жёлтый оксид свинца – **A = PbO**. Олово встречается в виде минерала касситерита **B = SnO₂**. Напишем уравнение сгорания сульфида молибдена(IV):



Таким образом **E = SO₂**, что можно подтвердить расчётом молярной массы

с помощью плотности: $M(\text{E}) = 22,4 \cdot 2,86 = 64$ г/моль.

3. Напишем уравнения реакций растворения припоя в соляной кислоте и реакции с сульфидом натрия:



При добавлении недостатка сульфида натрия среда в растворе будет кислой и будет наблюдаться выпадение осадка сульфида свинца, поскольку последний нерастворим в кислотах неокислителях.

Масса выпавших сульфидов составляет 1.231 г. Составим систему уравнений, принимая во внимание, что в исходной смеси $m(\text{Pb}) = a$, $m(\text{Sn}) = b$:

$$\begin{cases} a + b = 1.000 \\ \frac{a}{207} \cdot 239 + \frac{b}{119} \cdot 151 = 1.231 \end{cases}$$

Решая систему, находим $a \approx 1/3$, $b \approx 2/3$. Отсюда находим $y = 2$.

Расплавы с наименьшей температурой кристаллизации называются *эвтектическими*.

Система оценивания:

1.	Символы элементов X, Y, Z по 1 баллу.	3 балла
2.	Формулы веществ A – D и уравнение реакции сгорания по 1 баллу	5 баллов
3.	Уравнения реакций олова и свинца с соляной кислотой, уравнения реакций хлоридов металлов и сульфида натрия, а также реакция сульфида натрия с соляной кислотой – по 1 баллу. Расчёт состава припоя – 1 балл. Название расплавов – 1 балл.	7 баллов
		ИТОГО:15 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Крысанов Н.С.)

Массы двух газообразных (при н.у.) простых веществ **E** и **A** отличаются в 8 раз. В этом случае молярная масса **E** может быть записана в виде $8n$ г/моль. Под это условие отлично подходит кислород **E** – O_2 , молярная масса которого составляет 32 г/моль. Тогда молярная масса соединения **A** окажется в 8 раз меньше и составит 4 г/моль, что свидетельствует о наличии в его составе лёгких атомов – гелия или водорода. Поскольку атомы элемента **A** входят в состав соединений **X-Z**, сделаем выбор в пользу водорода. Единственной разумной комбинацией с данной молярной массой является молекула, состоящая из двух атомов дейтерия, **A** – D_2 . Существует лишь одно простое вещество, являющееся газом при н.у., молярная масса которого лежит в диапазоне от 4 г/моль до 32 г/моль, – это азот **D** – N_2 . Тогда среди соединений **X-Z** могут быть дейтериевая (тяжёлая) вода D_2O и тридейтероаммиак ND_3 . Обратим внимание, что они действительно обладают одинаковой молярной массой в 20 г/моль, что соответствует практически одинаковой плотности в газообразном состоянии при одинаковых условиях. Такой же молярной массой обладает и содержащий атомы дейтерия тетрадейтероуглерод CD_4 , тогда одним из простых веществ **B-C** является углерод. Молярной массой в 20 г/моль также обладают HF и BT_3 . Данные варианты при наличии логичного обоснования могут быть засчитаны как верные и оценены полным баллом.

Анализируя схему, представленную в условии задачи, можно предположить, что в состав вещества **Y**, помимо водорода, входит элемент, образующий твёрдое простое вещество **C**, вероятно, являющееся углеродом **C** – **C**. Значит, **Y** представляет собой тетрадейтероуглерод **Y** – CD_4 . Он образуется при разложении карбида, образованного элементом **B**, с помощью соединения **X**. Разумно предположить, что среди тридейтероаммиака ND_3 и дейтериевой воды D_2O на роль **X** лучше всего подходит именно тяжёлая вода **X** – D_2O , тогда по остаточному принципу **Z** представляет собой тридейтероаммиак **Z** – ND_3 .

Дополнительным подтверждением этого факта может послужить стехиометрическое соотношение веществ **Y** и **Z**, образующихся из навесок **B**

одинаковой массы. Проверим наше предположение с помощью уравнений химических реакций, считая, что степень окисления элемента **A** равна $+k$:

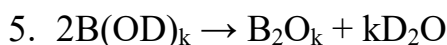
1. $4B + kC \rightarrow B_4C_k$
2. $3B + 0,5kN_2 \rightarrow B_3N_k$
3. $B_4C_k + 4kD_2O \rightarrow 4B(OD)_k + nCD_k \uparrow$
4. $B_3N_k + 3kD_2O \rightarrow 3B(OD)_k + nND_k \uparrow$

$$n(CD_4) = k \cdot n(B_4C_k) = \frac{k}{4} \cdot n(B),$$

$$n(ND_3) = k \cdot n(B_3N_k) = \frac{k}{3} \cdot n(B),$$

$$\frac{V(CD_4)}{V(ND_3)} = \frac{n(CD_4)}{n(ND_3)} = \frac{3}{4}.$$

Тогда вещество **I** представляет собой дейтероксид элемента **B** $B(OD)_k$, который при нагревании разлагается на оксид B_2O_k и дейтериевую воду согласно уравнению реакции:



По условию задачи $\nu(B(OD)_k) = \nu(D_2O)$, откуда $k = 2$. Тогда твёрдое простое вещество **B** образовано двухвалентным элементом с молярной массой меньше, чем у углерода, что соответствует бериллию **B** – Be.

A	B	C	D	E	F
D ₂	Be	C	N ₂	O ₂	Be ₂ C
G	H	I	X	Y	Z
Be ₃ N ₂	BeO	Be(OD) ₂	D ₂ O	CD ₄	ND ₃

Если участник расшифровал лишь часть представленной схемы, и предположенные им соединения не противоречат информации в условии задачи, можно оценить расшифрованные вещества полным баллом.

Система оценивания:

1.	Определение химических формул соединений A–I , подтверждённое логическими рассуждениями по 1 баллу	9 баллов
2.	Определение химических формул соединений X–Z , подтверждённое логическими рассуждениями по 2 балла	6 баллов
		Итого: 15 баллов

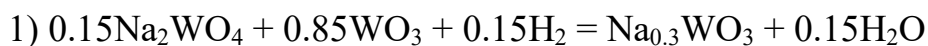
Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.)

1. Выразим молярную массу Na_xWO_3 и массовую долю натрия в нём:

$$M(\text{Na}_x\text{WO}_3) = 23 \cdot x + 184 + 3 \cdot 16 = 23x + 232 ;$$

$$\omega(\text{Na})/100\% = 23x/(23x + 232) = 0.0289, \text{ откуда } \underline{x = 0.3}.$$

Реакция, осуществлённая Вёлером:



Допустима запись уравнения с коэффициентами кратными приведенным.

2. По условию растворение \mathbf{A}^* в кислоте сопровождается только образованием двух солей, можно предположить, что в составе бинарного \mathbf{A}^* содержится металл в двух различных степенях окисления, тогда при растворении в кислоте образуются соли \mathbf{B} и $\mathbf{Г}$ состоящие из аниона кислоты \mathbf{Y} и металла в соответствующих степенях окисления.

Пусть $\mathbf{B} = \mathbf{MZ}_m$, $\mathbf{Г} = \mathbf{MZ}_n$, причем $m > n$ судя по тому что массовая доля \mathbf{M} в $\mathbf{Г}$ больше. Выразим массовые доли \mathbf{M} в составе солей:

$$\omega(\mathbf{B})/100\% = M(\mathbf{M})/(M(\mathbf{M}) + m \cdot M(\mathbf{Z})), \text{ откуда}$$

$$m \cdot M(\mathbf{Z}) = M(\mathbf{M}) \cdot (100\% / \omega(\mathbf{B}) - 1) = 2.571 \cdot M(\mathbf{M}),$$

аналогично для $\mathbf{Г}$:

$$n \cdot M(\mathbf{Z}) = M(\mathbf{M}) \cdot (100\% / \omega(\mathbf{Г}) - 1) = 1.717 \cdot M(\mathbf{M}).$$

Откуда $m/n = 1.5$. Либо \mathbf{M} проявляет степени окисления +3 в \mathbf{B} и +2 в $\mathbf{Г}$, либо +6 в \mathbf{B} и +4 в $\mathbf{Г}$. Предпочтительнее выглядит первый вариант, поскольку соединения металлов в высоких степенях окисления не склонны растворяться в кислотах. Достаточно взглянуть в таблицу растворимости, чтобы очертить круг металлов, проявляющих устойчивые степени окисления +2 и +3 в растворимых солях – это железо и хром. Упоминание \mathbf{A} в школьных пособиях ограничивает рассмотрение V, Mn, Ni, Co, для которых степени окисления +2 и +3 также характерны, но либо соединения не изучают в школе (V), либо имеются сомнения в устойчивости водного раствора, содержащего \mathbf{M}^{3+} (Mn, Ni, Co).

Для хрома $M(\mathbf{Z}) = 0.857 \cdot M(\text{Cr}) = 44.56$ г/моль для одновалентного аниона, 89 г/моль для двухвалентного и 133.7 г/моль для трехвалентного.

Для железа $M(\mathbf{Z}) = 0.857 \cdot M(\text{Fe}) = 48$ г/моль для одновалентного аниона, **96 г/моль** для двухвалентного и 144 г/моль для трехвалентного.

Среди анионов распространенных кислот подходит сульфат-анион, $\mathbf{Y} = \text{H}_2\text{SO}_4$. Следовательно соли **В** и **Г** это $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , соответственно. Выйти на эти формулы можно, вспомнив что один из оксидов железа красного цвета, а старинный способ получения серной кислоты – прокаливание купоросов. В этом случае достаточно будет подтвердить свой выбор по массовой доле металла в соли.

При растворении \mathbf{A}^* в кислоте \mathbf{Y} других веществ кроме солей **В** и **Г** не указано, следовательно \mathbf{A}^* оксид железа, содержащий одновременно Fe^{+2} и Fe^{+3} . По условию формульная единица \mathbf{A}^* содержит лишь один атом кислорода, в таком случае $\mathbf{A}^* = \text{Fe}_y\text{O}$. Составим уравнение его растворения в кислоте:



по условию $(3y - 2)/(1 - y) = 7$, откуда $y = \underline{\underline{0.9}}$.

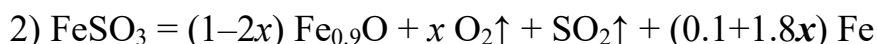
Формула нестехиометрического оксида $\mathbf{A}^* = \text{Fe}_{0.9}\text{O}$, значит $\mathbf{A} = \text{FeO}$. Соль **Б** в таком случае содержит двухвалентное железо, а ее кислородсодержащий анион разлагается при нагревании с выделением летучего газа (либо других веществ, не загрязняющих твердый целевой продукт).

$$\omega(\text{Fe})/100\% = 56k/(56k + 2 \cdot M(\mathbf{Z})) = 0.412,$$

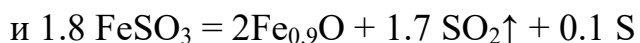
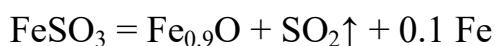
для соли $\text{Fe}_k\mathbf{Z}_2$. Для k -валентного аниона \mathbf{Z} получим $M(\mathbf{Z}) = 40k$, откуда при $k = 2$ подходит сульфит-ион, таким образом $\mathbf{B} = \text{FeSO}_3$. Разложение соли **Б** при 475°C сопровождается выделением не только SO_2 , но и кислорода, поскольку происходит повышение степени окисления железа при образовании \mathbf{A}^* . По этой причине имеет место зависимость состава \mathbf{A}^* от давления $\mathbf{X} = \text{O}_2$. Кристаллогидрат железного купороса имеет состав $\mathbf{D} = \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и доступен из отходов металлообработки, а при его разложении получают красящий пигмент $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \mathbf{E}$. Fe_2O_3 также выступает в роли катализатора окисления SO_2 до SO_3 и способствует появлению серной кислоты среди продуктов разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на воздухе.

А	А*	Б	В	Г	Д	Е	Х	У
FeO	Fe _{0.9} O	FeSO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe ₂ O ₃	O ₂ /SO ₂	H ₂ SO ₄

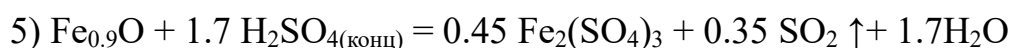
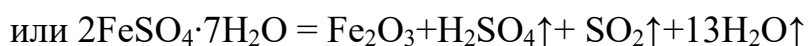
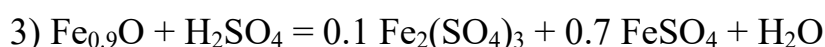
Уравнения реакций:



Уравнение записанное в таком виде трудно ожидать от школьников, поэтому в качестве правильного ответа можно засчитывать:



в этом случае в качестве газа **Х** за верный ответ можно считать **Х = SO₂**



Верными считать уравнения с участием Fe_{0.9}O, в которых коэффициенты будут кратны приведенным.

3. Не указанный в условии оксид железа стехиометрического состава это Fe₃O₄ = Fe_{0.75}O, пусть на 1 моль FeO в твердом растворе Fe_{0.9}O приходится **b** моль Fe_{0.75}O. Индекс железа в смеси составит $(1 + 0.75b)/(1 + b) = 0.9$, откуда **b = 2/3** моль Fe_{0.75}O. Выразим его массовую долю FeO в **А***:

$$\omega(\text{FeO}) = \frac{M(\text{FeO}) \cdot 1 \cdot 100\%}{M(\text{FeO}) \cdot 1 + M(\text{Fe}_{0.75}\text{O}) \cdot b} = \underline{\underline{65.06\%}},$$

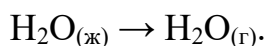
$$\text{значит } \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 100\% - \omega(\text{FeO}) = \underline{\underline{34.94\%}}.$$

Система оценивания:

1	Значение x = 0.3 – 1 балл уравнение реакции получения – 1 балл	2 балла
2	Вещества А, Б, В, Г, Д, Е, Х, У по 1 баллу Уравнения реакций 2 – 5 по 1 баллу	12 баллов
3	Массовая доля FeO ≈ 65% либо Fe _{0.75} O / Fe ₃ O ₄ ≈ 35% в А*	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Процесс испарения воды можно описать реакцией:



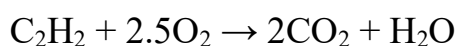
Согласно закону Гесса, теплота этой реакции может быть найдена как полуразность теплот реакций 2 и 1: $Q_{\text{исп.}}(\text{H}_2\text{O}) = (802 - 890)/2 = -44$ кДж/моль. Полученная теплота отрицательна, так как процесс испарения воды эндотермичен.

Примечание: знак теплоты испарения воды отличается от принятого в школьной программе по физике вследствие выбора разных систем отсчёта.

2. Так как разница в теплотах обусловлена испарением воды, необходимо подобрать горючие вещества, при сгорании которых не образуется воды. Примеры: CS_2 , S, C, Al, C_2N_2 . Обязательными условиями являются горючесть и отсутствие воды в продуктах реакции.

Примечание: в общем случае различия между минимальной и максимальной теплотой сгорания могут быть обусловлены не только агрегатным состоянием воды, однако при ответе на вопрос необходимо опираться на информацию, приведённую в условии задачи.

3. Реакция сгорания 1 моль ацетилена выглядит следующим образом:

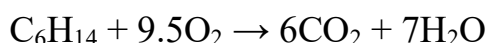


Вычислим тепловой эффект этой реакции, используя следствие из закона Гесса и приведённые в условии данные:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ср.}}(\text{C}_2\text{H}_2) &= Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) + 2Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_2) = 286 + 396 \cdot 2 - (-227) = \\ &= 1305 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Поскольку в условии приведена теплота образования жидкой воды, полученное значение – высшая теплота сгорания. Поскольку в реакции сгорания образуется 1 моль воды, низшая теплота сгорания будет на 44 кДж/моль меньше и составит $1305 - 44 = 1261$ кДж/моль.

4. Уравнение реакции сгорания 1 моль гексана имеет следующий вид:

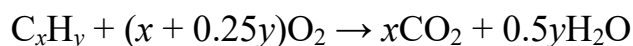


В реакции сгорания образуется 7 моль воды, то есть высшая теплота сгорания будет больше низшей на $7 \cdot 44 = 308$ кДж/моль. Это составляет 7.9 % от низшей теплоты сгорания, откуда

$$Q_{\text{сг.}}^{\text{низш.}}(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 308 / 0.079 = 3900 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда высшая теплота сгорания равна $3900 + 308 = 4208$ кДж/моль.

5. Запишем в общем виде реакцию сгорания C_xH_y :



Обратим внимание, что приведённые в условии теплоты – удельные. Мольная теплота этой реакции равна $46.91 \cdot M$, если образуется жидкая вода, и $44.32 \cdot M$, если образуется газообразная вода (M – молярная масса соединения, равная $12x + y$). Разница между этими теплотами, равная $2.59 \cdot M$, соответствует теплоте испарения воды, умноженной на коэффициент $0.5y$, то есть $44 \cdot 0.5y = 22y$. Отсюда следует, что для целых x и y должно выполняться соотношение: $2.59 \cdot M = 22y$, или $2.59 \cdot (12x + y) = 22y$, что после преобразований даёт $x = 0.625y$. Простейшее решение данного уравнения в целых числах наблюдается при $x = 5$ и $y = 8$. Тогда искомый углеводород – C_5H_8 , его молярная масса равна 68 г/моль, а его высшая и низшая теплоты сгорания равны соответственно $46.91 \cdot 68 = 3190$ кДж/моль и $44.32 \cdot 68 = 3014$ кДж/моль.

Система оценивания:

1	Теплота испарения воды	1.5 балла
2	Примеры трёх веществ по 0.5 балла	1.5 балла
3	Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
4	Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
5	Формула неизвестного углеводорода – 3 балла Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	6 баллов
Итого:		15 баллов