

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

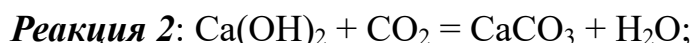
## Теоретический тур

### Девятый класс

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

Известковая вода  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образует белые осадки в реакциях с газообразными  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , образуя труднорастворимые  $\text{CaSO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  соответственно.

Поскольку продукт реакции не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, полученный осадок **C** –  $\text{CaCO}_3$ .



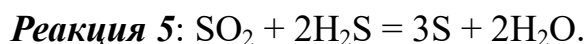
$$v(\text{CaCO}_3) = \frac{1.5 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0.015 \text{ моль} = v(\text{CO}_2);$$

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот, **D** –  $\text{N}_2$ .

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

Логично предположить, что желтый осадок **F** – сера ( $\text{S}$  или  $\text{S}_8$ ).

Газы, в состав которых входит сера – это  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Реагируя между собой, они образуют серу.

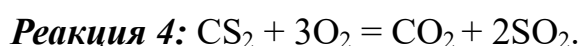


Определим молярную массу смеси газов, полученных при реакции гидролиза жидкости **A**.

$M(\text{смеси}) = 1.287 \cdot 29 = 37.323 \text{ г/моль}$ . Молярная масса  $\text{H}_2\text{S}$  равна  $34 \text{ г/моль}$ , значит в смеси есть газ с молярной массой больше  $37.323 \text{ г/моль}$ . Учитывая условие задачи, можно предположить, что это  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{H}_2\text{S}$ , а мольная доля  $\text{CO}_2$  равна  $1/3$ . Тогда в жидкости **A** число атомов серы в 2 раза больше атомов углерода, что соответствует формуле  $\text{CS}_2$ .



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

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

**Реакция 1:**



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

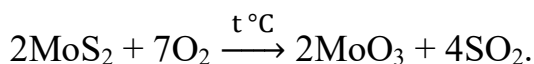
**Система оценивания:**

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

**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**.

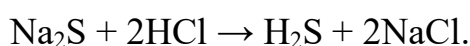
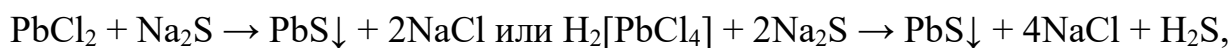
2. Почти всегда «блеском» называют сульфидные минералы, значит скорее всего свинцовый блеск **C = PbS**, молибденовый блеск **D = MoS<sub>2</sub>**. Единственный жёлтый оксид свинца – **A = PbO**. Олово встречается в виде минерала касситерита **B = SnO<sub>2</sub>**. Напишем уравнение сгорания сульфида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



Таким образом **E = SO<sub>2</sub>**, 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
		<b>ИТОГО:15 баллов</b>

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

Рассчитаем молярную массу бинарных соединений **X-Z** с помощью уравнения Клапейрона- Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT,$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT},$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{446,4 \text{ г/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 546 \text{ К}}{101325 \text{ Па}} = 20,0 \text{ г/моль}$$

Бинарные соединения **X – Z**, представленные в условии задачи, могут иметь в своём составе лишь атомы лёгких элементы, наиболее тяжёлым из которых может быть фтор. В состав каждого из этих веществ входит один общий элемент, образующий простое вещество **A**, молярная масса которого является наименьшей в ряду **A – B – C – D – E**. Исходя из этого описания можно предположить, что это водород или его изотопы. Путём перебора изотопного состава и числа атомов водорода определим возможные формулы бинарных соединений **X – Z** с молярной массой 20 г/моль, считая, что он описывается формулой  $N_xS$ , где **N** – некоторый изотоп водорода, а **S** – атом другого элемента:

		Возможный изотоп водорода		
		Протий $^1\text{H}$	Дейтерий $^2\text{H}$ (D)	Тритий $^3\text{H}$ (T)
Число атомов водорода в соединении	1	<b>HF</b>	-	-
	2	-	<b>D<sub>2</sub>O</b>	<b>NT<sub>2</sub></b>
	3	-	<b>ND<sub>3</sub></b>	<b>BT<sub>3</sub></b>
	4	<b>H<sub>4</sub>O</b>	<b>CD<sub>4</sub></b>	<b>BeT<sub>4</sub></b>

Данной молярной массе соответствуют лишь пять осмысленных с точки зрения химии вариантов – HF, D<sub>2</sub>O, ND<sub>3</sub>, CD<sub>4</sub> и BT<sub>3</sub>. Поскольку **X** легко превращается в **Y** и **Z**, логично предположить, что в их состав входит один и тот же изотоп водорода. Тогда это D<sub>2</sub>O, ND<sub>3</sub> и CD<sub>4</sub>.

Анализируя схему, представленную в условии задачи, можно предположить, что в состав вещества **Y** помимо водорода входит элемент,

образующий твёрдое простое вещество **C**. Поскольку он является достаточно лёгким, то можно сделать выбор в пользу углерода, тогда **C** – C. Тогда **Y** представляет собой тетрадейтерометан CD<sub>4</sub>. Аналогичным образом можно установить, что **Z** – тридейтероаммиак ND<sub>3</sub>. По остаточному принципу **X** – это дейтериевая (тяжёлая) вода D<sub>2</sub>O. Простые вещества **D** и **E** представляют собой азот N<sub>2</sub> и кислород O<sub>2</sub>.

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:

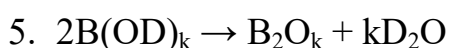
1.  $4B + kC \rightarrow B_4C_k$
2.  $3B + 0,5kN_2 \rightarrow B_3N_k$
3.  $B_4C_k + 4kD_2O \rightarrow 4B(OD)_k + nCD_k \uparrow$
4.  $B_3N_k + 3kD_2O \rightarrow 3B(OD)_k + nND_k \uparrow$

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

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

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

Тогда вещество **I** представляет собой дейтероксид элемента **B** B(OD)<sub>k</sub>, который при нагревании разлагается на оксид B<sub>2</sub>O<sub>k</sub> и дейтериевую воду согласно уравнению реакции:



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

**Система оценивания:**

1.	Вычисление молярной массы соединений X–Z	3 балла
2.	Определение химических формул соединений A–I, подтверждённое логическими рассуждениями по 1 баллу	9 баллов
3.	Определение химических формул соединений X–Z, подтверждённое логическими рассуждениями по 1 баллу	3 балла
		<b>Итого: 15 баллов</b>

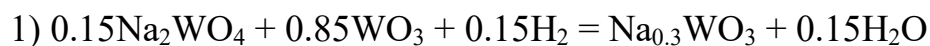
**Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.)**

1. Выразим молярную массу  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  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, осуществленная Вёлером:



*Допустима запись уравнения с коэффициентами кратными приведенным.*

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

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

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

$$m \cdot M(\text{Z}) = M(\text{М}) \cdot (100\% / \omega(\text{В}) - 1) = 2.571 \cdot M(\text{М}),$$

аналогично для **Г**:

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

Откуда  $m/n = 1.5$ . Либо **М** проявляет степени окисления +3 в **В** и +2 в **Г**, либо +6 в **В** и +4 в **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 **А** 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  $M^{3+}$  (Mn, Ni, Co).

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

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

Среди анионов распространенных кислот подходит сульфат-анион,  $Y = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Следовательно соли **B** и **Г** это  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$ , 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  $A^*$  в кислоте  $Y$  других веществ кроме солей **B** и **Г** не указано, следовательно  $A^*$  оксид железа, содержащий одновременно  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ . По условию формульная единица  $A^*$  содержит лишь один атом кислорода, в таком случае  $A^* = \text{Fe}_y\text{O}$ . Составим уравнение его растворения в кислоте:



по условию  $(3y - 2)/(1 - y) = 7$ , откуда  **$y = 0.9$** .

Формула нестехиометрического оксида  $A^* = \text{Fe}_{0.9}\text{O}$ , значит  $A = \text{FeO}$ . Соль **B** 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).

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

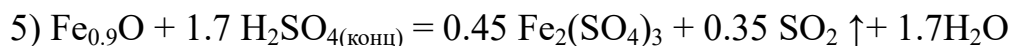
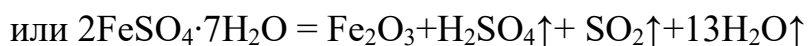
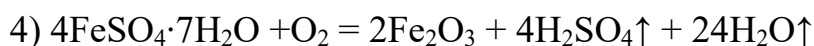
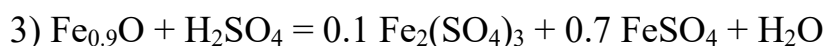
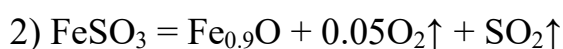
для соли  $\text{Fe}_k\text{Z}_2$ . Для  $k$ -валентного аниона  $Z$  получим  $M(Z) = 40k$ , откуда при  $k = 2$  подходит сульфит-ион, таким образом **B** =  $\text{FeSO}_3$ . Разложение соли **B** при  $475^\circ\text{C}$  сопровождается выделением не только  $\text{SO}_2$ , но и кислорода, поскольку происходит повышение степени окисления железа при образовании  $A^*$ .



По этой причине имеет место зависимость состава  $A^*$  от давления  $X = O_2$ . Кристаллогидрат железного купороса имеет состав  $D = FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и доступен из отходов металлообработки, а при его разложении получают красящий пигмент  $Fe_2O_3 = E$ .  $Fe_2O_3$  также выступает в роли катализатора окисления  $SO_2$  до  $SO_3$  и способствует появлению серной кислоты среди продуктов разложения  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  на воздухе.

<b>A</b>	<b>A*</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
FeO	Fe <sub>0.9</sub> O	FeSO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**Уравнения реакций:**



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  $Fe_3O_4 = Fe_{0.75}O$ , 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  $A^*$ :

$$\omega(FeO) = M(FeO) \cdot 1 \cdot 100\% / (M(FeO) \cdot 1 + M(Fe_{0.75}O) \cdot b) = \underline{\underline{65.06\%}},$$

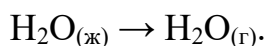
значит  $\omega(Fe_3O_4) = 100\% - \omega(FeO) = \underline{\underline{34.94\%}}$ .

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Значение $x = 0.3$ – 1 балл уравнение реакции получения – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>2</b>	Вещества <b>A, Б, В, Г, Д, Е, X, Y</b> по 1 баллу Уравнения реакций 2 – 5 по 1 баллу	<b>12 баллов</b>
<b>3</b>	Массовая доля FeO $\approx 65\%$ либо $Fe_{0.75}O / Fe_3O_4 \approx 35\%$ в $A^*$	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

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

1. Процесс испарения воды можно описать реакцией:



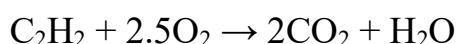
Согласно закону Гесса, теплота этой реакции может быть найдена как полуразность теплот реакций 2 и 1:  $Q_{\text{исп.}}(\text{H}_2\text{O}) = (802 - 890)/2 = -44$  кДж/моль. Полученная теплота отрицательна, так как процесс испарения воды эндотермичен.

*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:  $\text{CS}_2$ , S, C, Al,  $\text{C}_2\text{N}_2$ . 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:

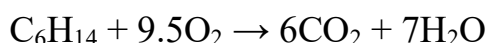


Вычислим тепловой эффект этой реакции, используя следствие из закона Гесса и приведённые в условии данные:

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

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:

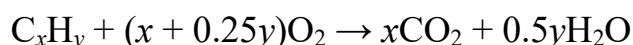


В реакции сгорания образуется 7 моль воды, то есть высшая теплота сгорания будет больше низшей на  $7 \cdot 44 = 308$  кДж/моль. Это составляет 7.9 % от низшей теплоты сгорания, откуда

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

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

5. Запишем в общем виде реакцию сгорания  $\text{C}_x\text{H}_y$ :



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 –  $\text{C}_5\text{H}_8$ , 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:**

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