

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

### Десятый класс

#### Решение задачи 10-1 (автор: Андреев М.Н.)

Определим металл. Предположим, что после сжигания образовался оксид  $Me_2O_x$  массой 3.2 г из соответственно  $5.6/2=2.8$  г металла. Составим уравнение

$$2.8 / 3.2 = 2M / (2M + 16x), M = 56x$$

x	M	X	комментарий
1	56	Fe	не подходит, т.к. нет валентности 1
2	112	Cd	подходит
3	168	-	
4	224	Fr	

$\nu(\text{Cd}) = 2.8 / 112 = 0.025$  моль. Найдем молярную массу  $Y$  в расчете на 1 Cd:

$M(Y) = 3.6 / 0.025 = 144$  г/моль,  $144 - 112 = 32$  что вместе с желтым цветом вещества свидетельствует о сере. Также увеличение массы известковой воды соответствует 0,025 моль сернистого газа:  $\nu(\text{SO}_2) = 1.6 / 64 = 0.025$  моль

Найдём среднюю молярную массу газов после сгорания  $M = 2 \cdot 29 = 58$  г/моль. Её могут составлять углекислый и сернистый газы, вызывающие помутнение известковой воды. Пусть  $\nu(\text{CO}_2) = y$ , а  $\nu(\text{SO}_2) = z$  составим систему уравнений

$$\begin{cases} 44y + 64z = 14.5 \\ y + z = 14.5 / 58 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y = 0.075 \\ z = 0.175 \end{cases}$$

$\nu(\text{CO}_2) = 0.075$  моль, а  $\nu(\text{SO}_2) = 0.175$  моль из которых 0.025 моль образовалось из серы, тогда  $\nu(\text{C}) : \nu(\text{S}) = \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{SO}_2) = 0.075 : 0.150 = 1 : 2$ . Это соответствует 0.075 моль  $\text{CS}_2$ .

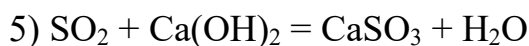
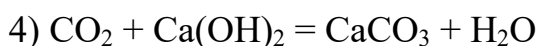
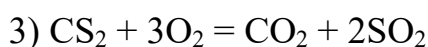
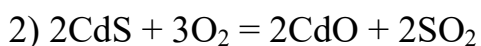
Проверим по массе исходной жидкости

$$m(\text{S}) + m(\text{CS}_2) = 0.025 \cdot 32 + 0.075 \cdot 76 = 6.5 \text{ г}$$

Количественный состав жидкости может быть выражен:

	мольн. %	масс. %
S	25	12.3
CS <sub>2</sub>	75	87.7

**Уравнения реакций:**



**X** – Cd, **Y** – CdS и **Z** – CdO

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Веществ <b>X</b> , <b>Y</b> и <b>Z</b> по 2 балла	<b>6 баллов</b>
<b>2</b>	Качественный состав жидкости (указание на сероуглерод и серу по 1 баллу) Количественный состав раствора серы в сероуглероде (принимаются и массовые, и мольные доли) – 2 балла	<b>4 балла</b>
<b>3</b>	Уравнения 1-5 по 1 баллу	<b>5 баллов</b>
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

**Решение задачи 10-2 (автор: Просвирин А.П.)**

1. Из перечисленных сфер применения металла **X** можно предположить, что это никель. Никель в земной коре представлен в основном в виде сульфидов и арсенидов, так что можем проверить вывод расчетом:

$$\nu(\text{Ni}) = \frac{87.81}{0.6 \cdot 58.7} = 2.493 \text{ моль}$$

При обжиге неизвестного минерала металл переходит в наиболее устойчивый оксид – NiO. Допустим, что **Z** содержит 1 атом никеля, тогда:

$$\nu(\text{Z}) = n(\text{NiO}) = n(\text{Ni}) = 2.493 \text{ моль}$$

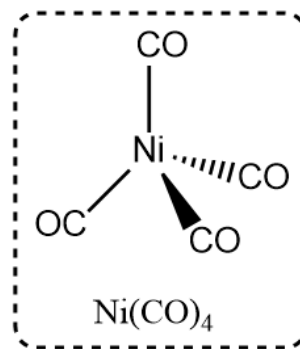
$$M(\text{Z}) = \frac{500 \cdot 2}{2.493 \cdot 3} = 133.7 \text{ г/моль}$$

Под полученную молярную массу идеально подходит минерал никелин – арсенид никеля NiAs. Тогда **X** – Ni, **A** – NiO, **Z** – NiAs.

Попытка выделение металла **Y** с помощью железного гвоздя позволяет предположить, что **Y** – металл, расположенный левее водорода в ряду напряжения металлов. Из 3d металлов таковым является только медь.

2. Соединения никеля придают стеклам зеленый цвет.

3. Присоединить к металлу и отщепить от него из хорошо известных ядовитых газов можно только угарный газ  $C - CO$ , в результате получится легколетучая жидкость  $B - Ni(CO)_4$ . Карбонил никеля имеет тетраэдрическое строение.



Количество  $CO$  в карбониле никеля можно определить с помощью правила 18 электронов: никель в степени окисления 0 имеет 10 электронов, для заполнения оболочки инертного газа ему не хватает 8 электронов, которые он может взять из 4 молекул  $CO$ .

#### 4. Уравнения реакций:

- 1)  $3NiAs + 7HNO_3 + 6HCl = 3NiCl_2 + 7NO + 3H_3AsO_4 + 2H_2O$
- 2)  $4NiAs + 5O_2 = 4NiO + 2As_2O_3$
- 3)  $NiO + C = Ni + CO$
- 4)  $Ni + 4CO = Ni(CO)_4$

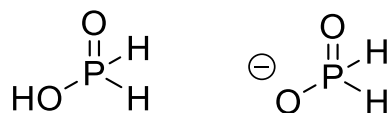
#### Система оценивания:

1.	Определение металлов $X$ и $Y$ по 2 балла Определение соединений $A - C$ по 1 баллу. Определение $Z$ – 1 балл	8 баллов
2.	Указание на зелёный цвет стекла	1 балл
3.	Изображение связей $Ni-C$ – 1 балл Указание на тетраэдрическое строение – 1 балл	2 балла
4.	Уравнения реакций 1 – 4 по 1 баллу.	4 балла
<b>Итого: 15 баллов</b>		

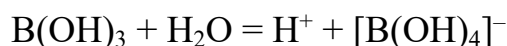
#### Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

Атомов водорода в искомой кислоте – 3, однако к кислотной диссоциации способен лишь один из них. Такое наблюдается, когда оставшиеся атомы водорода находятся не в составе  $OH$ -групп, а напрямую связаны с атомами с низкой электроотрицательностью. Это реализуется, например, в органических кислотах ( $CH_3COOH$ ). В неорганике самым известным примером подобного являются низшие кислоты фосфора. Под описание подходит **фосфорноватистая кислота  $H_3PO_2$** . При наличии аргументации подходят и другие неорганические кислоты, содержащие два неподвижных и один

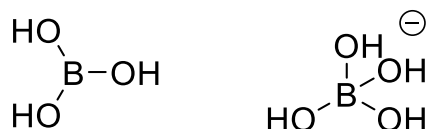
подвижный атом водорода и стабильные в водном растворе.



Однако кажущаяся основность кислоты 3 реализуется и в других случаях. Одним из широко известных примеров такого типа является **борная кислота**  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , действующая в растворе не как донор протона, а как акцептор гидроксид-иона:



Стоит отметить, что за счёт частичной олигомеризации борная кислота способна проявлять и более высокую основность, что реализуется в концентрированных щелочных растворах.



Последняя кислота удовлетворяет условию только по качественным показателям (реальная и кажущаяся основность), однако проявляет довольно низкую кислотность и не позволяет достичь приведённой в условии величины рН.

Среда рассматриваемых растворов достаточно кислая, чтобы можно было пренебречь присутствием гидроксид-ионов. Тогда набор уравнений, описывающая раствор, будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{H}^+] = [\text{X}^-]$$

$$C = [\text{X}^-] + [\text{HX}]$$

$$K = \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{[\text{HX}]}$$

что после преобразований сводится к уравнению вида:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

Это квадратное уравнение и даёт результат, полученный Петей в самом конце.

В случае слабо выраженной диссоциации кислоты концентрация протонов

в растворе мала по сравнению с аналитической концентрацией кислоты (что эквивалентно условию  $C \approx [HA]$ ). В этом случае квадратное уравнение упрощается следующим образом:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C} \quad \text{или} \quad [H^+] = \sqrt{K \cdot C}$$

Последняя формула хорошо работает в концентрированных растворах слабых кислот, но, по-видимому, одно из этих условий в задаче нарушается. Именно это противоречие и обнаружил В.И. во втором по счёту решении Пети.

Используя верную ( $[H^+]_в = 10^{-1.265} = 0.0323$ ) и неверную ( $[H^+]_{нев} = 10^{-1.265} = 0.0543$ ) концентрации, запишем систему уравнений:

$$K = \frac{[H^+]_в^2}{C - [H^+]_в}$$

$$K = \frac{[H^+]_{нев}^2}{C}$$

Система имеет решение при  $C = 0.05$  и  $K = 0.059$ . Константа кислотности  $H_3PO_2$  достаточно высока, что и привело к ошибке при использовании приближённой формулы.

*Стоит отметить, что аналогичные рассуждения могут быть проведены с использованием величины степени диссоциации кислоты ( $\alpha$ ), что также оценивается полным баллом.*

pH водного раствора NaX отличается от 7 за счёт гидролиза. В растворе создаётся концентрация гидроксид-ионов, равная  $[OH^-] = 10^{-(14-7.5)} = 10^{-6.5}$ . Стоит учесть, что при такой низкой концентрации гидроксид-ионов нельзя игнорировать автопротолиз воды и пренебрегать ионами  $H^+$ . Запишем уравнение электронейтральности:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [X^-]$$

И уравнение материального баланса:

$$C_0 = [Na^+] = [X^-] + [HX]$$

С учётом известных концентраций  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  найдём концентрацию  $[HX]$ :

$$[HX] = [OH^-] - [H^+] = 2.85 \cdot 10^{-7}$$

и подставим полученную величину в уравнение для константы кислотности,

чтобы найти  $[X^-]$ :

$$[X^-] = \frac{K[HX]}{[H^+]} = \frac{0.059 \cdot 2.85 \cdot 10^{-7}}{10^{-7.5}} = 0.532$$

Тогда аналитическая концентрация соли равна  $C_0 = [X^-] + [HX] \approx [X^-] = 0.532$  М. Рассмотрим 1 л раствора соли. Данный раствор содержит  $1000 \cdot 1.04 \cdot 0.045 = 46$  г соли, а её молярная масса равна  $46.8/0.532 = 88$  г/моль. За вычетом натрия и двух атомов водорода получим остаток 63 г/моль. Предположив, что кислота кислородсодержащая, получим для двух атомов кислорода формулу  $H_3PO_2$ .

При полной диссоциации трёхосновной кислоты концентрацией 0.05 М образуется 0.15 М протонов. Величина рН составит 0.82(4).

**Система оценивания:**

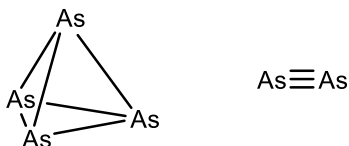
<b>1</b>	Брутто-формулы двух кислот, удовлетворяющих условию, с обоснованием их кажущейся и реальной основности (без обоснования – 0 б) по 1 баллу Структурные формулы нейтральной и анионной форм каждой из кислот по 0.5 балла	<b>4 балла</b>
<b>2</b>	Запись квадратного уравнения относительно $[H^+]$ или $\alpha$ – 1 балл Запись упрощённой формы квадратного уравнения относительно $[H^+]$ или $\alpha$ – 1 балл Запись системы уравнений для расчёта К и С – 1 балл Верное значение С – 1 балл Верное значение К – 1 балл	<b>5 баллов</b>
<b>3</b>	Расчёт аналитической концентрации соли – 2 балла Молярная масса соли – 1 балл Формула кислоты – 1 балл	<b>4 балла</b>
<b>4</b>	Расчёт рН $H_3PO_2$ в допущении, что кислота сильная и трёхосновная	<b>1 балл</b>
<b>Итого 15 баллов</b>		

**Решение задачи 10-4 (автор: Курамшин Б. К.)**

1. Четырёх- и двухатомные молекулы в газовой фазе существуют для фосфора и его аналога – мышьяка.

В качестве верных принимаются ответы сера, селен и теллур – в газообразном состоянии они также существуют в виде сложной смеси молекул (правда, содержащей большее разнообразие частиц, таких как  $S_n, n = 1 \dots 8$ ).

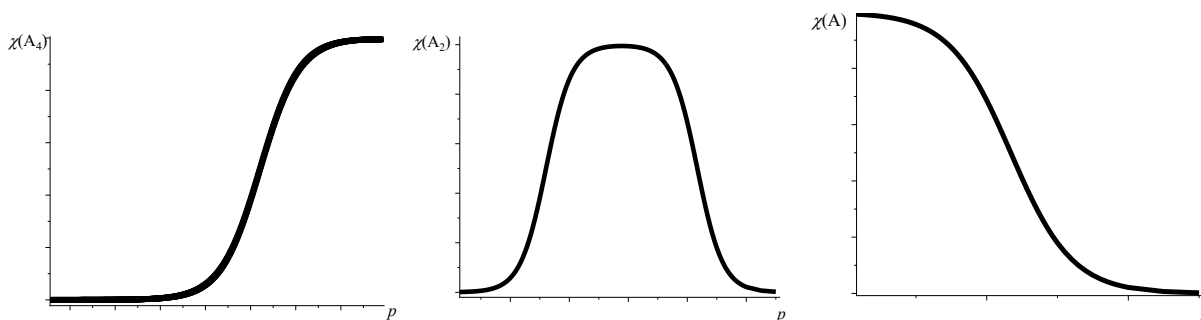
Структурные формулы молекул  $As_4$  и  $As_2$  аналогичны структуре  $P_4$  и  $N_2$ :



2. Выражения для констант равновесия:

$$K_1 = \frac{d}{m^2}; \quad K_2 = \frac{t}{d^2}.$$

3. При больших давлениях, согласно принципу Ле Шателье, оба равновесия сдвинуты вправо, значит, в пределе больших давления мольная доля  $A_4$  стремится к 1, а  $A$  и  $A_2$  – к нулю. Наоборот, в пределе малых давлений мольная доля  $A$  стремится к 1, а  $A_2$  и  $A_4$  – к нулю. Для  $A_2$ , таким образом, зависимость проходит через максимум.



4. Равновесное общее давление  $p$  складывается из давлений 3 компонентов, при этом  $d$  и  $t$  легко выражаются через константы равновесия и  $m$ .

$$d = K_1 m^2; \quad t = K_2 d^2 = K_2 K_1^2 m^4$$

$$p = m + d + t = m + K_1 m^2 + K_2 K_1^2 m^4.$$

Начальное давление – это давление чистого тетрамера. Поскольку каждый тетрамер дает либо 1 молекулу  $A_4$ , либо 2 молекулы  $A_2$ , либо 4 молекулы  $A$  в равновесии, то:

$$p_0 = \frac{m}{4} + \frac{d}{2} + t = \frac{m}{4} + \frac{K_1 m^2}{2} + K_2 K_1^2 m^4.$$

5. Видно, что  $m$  в экспериментальных выражениях выражено через разность давлений. Выразим из нее  $m$  строго.

$$p - p_0 = \frac{3m}{4} + \frac{K_1 m^2}{2}$$



$$\frac{K_1 m^2}{2} + \frac{3m}{4} - (p - p_0) = 0$$

Дискриминант квадратного уравнения:

$$D = \frac{9}{16} + 4 \cdot \frac{K_1}{2} \cdot (p - p_0) = \frac{9}{16} \cdot \left(1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0)\right).$$

Положительный корень уравнения:

$$m = \frac{-\frac{3}{4} + \sqrt{\frac{9}{16} \cdot \left(1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0)\right)}}{K_1} = \frac{3}{4K_1} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0)}\right).$$

Упростим выражение с учетом приведенного в условии приближения:

$$m \approx \frac{3}{4K_1} \left(-1 + 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{32}{9} K_1 (p - p_0) - \frac{1}{8} \cdot \frac{32^2}{9^2} K_1^2 (p - p_0)^2\right).$$

$$m \approx \frac{4}{3} (p - p_0) - \frac{32}{27} K_1 (p - p_0)^2.$$

Видно, что коэффициент при первой степени разности давлений не зависит от температуры и составляет 4/3, то есть  $\alpha = 1.33$ .

Рассчитаем константы равновесия из коэффициентов при квадратах разностей давлений:

$$K_{1,1030} = 10.2 \cdot 27/32 = 8.61;$$

$$K_{1,1050} = 4.18 \cdot 27/32 = 3.52.$$

Затем рассчитаем энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{1,1050}}{K_{1,1030}} = \frac{8.314 \cdot 1030 \cdot 1050}{1050 - 1030} \ln \frac{3.52}{8.61} = -402.1 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1030} = -8.314 \cdot 1030 \cdot \ln 8.61 = -18436 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-402100 + 18436}{1030} = -372 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	2 примера элемента А – по 0.5 балла Структурные формулы 2 молекул (для любого из двух элементов) – по 0.5 балла	<b>2 балла</b>
<b>2</b>	Выражения для 2 констант равновесия – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>3</b>	Указание на графике пределов при малых $p$ для каждой из мольных долей – 1 балл (Если при малых $p$ какой-то из графиков имеет неверный предел – 0 баллов) Указание на графиках пределов при больших $p$ – 1 балл (Если при малых $p$ какой-то из графиков имеет неверный предел – 0 баллов) Указание прохождения через максимум доли димера – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>4</b>	2 выражения – по 1.5 балла (Если не приведены выкладки – 0 баллов; Если верно получены выражения через $m, d, t$ , но неверны итоговые выражения – по 1 баллу).	<b>3 балла</b>
<b>5</b>	Значение $\alpha$ – 1 балл (Если нет выкладок – 0 баллов) Значения 2 констант равновесия – по 1 баллу (Если нет выкладок – 0 баллов) Значения энтальпии и энтропии реакции – по 1 баллу (верное решение иным способом – полный балл, Если нет выкладок – 0 баллов)	<b>5 баллов</b>
<b>Итого:</b>		<b>15 баллов</b>

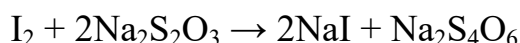
**Решение задачи 10-5 (автор: Качмаржик А.Д.)**

1. Из условий задачи можно определить эквивалентную молярную массу  $X$ , для этого необходимо узнать, сколько моль иода пошло на реакцию с  $X$ .

Итак, общее количество иода:

$$v_{\text{общ}}(\text{I}_2) = \frac{0.240 \text{ г/л} \cdot 0.150 \text{ л}}{253.8 \text{ г/моль}} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Иод реагирует с тиосульфатом по уравнению



Количество вещества тиосульфата:

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.00800 \text{ л} \cdot 0.0105 \text{ моль/л} = 8.40 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

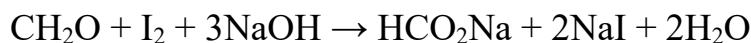
Тогда количество вещества иода, пошедшего на реакцию с  $X$ , равно:

$$\nu(I_2) = 1.42 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{2} \cdot 8.4 \cdot 10^{-5} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Эквивалентная молярная масса **X**:

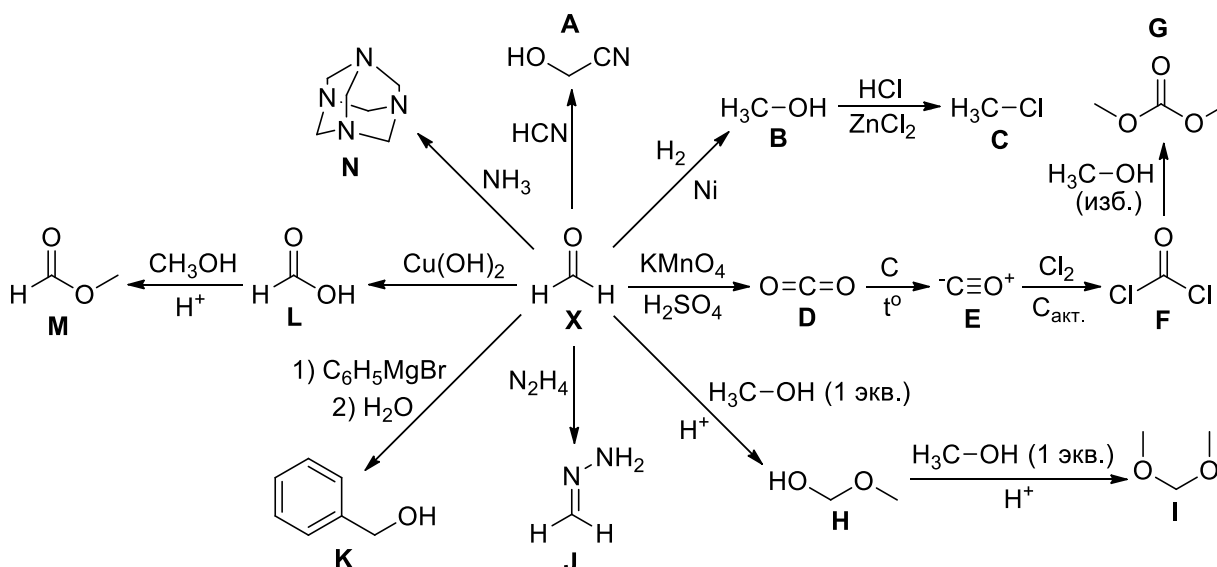
$$M_{\text{экв}}(\mathbf{X}) = \frac{m(\mathbf{X})}{2 \cdot \nu(I_2)} = \frac{3.0 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{2 \cdot 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = 15 \text{ г/моль}$$

С учётом того, что в условии говорится про электрофильные свойства, но не говорится о нуклеофильных, а также исходя из представленных на схеме реакций, можно предположить, что это формальдегид ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), для окисления которого в формиат необходимо 2 электрона, а  $15 \cdot 2 = 30$  г/моль, что соответствует его молярной массе. Формальдегид реагирует с щелочным раствором иода согласно уравнению



**2.** Превращения, описанные в задаче, возможны благодаря окислительным, восстановительным и электрофильным свойствам формальдегида. Так, при восстановлении формальдегида водородом на никеле образуется метанол **В**, при окислении перманганатом калия в кислой среде – углекислый газ **Д**, а при окислении гидроксидом меди – муравьиная кислота **Л**. При взаимодействии формальдегида с синильной кислотой (цианид – нуклеофил) образуется циангидрин **А**, при взаимодействии с гидразином – гидразон **Ж**, а с фенилмагнибромидом формальдегид реагирует с образованием бензилового спирта **К**. С аммиаком формальдегид даёт уротропин **Н**. С метанолом в щелочной среде формальдегид образует полуацеталь **И**, а с избытком метанола – ацеталь **І**. Взаимодействие метанола с хлороводородом в присутствии хлорида цинка приводит к образованию метилхлорида **С**. Углекислый газ реагирует с углеродом при нагревании с образованием монооксида углерода **Е**. Дальнейшая реакция с хлором в присутствии активированного угля даёт фосген **Ф**. Взаимодействие фосгена с избытком метанола приводит к образованию диметилкарбоната **Г**. Из муравьиной кислоты под действием метанола в кислой среде получается метилформиат **М**.

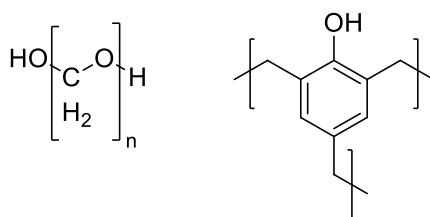
Решение продублировано на схеме:



Уравнение взаимодействия  $\text{CH}_2\text{O}$  с перманганатом калия:



3. При длительном хранении формальдегид полимеризуется, образуя параформ. При взаимодействии фенола с формальдегидом получают фенолформальдегидные смолы.



**Система оценивания:**

1.	Два уравнения реакций по 0.75 балла, вещество X – 1 балл	<b>2.5 балла</b>
2.	Структуры веществ A – C и F – N – по 0.75 балла Структуры веществ D и E – по 0.5 балла Уравнение реакции – 1 балл <i>В качестве правильного ответа засчитываются как структурные формулы, так и молекулярные формулы, но при условии, что они записаны так, что по ним однозначно считается структура соединения (например, <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}</math> или <math>\text{HCOOCH}_3</math>)</i>	<b>11 баллов</b>
3.	Элементарные звенья параформа и фенолформальдегидной смолы – по 0.75 балла	<b>1.5 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>15 баллов</b>