

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	

$\nu(Cd) = 2.8 / 112 = 0.025$ 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: $\nu(SO_2) = 1.6 / 64 = 0.025$ 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 $\nu(CO_2) = y$, а $\nu(SO_2) = z$ составим систему уравнений

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

$\nu(CO_2) = 0.075$ моль, а $\nu(SO_2) = 0.175$ моль из которых 0.025 моль образовалось из серы, тогда $\nu(C) : \nu(S) = \nu(CO_2) : \nu(SO_2) = 0.075 : 0.150 = 1 : 2$. Это соответствует 0.075 моль CS_2 .

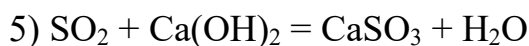
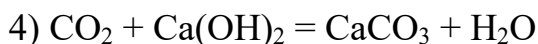
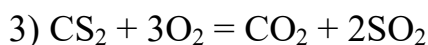
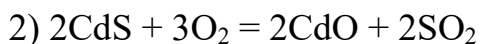
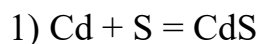
Проверим по массе исходной жидкости

$$m(S) + m(CS_2) = 0.025 \cdot 32 + 0.075 \cdot 76 = 6.5 \text{ г}$$

Количественный состав жидкости может быть выражен:

	мольн. %	масс. %
S	25	12.3
CS_2	75	87.7

Уравнения реакций:



X – Cd, **Y** – CdS и **Z** – CdO

Система оценивания:

1	Веществ X , Y и Z по 2 балла	6 баллов
2	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	4 балла
3	Уравнения 1-5 по 1 баллу	5 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

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:

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

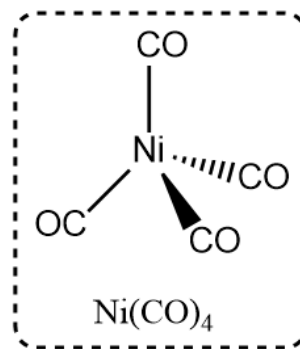
$$M(\text{Z}) = \frac{500 \cdot 2}{2.493 \cdot 3} = 133.7 \text{ г/моль}$$

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 правее 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 **В** – $Ni(CO)_4$. 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) $Ni + 4CO = Ni(CO)_4$

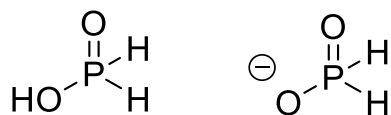
Система оценивания:

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
Итого: 15 баллов		

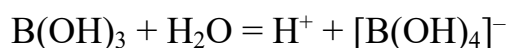
Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

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

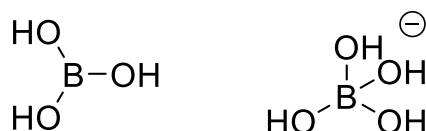
подвижный атом водорода и стабильные в водном растворе.



Однако кажущаяся основность кислоты 3 реализуется и в других случаях. Одним из широко известных примеров такого типа является **борная кислота** H_3BO_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 (α), 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:

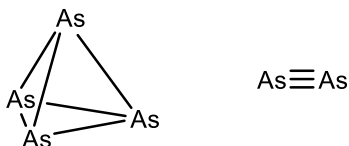
1	Брутто-формулы двух кислот, удовлетворяющих условию, с обоснованием их кажущейся и реальной основности (без обоснования – 0 б) по 1 баллу Структурные формулы нейтральной и анионной форм каждой из кислот по 0.5 балла	4 балла
2	Запись квадратного уравнения относительно $[H^+]$ или α – 1 балл Запись упрощённой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

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 $S_n, n = 1 \dots 8$).

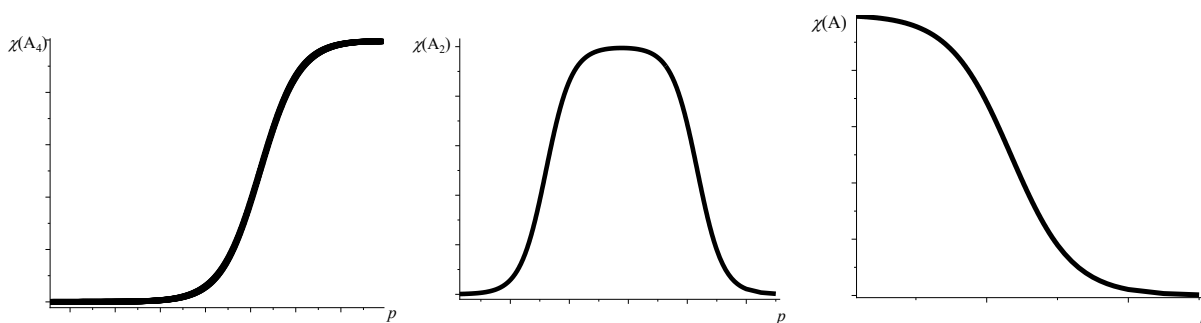
Структурные формулы молекул As_4 и As_2 аналогичны структуре P_4 и N_2 :



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:

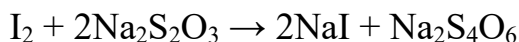
1	2 примера элемента А – по 0.5 балла Структурные формулы 2 молекул (для любого из двух элементов) – по 0.5 балла	2 балла
2	Выражения для 2 констант равновесия – по 1 баллу	2 балла
3	Указание на графике пределов при малых p для каждой из мольных долей – 1 балл (Если при малых p какой-то из графиков имеет 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	3 балла
4	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).	3 балла
5	Значение α – 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)	5 баллов
Итого: 15 баллов		

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:

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

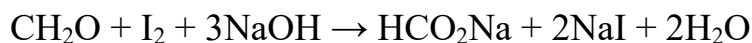
Тогда количество вещества иода, пошедшего на реакцию с X , равно:

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

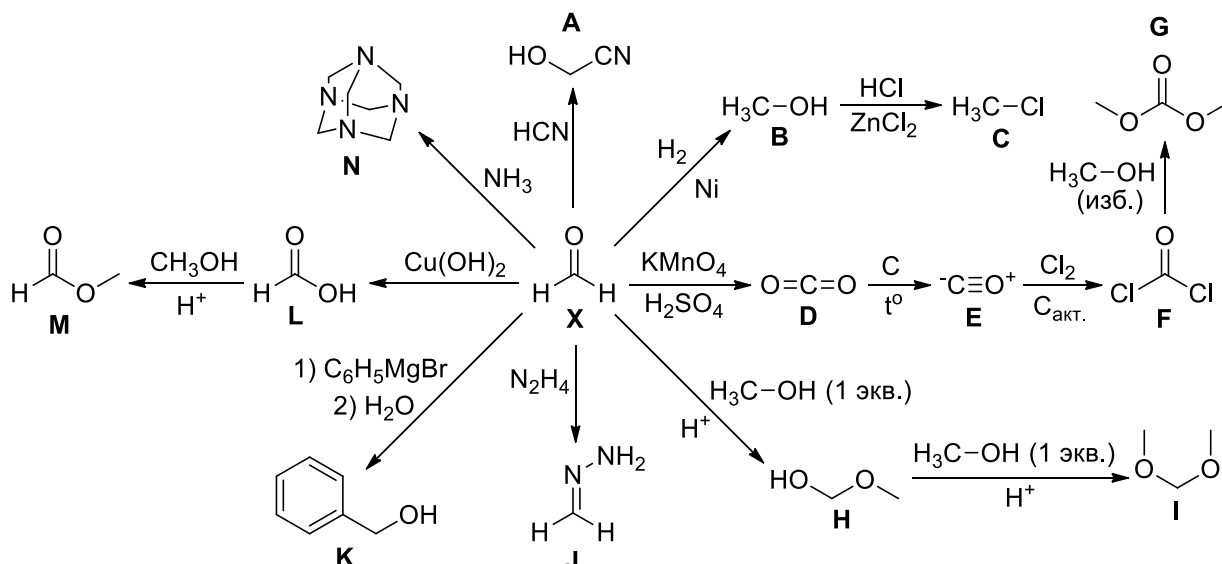
Эквивалентная молярная масса **X**:

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

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 (CH₂O), для окисления которого в формиат необходимо 2 электрона, а 15·2 = 30 г/моль, что соответствует его молярной массе. Формальдегид реагирует с щелочным раствором иода согласно уравнению



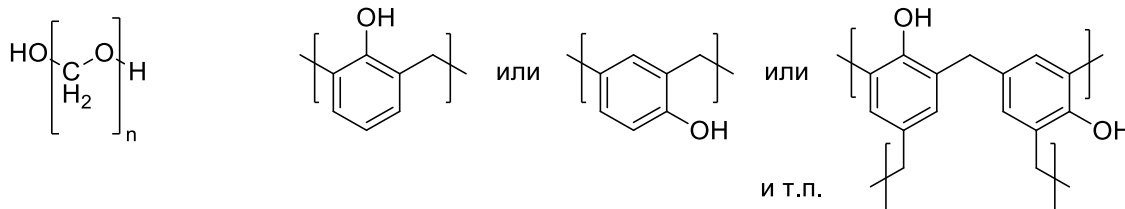
2. Превращения, описанные в задаче, возможны благодаря окислительным, восстановительным и электрофильным свойствам формальдегида. Так, при восстановлении формальдегида водородом на никеле образуется метанол **B**, при окислении перманганатом калия в кислой среде – углекислый газ **D**, а при окислении гидроксидом меди – муравьиная кислота **L**. При взаимодействии формальдегида с синильной кислотой (цианид – нуклеофил) образуется циангидрин **A**, при взаимодействии с гидразином – гидразон **J**, а с фенилмагнийбромидом формальдегид реагирует с образованием бензилового спирта **K**. С аммиаком формальдегид даёт уротропин **N**. С метанолом в щелочной среде формальдегид образует полуацеталь **H**, а с избытком метанола – ацеталь **I**. Взаимодействие метанола с хлороводородом в присутствии хлорида цинка приводит к образованию метилхлорида **C**. Углекислый газ реагирует с углеродом при нагревании с образованием монооксида углерода **E**. Дальнейшая реакция с хлором в присутствии активированного угля даёт фосген **F**. Взаимодействие фосгена с избытком метанола приводит к образованию диметилкарбоната **G**. Из муравьиной кислоты под действием метанола в кислой среде получается метилформиат **M**. Решение продублировано на схеме:



Уравнение взаимодействия CH_2O с перманганатом калия:



3. При длительном хранении формальдегид полимеризуется, образуя параформ. При взаимодействии фенола с формальдегидом получают фенолформальдегидные смолы. В качестве верной структуры можно считать вариант с замещением атомов Н в двух *орто*-положениях к ОН-группе фенола, вариант с замещением в *орто*- и *пара*-положениях, а также варианты с замещением во всех трёх положениях.



Система оценивания:

1.	Два уравнения реакций по 0.75 балла, вещество X – 1 балл	2.5 балла
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, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ или HCOOCH_3)</i>	11 баллов
3.	Элементарные звенья параформа и фенолформальдегидной смолы – по 0.75 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	15 баллов