

**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**

2024–2025

## Теоретический тур

### Девятый класс

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

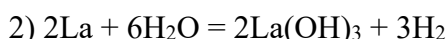
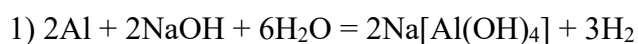
1. Кокинчбло – Колбочкин. Первый пример в эпиграфе может помочь с разгадкой.

2. Возможные пары элементов:

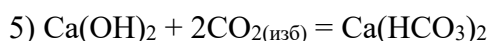
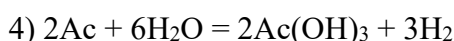
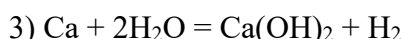
**Al-La, Ca-Ac, Ni-In, Br-Rb, Ag-Ga, Er-Re, Ar-Ra, Ta-At, Se-Es, Fr-Rf, Tm-Mt, Mc-Cm.**

Последние шесть пар не подходят по причине отсутствия стабильных изотопов, которые могли бы оказаться в коллекции. Кроме того, из 7 периода есть только один элемент, который, вероятнее всего, является актинием. Пара Ar-Ra не подходит из-за летучести Ar. Между собой могут бурно реагировать только Br и Rb, которые составляют 4 смесь. Растворение осадка в избытке CO<sub>2</sub> указывает на кальций, тогда 2 смесь – это Ca и Ac. Растворение в азотной кислоте с последующим образованием синего-фиолетового аммиачного комплекса указывает на никель, значит 3 смесь представляет собой Ni и In. В реакции с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из указанных не радиоактивных металлов только рений образует кислоту, следовательно, 6 смесь – это Er и Re. Реагировать со щелочью с образованием гидроксокомплекса может алюминий, тогда 1 смесь – Al и La. Наконец, 5 смесь представляет собой серебро и галлий, где только последний восстанавливает водород из кислых растворов.

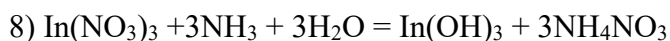
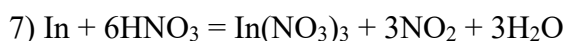
**1 смесь: Al (A) и La (B)**



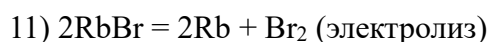
**2 смесь: Ca (C) и Ac (D)**



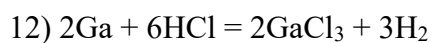
**3 смесь: Ni (F) и In (E)**



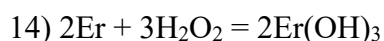
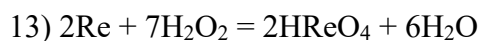
**4 смесь: Rb (G) и Br (H)**



**5 смесь: Ga (I) и Ag (J)**



**6 смесь: Re (K) и Er (L)**



**Система оценивания:**

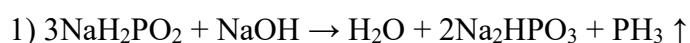
1.	Колбочкин	1 балл
2.	Уравнения реакций 1 – 14 по 1 баллу	14 баллов
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

**Решение задачи 9-2 (автор: Серяков С.А.)**

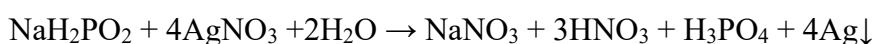
1. Поскольку **X** реагирует с кальцием, следовательно, является неметаллом. Растворение **X** в щёлочи сопровождается образованием растворимой соли и газа, причем элемент **X** входит в состав каждого из веществ, следовательно имеет место реакция диспропорционирования, тогда газ **B** – водородное соединение элемента **X**. Среди газов, выделяющихся из щелочного раствора, известны углеводороды, силан, аммиак и фосфин; углерод и азот со щёлочью не взаимодействуют, кремний не диспропорционирует, таким образом элемент **X** = P<sub>4</sub>, **B** = PH<sub>3</sub>. Критически оценивая всю схему целиком, с учётом сделанного предположения, находим, что превращение **C** → **X** отвечает промышленному способу получения фосфора, что подкрепляет вывод, сделанный на основании рассуждений изложенных выше, **C** = Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Белый фосфор P<sub>4</sub>, растворяясь в щелочи, помимо фосфина образует **A** = NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. Взаимодействие кальция с фосфором приводит к фосфиду **D** = Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Сжигание P<sub>4</sub> в кислороде приведет к образованию летучего **E** = P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Для того, чтобы идентифицировать **F** обратимся к продуктам реакции P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> с NH<sub>4</sub>F: указание на сходную структуру образующихся анионов с **A** и **F** предполагает, что наряду с кислородом в составе **G** и **H** в окружении атома фосфора будет другой элемент – фтор. Атом фосфора в составе оксокислот находится в тетраэдрическом окружении, отсюда возможный состав анионов PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> (в составе **H**, в качестве аналога H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) и PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> (в составе **G**, в качестве аналога аниона **F**). Другие сочетания фосфора и кислорода в составе тетраэдрических оксоанионов невозможны, значит **F** = Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, **G** = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F, **H** = (NH<sub>4</sub>)PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Реакция фторида аммония с оксидом фосфора: P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 6NH<sub>4</sub>F → 2(NH<sub>4</sub>)PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F	(NH <sub>4</sub> )PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>

2. Разложение гипофосфита при кипячении щелочного раствора приводит к фосфину и фосфиту натрия:

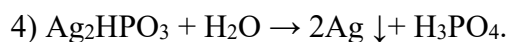


В качестве черного осадка, образующегося при взаимодействии NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub>, может выступать только металлическое серебро (продукт восстановления Ag<sup>+</sup>). В качестве продуктов окисления NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> могут быть H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> либо H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

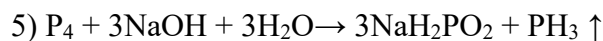


Образующаяся азотная кислота является более сильной по сравнению с кислотами фосфора, поэтому будут получены именно фосфорные кислоты.

3)  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HPO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ , при стоянии белого  $\text{Ag}_2\text{HPO}_3$  протекает внутримолекулярная ОВР:



Растворение белого фосфора в щелочи:



Хлорная известь окисляет фосфор до высшей степени окисления. Благодаря аниону  $\text{OCl}^-$  слабой кислоты, среда раствора щелочная, следовательно в реакции с  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  образуется средний фосфат, который указан на схеме:



3. Определим массовую долю другой соли

$$\omega_{\text{др. соль}} = 100\% - \omega_{\text{в-ва}}(\text{C}) = 100\% - 89.34\% = 10.66\%.$$

В природных источниках хлор представлен в виде  $\text{Cl}^-$ , найдем массовую долю катиона второй соли в минерале

$$\omega(\text{M}) = \omega_{\text{др. соль}} - \omega(\text{Cl}) = 10.66\% - 6.82\% = 3.84\%.$$

Значит в 100 г минерала 3.84 г приходится на катион **M** и 6.82 г на  $\text{Cl}^-$ . Для формулы  $\text{M}^b\text{Cl}_b$   $n(\text{Cl}) = 6.82/35.5 = 0.192$  моль,  $n(\text{M}) = n(\text{Cl})/b$ , откуда молярная масса катиона

$$M = 3.84 / n(\text{M}) = (3.84/0.192) \cdot b \approx 20 \cdot b.$$

Перебором при  $b = 2$  находим подходящий вариант  $\text{Ca}^{2+}$ . Другая соль  $\text{CaCl}_2$ . Определим соотношение количеств  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaCl}_2$  в составе минерала.

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{CaCl}_2) = (89.34/310) : (10.66/111) = 0.2882 : 0.096 = 3 : 1.$$

Формула  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , за которой угадывается хлорапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ .

**Система оценивания:**

1.	Верно определены вещества <b>A, B, C, D, E, F, G, H</b> , по 1 баллу	<b>8 баллов</b>
2.	Каждая из реакций <b>1 – 6</b> записана правильно, по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
3.	Верно определена формула минерала (любая из двух)	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

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

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами. Вещество **D** скорее всего амфотерный гидроксид, т.к. образуется при гидролизе соли **B** и т.к. растворяется в растворе щелочи. Рекомендации не кипятить раствор **B** в стеклянной посуде свидетельствует об образовании плавиковой кислоты при гидролизе, которая разрушает (растворяет, травит)

стекло. Исходя из данных рассуждений, можно предположить, что два из трех элементов - это фтор (на это указывают «рекомендации» о кипячении) и бериллий (на это указывает амфотерность и принадлежность к одному периоду). Так как третий элемент – это металл (на это указывает упоминание гипотетического интерметаллида), то единственным разумным вариантом является литий.

Таким образом, три загаданных элемента – это литий (**X**), бериллий (**Y**) и фтор (**Z**). Зная элементы, нетрудно определить, что **A** – LiF, **B** - BeF<sub>2</sub>, **D** - Be(OH)<sub>2</sub>, **E** – HF, **F** – Li[HF<sub>2</sub>], содержащий бифторид-анион, **G** - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Газ, который выделяется в результате реакции **6** - CO<sub>2</sub>

$v(\text{CO}_2) = v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,2$  моль,  $v(\text{BeF}_2) = 0,4$  моль,  $v(\text{H}) = 27,45 / (0,75 \times 183) = 0,2$  моль (при условии количественного выхода). Таким образом коэффициенты в реакции образования **H** перед карбонатом лития и **H** равны, а при фториде бериллия в два раза больше, в состав **H** входит два атома лития и два атома бериллия.

Помимо атомов лития, бериллия и фтора, в состав **H** также могут входить и катионы аммония. Составим уравнения массового и электронного баланса для (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Li<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>F<sub>y</sub>:

$$18x + 14 + 18 + 19y = 183; \quad x + 2 + 4 - y = 0$$

Небольшим перебором нетрудно прийти к  $x=1$  и  $y=7$ . Таким образом вещество **H** – (NH<sub>4</sub>)Li<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>.

Определим вещество **B'**. Увеличение массы обусловлено процессом гидратации  $47 \times 1,532 = 72$  г/моль, что соответствует молекулярной массе четырех молекул воды.

Определим массовую долю бериллия и лития в соединении **H**. Они соответственно равны 9,836% и 7,650%. Определим массовую долю интерметаллида в **H** (при условии, что весь бериллий и литий перешли бы в **H** из **C**):  $38,0 \times 100\% / 217,3 = 17,487\% \approx 9,836\% + 7,650\%$ .

Таким образом интерметаллид содержит эквимольные количества лития и бериллия.

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B'</b>
Li	Be	F	LiF	BeF <sub>2</sub>	BeF <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
LiBe	Be(OH) <sub>2</sub>	HF	Li[HF <sub>2</sub> ]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> [Li <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> F <sub>7</sub> ]

#### Уравнения реакций:

- 1)  $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$
- 2)  $\text{Be} + \text{F}_2 \rightarrow \text{BeF}_2$
- 3)  $\text{BeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be(OH)}_2 + 2\text{HF}$
- 4)  $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be(OH)}_4]$
- 5)  $\text{LiF} + \text{HF} \rightarrow \text{Li[HF}_2\text{]}$
- 6)  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{BeF}_2 + 2\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4[\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{BeF}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### Система оценивания:

1	Элементы X – Z по 1 баллу	3 баллов
2	Вещества А, В, С, В' по 0,5 баллов Вещества D – H по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 0,5 баллов	3,5 балла
4	Расчет/подтверждение С, В', H по 0,5 баллов	1,5 балла
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

### Решение задачи 9-4 (автор: Дмитриев Д.Н.)

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами.

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот.

Молекулярная масса газов в *реакциях 2 и 5* с плотностью при н.у. 1,964 г/л равна 44 г/моль, что соответствует, в том числе углекислому газу и закиси азота. В *р-ции 5*, выделяющийся газ поддерживает горение, что указывает на N<sub>2</sub>O. В *р-ции 2* выделяется углекислый газ, на это дополнительно указывает то, что **Y** – органическое соединение, т.е. содержит углерод.

Информация об одном из первых синтезов органического соединения из неорганического, а также наличие в описанных соединениях атомов азота и углерода наталкивает на мысль о синтезе Фридриха Вёлера, который нагревая цианат аммония получил мочевины.

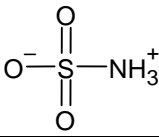
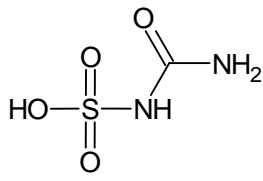
После подробного анализа качественной информации, можно перейти к расчетам. В условии задачи дано отношение плотности паров кислоты и ее ангидрида. В силу того, что отношение достаточно близко к единице, не трудно понять, что количества атомов элемента, образующих кислоту, и в ангидриде, и в кислоте равны, иначе говоря, элемент имеет четную степень окисления. Стоит отметить, что даже если не анализировать численное значение отношения, то обобщенный перебор, как с четными, так и с нечетными степенями окисления приведет к правильному ответу.

$$M(X_2) = M(X_1) + nM(H_2O)$$

$$M(X_2) / M(X_1) = M(X_2) / (M(X_2) - nM(H_2O)); M(X_2) = 98n \text{ г/моль}$$

При  $n = 1$   $M(X_2) = 98$  г/моль и это серная кислота (вариант с ортофосфорной не подходит, т.к.  $98 - 18 = 80$  г/моль, а это не молекулярная масса фосфорного ангидрида). Смесь серной кислоты и ее ангидрида – олеум.

Согласно условию задачи при взаимодействии мочевины с серным ангидридом в эквимольных количествах образуется единственный продукт H<sub>2</sub>N(CO)NHSO<sub>3</sub>H, который при последующем взаимодействии с серной кислотой превращается в сульфаминовую кислоту H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> (X) и углекислый газ.

<b>X</b> $\text{H}_3\text{NSO}_3$ $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ 	<b>X1</b> $\text{SO}_3$	<b>X2</b> $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>X3</b>  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H}$	<b>X4</b> $\text{NH}_4\text{HSO}_4$
<b>Y</b> $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	<b>Y1</b> $\text{N}_2$	<b>Y2</b> $\text{NH}_4\text{OCN}$		

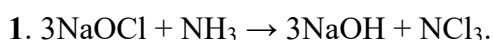
**Уравнения реакций:**

- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H}$
- $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_3\text{NSO}_3$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$
- $\text{NH}_4\text{OCN} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Вещества X, Y, X1 – X3, X4, Y1, Y2 по 1 баллу для X3 оценивается верная брутто формула (структура и порядок записи функциональных групп не оценивается)	<b>8 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллов	<b>7 баллов</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)**



2.  $\text{NCl}_3$  содержит одну неподелённую электронную пару на атоме азота, поэтому имеет: пирамидальную (тетраэдрическую) форму.

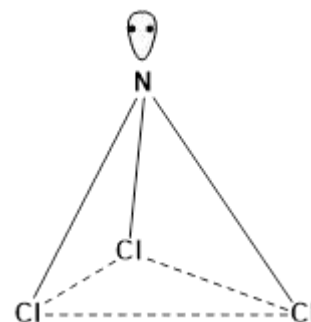
3. Молекулы  $\text{NCl}_3$  полярны, так как имеют неплоское строение. При этом факт экстрации их в органический растворитель говорит о том, что это молекулы также и не сильнополярные. Поэтому стоит их описывать как малополярные.



Рассчитаем энтальпию реакции, используя энтальпии образования:

$$\Delta_r H = 6\Delta_f H(\text{HCl}) - 2\Delta_f H(\text{NCl}_3) = 6 \cdot (-92) - 2 \cdot 257 = -1066 \text{ кДж/моль.}$$

5. Тепловыделение в расчёте на единицу массы исходной смеси максимально, если используется стехиометрическая смесь, так как в этом случае не остаётся непрореагировавших веществ, уменьшающих отношение  $Q/m$  (так как не вносят вклад в  $Q$ , но увеличивают  $m$ ).



Для расчёта используем смесь 2 моль  $\text{NCl}_3$  и 3 моль  $\text{H}_2$ .

Масса смеси:

$$m = 2 \cdot 120.35 + 3 \cdot 2 = 246.7 \text{ г} = 0.2467 \text{ кг}$$

$$Q/m = 1066 / 0.2467 = 4321 \text{ кДж/кг} \approx \mathbf{4.32 \text{ МДж/кг.}}$$

Массовые доли компонентов в исходной смеси:

$$w(\text{NCl}_3) = 2 \cdot 120.35 / 246.7 = \mathbf{97.6\%}$$

$$w(\text{H}_2) = 100 - 97.6 = \mathbf{2.4\%}.$$

6. Выразим энтальпию реакции  $2\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$  через энергии связей:

$$\Delta_r H = 6E(\text{N-Cl}) + 3E(\text{H-H}) - E(\text{N}\equiv\text{N}) - 6E(\text{H-Cl})$$

$$E(\text{N-Cl}) = (-1066 - 3 \cdot 436 + 945 + 6 \cdot 432) / 6 = \mathbf{194 \text{ кДж/моль.}}$$

7. Рассчитаем энтальпию реакции  $\text{NF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_5$  из средней энергии связи:

$$\Delta_r H = 3 \cdot 272 + 159 - 5 \cdot 160 = \mathbf{175 \text{ кДж/моль.}}$$

Получение пентафторида азота, таким образом, термодинамически **невозможно**<sup>1</sup>.

Для расчёта энергии двух типов связей учтём, что две аксиальные связи в 1.16 раз длиннее, чем 3 экваториальных, а значит, согласно предложенной в тексте модели,  $E_{\text{экв}} = 1.16E_{\text{акс}}$ .

Средняя энергия связи составляет 160 кДж/моль, то есть:

$$160 = \frac{3E_{\text{экв}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = \frac{3 \cdot 1.16E_{\text{акс}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = 1.096E_{\text{акс}}$$

$$E_{\text{акс}} = \mathbf{146 \text{ кДж/моль,}}$$

$$E_{\text{экв}} = \mathbf{169 \text{ кДж/моль.}}$$

#### Система оценивания:

1	Уравнение реакции	1 балл
2	Форма молекулы	1 балл
3	Выбор типа полярности	1 балл
4	Уравнение реакции Энтальпия реакции	1 балл 1 балл
5	Использование для расчёта именно стехиометрической смеси Расчёт $Q/m$ Расчёт массовых долей	1 балл 2 балла 1 балл
6	Энергия связи N-Cl	2 балла
7	Расчёт энтальпии реакции Указание на невозможность получения $\text{NF}_5$ на основании расчета энтальпии процесса Расчёт двух энергий связи – по 1 баллу	1 балл 1 балл 2 балла
	<b>Всего:</b>	<b>15 баллов</b>

<sup>1</sup> Обратим внимание что в ходе реакции из 2 моль газообразных веществ образуется 1 моль продукта, следовательно изменение энтропии отрицательно в этом процессе, что вместе с положительной энтальпией процесса приводит к положительной энергии Гиббса при любой T