

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

2019–2020

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлены отдельные комплекты заданий теоретического и практического туров. В комплект заданий каждой возрастной параллели для теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии. Распределение тематики задач в первом туре по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия		Орг. химия		Физическая химия
11	Неорг. химия	Органическая химия			Физическая химия

При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех задач. Максимальный балл за теоретический тур составляет 100 баллов

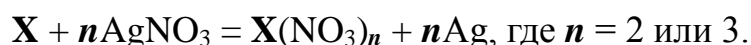
Длительность тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Вещество **X** представляет собой металл, более активный, чем серебро, т. к. вытесняет его из нитрата. Ионы большинства таких металлов имеют в водном растворе степени окисления +2 или +3 (щелочные металлы реагируют с водой).

Запишем уравнение реакции металла с раствором нитрата серебра:



Так как реакция прошла полностью, то все серебро израсходовалось. $\nu(\text{Ag}) = 17 / 169.87 \approx 0.100$ моль. Масса серебра, выделившегося на пластинке, равна 10.80 г, а масса металла **X**, перешедшего в раствор, равна x .

$$m_{\text{исх}} + m_{\text{Ag}} - m_{\mathbf{X}} = 30 + 10.80 - x = 30.44,$$

$$\text{откуда } x = 10.36 \text{ г.}$$

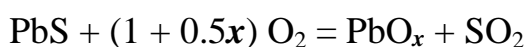
При осаждении 1 моль серебра растворяется $1/n$ моль **X**, значит

$$\nu(\mathbf{X}) = \frac{\nu(\text{Ag})}{n} = \frac{m}{M_{\mathbf{X}}}$$

$$M_{\mathbf{X}} = \frac{m \cdot n}{\nu(\text{Ag})} = \frac{10.36 \cdot n}{0.1} = 103.6n$$

При $n = 2$, $M_{\mathbf{X}} = 207.20$ г/моль, т. е. **X** – это свинец, а вещество **X**₁ – нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При действии на него сероводородом выпадает черный осадок сульфида свинца **X**₂ – PbS .

Выясним формулу продукта, образующегося при прокаливании его на воздухе. Продуктами прокалывания сульфидов на воздухе являются кислородные соединения металлов. Лишь в случае металлов, устойчивых к окислению кислородом, могут быть получены простые вещества. Итак, из 1 кг PbS образуется 955 г оксида **X**₃. Запишем уравнение реакции в общем виде:



Из 1 кг (1000 г/239.266 г/моль = 4.179 моль) PbS получили эквимольное

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

количество PbO_x , что соответствует его молярной массе $\frac{995}{4.179} = 228.52 \text{ г/моль}$,

$x = (228.52 - 207.20)/15.999 \approx 1.333 \approx 4/3$, следовательно, $X_3 - PbO_{1.33}$, или Pb_3O_4 , свинцовый сурик.

В оксиде Pb_3O_4 свинец частично находится в степени окисления +4, т. е. проявляет окислительные свойства. При действии на него кислотой Y наблюдается выделение фиолетовых паров простого вещества, иода. Это позволяет предположить, что Y – иодоводородная кислота HI , а выделяющийся при охлаждении осадок – иодид свинца PbI_2 (вещество X_4), который известен как «золотой дождь».

2. Уравнения реакций:

- 1) $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$
- 2) $3PbS + 5O_2 = Pb_3O_4 + 3SO_2$
- 3) $Pb_3O_4 + 8HI = 3PbI_2 + I_2 + 4H_2O$
- 4) $PbI_2 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + I_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.
- 5) $Pb + 2AgNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2Ag$

3. Сурик используется в стекловарении для производства свинцового хрустала.

X	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y
Pb	Pb(NO ₃) ₂	PbS	Pb ₃ O ₄	PbI ₂	HI

Система оценивания:

1.	Расчет молярной массы элемента X – 2 балла Формулы веществ X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ , Y – по 1 баллу Расчет состава вещества X ₃ – 2 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций (1–5) по 2 балла	10 баллов
3.	Применение сурика (оценивается только пример промышленного применения)	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

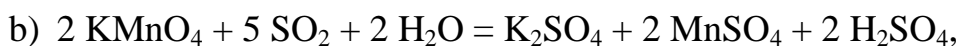
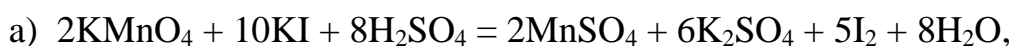
Решение задачи 9-2 (автор: Птицын А.Д.)

Из описания свойств *растворов 1* и *2* следует, что оба они содержат ионы калия (фиолетовая окраска пламени). *Раствор 2* имеет щелочную среду, т. к. вытесняет аммиак из раствора сульфата аммония. При подкислении этого раствора он обесцвечивается. Из этого можно заключить, что *раствор 2* – это щелочной раствор фенолфталеина (кислотно-основный индикатор).

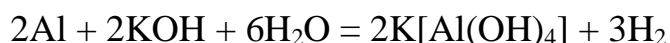
Из *раствора 1* при добавлении соли аммония выделяется коричневый осадок и газ без запаха, скорее всего азот. Таким образом, вещество в *растворе 1* проявляет окислительные свойства и при восстановлении образует коричневый осадок. Под это описание хорошо подходит перманганат.

Раствор 1 – это раствор перманганата калия, а *раствор 2* – раствор гидроксида калия, с добавленным в него фенолфталеином.

2. Уравнения реакций:



3. В *растворе 2* с алюминием может реагировать только гидроксид калия:



4. При смешении *растворов 1* и *2* перманганат-ион постепенно восстанавливается гидроксид-ионами до манганата (VI). Окраска раствора становится более темной (смесь розового и зеленого, при полном превращении окраска станет зеленой):



Со временем также возможно диспропорционирование манганата (VI) и выпадение бурого осадка оксида марганца (IV):



5. Перманганат калия используют как окислитель, дезинфицирующее средство. Фенолфталеин используют как индикатор, ранее использовали как

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

слабительное средство под названием «Пурген» (с 2002 года в России его не выпускают из-за побочных эффектов и опасности передозировки).

Система оценивания:

1	Определение состава растворов 1 и 2 – по 4 балла	8 баллов
2.	Уравнения реакций (а–с) по 2 балла	6 баллов
3.	Уравнение реакции с алюминием	2 балла
4.	Реакция разложения перманганата в щелочной среде <i>Реакция разложения мanganата(VI) не оценивается.</i>	2 балла
5.	Применение веществ по 1 баллу	2 балла
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Курамшин Б.К.)

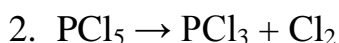
1. Молекула **Б**, имеющая форму тригональной бипирамиды, должна соответствовать формуле PM_5 , где **М** – неизвестный элемент, который может быть только галогеном. Тогда **А** – газообразный галоген, имеющий формулу M_2 . Плотности газов относятся друг к другу как их молярные массы:

$$\frac{\rho(PM_5)}{\rho(M_2)} = \frac{M(PM_5)}{M(M_2)} = \frac{30.97 + 5M(M)}{2M(M)} = 2.94$$

Из этого уравнения получаем $M(M) = 35.2$ г/моль. Значит, **М** – хлор, **А** -- Cl_2 , **Б** – PCl_5 .

У фосфора известно только два устойчивых хлорида PCl_5 и PCl_3 . Поэтому при разложении PCl_5 образуются хлор и PCl_3 (вещество **В**).

Уравнения реакций:



2. И катион, и анион состоят из двух элементов, то есть содержат и фосфор, и хлор. Оба иона однозарядные, тогда, с учетом степеней окисления фосфора и хлора, X^+ – это PCl_4^+ , а Y^- – PCl_6^- .

3. В реакции разложения образуются равные количества хлора и трихлорида фосфора. Пусть их мольные доли в смеси равны x . Тогда мольная доля пентахлорида фосфора равна $1 - 2x$. Выразим среднюю молярную массу

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

смеси через мольные доли компонентов и, с другой стороны, через плотность по хлору:

$$70.90 \cdot x + 137.32 \cdot x + 208.22 \cdot (1 - 2x) = 70.90 \cdot 1.65$$

$$208.22x = 91.235$$

$$x = 0.438 = 43.8\% = x(\text{Cl}_2) = x(\text{PCl}_3)$$

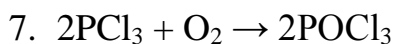
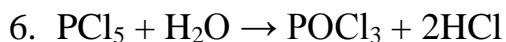
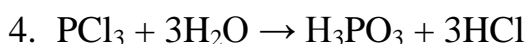
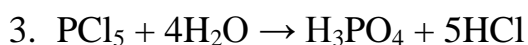
$$1 - 2x = 0.124 = 12.4\% = x(\text{PCl}_5)$$

Значит, 1 моль смеси содержит по 0.438 моль Cl_2 и PCl_3 и 0.124 моль PCl_5 . Такая смесь образуется при разложении $0.124 + 0.438 = 0.562$ моль PCl_5 . Значит, количество разложившегося пентахлорида фосфора равно 0.438 моль, а общее количество до разложения – 0.562 моль. Тогда степень разложения равна $0.438 : 0.562 = 0.779 = 77.9\% \approx 78\%$.

4. Сильная кислота, образующаяся при гидролизе обоих хлоридов фосфора – это соляная кислота, то есть Г – HCl . При полном гидролизе галогенидов неметаллов образуются их оксокислоты в соответствующих степенях окисления. Тогда Д – H_3PO_4 , Е – H_3PO_3 .

При неполном гидролизе PCl_5 могут образоваться оксохлориды фосфора (V). Молекулы Ж имеют тетраэдрическую форму, тогда, с учетом степени окисления фосфора +5, подходит только POCl_3 . Простое вещество З, которое реагирует с PCl_3 с образованием POCl_3 – это кислород, O_2 .

Уравнения реакций:



5. Единственный анион, который не содержит элементов, кроме хлора и фосфора, и образуется при гидролизе PCl_5 – это хлорид-ион. Значит, Z^- – это Cl^- .

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Если количества анионов равны, то формула PCl_5 , с учетом электронейтральности, выглядит следующим образом: **Б'** – это $(\text{PCl}_4^+)_2(\text{PCl}_6^-)(\text{Cl}^-)$. В этой формуле оценивается только соотношение ионов 2:1:1, считается верной любая форма записи.

Система оценивания:

1.	Формулы А, Б, В – по 1 баллу Уравнения реакций 1 и 2 – по 0.5 балла	4 балла
2.	Формулы ионов X⁺, Y⁻ – по 1 баллу	2 балла
3.	Мольные доли А, Б, В в смеси – по 0.5 балла Степень разложения – 2 балла	3.5 балла
4.	Формулы Г, Д, Е, Ж, З – по 1 баллу Уравнения реакций 3 - 7 – по 0.5 балла	7.5 балла
5.	Формула Z⁻ – 1 балл Соотношение количеств ионов в формуле Б' – 2 балла	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

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

1. Как известно, при нагревании KOH реагирует с хлором по уравнению:



В условии сказано, что соль **X** содержит кислород, откуда следует **X** = KClO_3 , или *бертолетова соль*. Составим реакции, описанные в опытах:

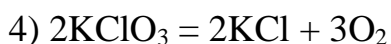
А. Бертолетова соль является сильным окислителем, что способствует переводу MnO_2 в более высокую степень окисления, стабилизации которой способствует щелочь, образующая манганат:



В растворе манганат диспропорционирует с образованием перманганата и диоксида марганца:



Б. В отсутствие щелочи, марганец не стабилизируется в более высоких степенях окисления, поэтому MnO_2 выступает в качестве катализатора разложения хлората, понижая температуру процесса с $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$:



Остаток содержит MnO_2 и KCl , серная кислота создает среду для

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

протекания реакции между ними:



Желтый газ – это хлор.

В. В H_2SO_4 хлорат диспропорционирует с образованием перхлората и ClO_2 (другой желтый газ):

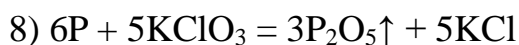


Уравнения с продуктами K_2SO_4 , HClO_4 считать полностью верными.

Пропускание диоксида хлора в горячий раствор щелочи приводит к тем же продуктам, что и при получении **Х**:



Г. Красный фосфор является типичным восстановителем – окисляется до P_2O_5 , который испаряется в условиях протекания экзотермической реакции:



2. Раствор в *р-ции 3* приобретает *малиновую* окраску перманганат-иона.

Р-ция 8 протекает при чирканьи спички о коробок.

3. Определим массу воды для растворения 15 г соли по пропорции:

15 г соли – m_1 г воды

56.2 г соли – 100 г воды, откуда $m_1 = 100 \cdot (15/56.2) = \underline{26.7}$ г.

Пусть m – масса воды, а $m_{\text{с1}}$ – масса соли в 58 г горячего раствора, в таком случае: $m_{\text{с1}} + m = 58$ в то же время по пропорции $m_{\text{с1}} = 56.2 \cdot (m/100) = 0.562m$, откуда $0.562m + m = 58$, $m = 37.13$ г

В процессе выпадения безводной соли масса воды останется неизменной.

Составим пропорцию

m г воды – выпадет m_2 соли

100 г воды – выпадет $(56.2 - 3.3)$ г соли,

откуда $m_2 = 52.9 \cdot (37.13/100) = \underline{19.6}$ г.

4. Составим уравнение реакции щелочи **А** = YOH с галогеном **В** = Z_2 .

Реакция протекает при нагревании, «точно так же», как реакция между KOH и хлором:



Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Пусть образовалось x моль YZO_3 , значит его масса $m(YZO_3) = x(48 + M(YZ))$, согласно уравнению реакции соли YZ образовалось $5x$ моль, и её масса $m(YZ) = 5x \cdot M(YZ)$. Масса бескислородной соли больше, а поскольку обе соли входят в состав одного раствора, отношение их массовых долей в точности равно отношению их масс:

$m(YZ)/m(YZO_3) = 5M(YZ)/(48 + M(YZ)) = 26.31\% / 8.165\% = 3.222$, откуда $M(YZ) = 87.0$ г/моль.

Перебором сумм атомных масс щелочного металла и галогена находим, что $Y = Li, Z = Br$.



A = LiOH, **B** = Br₂. Определим количество и массу щелочи в исходном растворе.

Масса конечного раствора равна массе раствора щелочи и прибавленного брома: $m = (70.4 + 160 \cdot 3x)$, выходит что количество бромата лития $x = 0.08165 \cdot (70.4 + 480x)/135$, откуда $x = 0.06$ моль. По уравнению реакции $n(LiOH) = 6x = 0.36$ моль, его масса $m(LiOH) = 0.36 \cdot 24 = 8.64$ г.

Отсюда массовая доля $\omega(LiOH) = 8.64/70.4 = 0.123$, или **12.3 %**.

Система оценивания:

1	9 уравнений реакций по 1 баллу – 9 баллов Тривиальное название «бертолетова соль» для $KClO_3$ – 1 балл	10 баллов
2	Указание на малиновую окраску раствора реакции 3 – 1 балл Применение реакции 8 в быту – 1 балл	2 балла
3	Определение массы воды m_1 – 2 балла Определение масса m_2 – 2 балла	4 балла
4	Определение веществ A и B по 1 баллу Определение массовой доли LiOH – 2 балл	4 балла
Итого: 20 баллов		

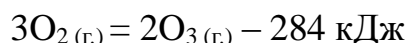
Если ход определения массовой доли верен, но не учтено изменение массы раствора при поглощении брома выставлять за последние два пункта 1 балл. Ответ при таком решении составит 8.7 %.

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

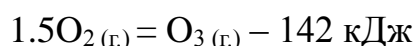
1. Возьмём 1 моль воздуха. Объёмная доля для газов совпадает с мольной, поэтому в этом количестве будет содержаться $5 \cdot 10^{-7}$ моль **X**. С учётом того, что молярная масса воздуха равна 29 г/моль, 1 моль воздуха будет иметь массу 29 г. Тогда масса **X** в воздухе составит $29 \cdot 3.5 \cdot 10^{-8} = 101.5 \cdot 10^{-8}$ г. Молярная масса **X** равна $101.5 \cdot 10^{-8} / (5 \cdot 10^{-7}) = 2.03 \approx 2$ г/моль, что может соответствовать только водороду. **X** – **H₂**.

Повторим аналогичные рассуждения для **Y**. В 1 моль воздуха содержится $3 \cdot 10^{-7}$ моль и $29 \cdot 5 \cdot 10^{-7} = 145 \cdot 10^{-7}$ г **Y**. Молярная масса составляет $145/3 = 48.33 \approx 48$ г/моль. Из хорошо известных компонентов воздуха это может соответствовать озону. **Y** – **O₃**.

2. Озон образуется при действии ультрафиолетового излучения или электрического разряда на кислород **O₂**, который является одним из основных компонентов воздуха, и молекула которого содержит 2 атома. Поскольку стандартная энтальпия образования кислорода равна нулю, теплота реакции выражается только через теплоту образования озона:



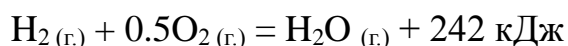
или



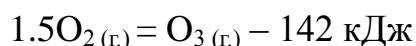
При взаимодействии кислорода с водородом образуется вода (пары воды являются компонентом атмосферы). Эта реакция – реакция сгорания водорода, поэтому теплота реакции равна теплоте сгорания **H₂**. В таблице указано, что при сгорании образуются газообразные продукты:



или



3. Представим реакцию образования одного моля озона



Решения теоретического тура ВсОШ по химии

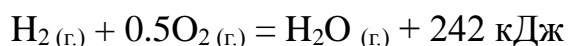
в виде последовательности превращений:



$$-142 = -1.5 \cdot E(\text{O}=\text{O}) + 605$$

$$E(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ кДж/моль.}$$

4. Выразим теплоту реакции



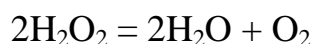
через энергии связей:

$$242 = \sum E(\text{обр.связей}) - \sum E(\text{разр.связей}) = 2E(\text{O-H}) - 0.5E(\text{O}=\text{O}) - E(\text{H-H}) =$$

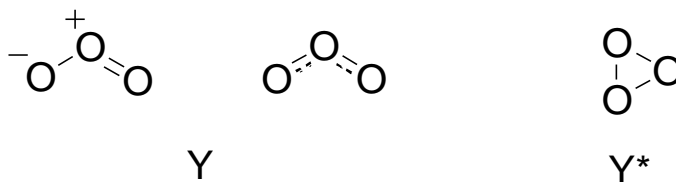
$$= 2E(\text{O-H}) - 0.5 \cdot 498 - 436$$

$$E(\text{O-H}) = 463.5 \text{ кДж/моль.}$$

5. Соединение **М** – пероксид водорода, который разлагается по уравнению:



6. Озон представляет собой угловую молекулу с делокализованной двойной связью. Вторая возможная форма – циклический изомер, который менее стабилен¹:



¹ Plass R. et al. Cyclic ozone identified in magnesium oxide (111) surface reconstructions. *Physical review letters* 1998, 81(22), 4891

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Система оценивания:

1.	По 2 балла за расчёт и по 1 баллу за формулы X и Y.	6 баллов
2.	По 2 балла за каждое термохимическое уравнение. <i>При отсутствии теплового эффекта ставится 1 балл за каждое уравнение; отсутствие агрегатных состояний штрафуются 0.5 баллами за каждое уравнение. Размерность «кДж/моль» в термохимических уравнениях принимается.</i>	4 балла
3.	2 балла за правильное значение, 1 балл за представление реакции в виде суммы других реакций или за запись теплоты через энергии связи. <i>Принимается любой разумный способ расчета, даже отличный от того, который приведен в решении.</i>	3 балла
4.	2 балла за правильное значение, 1 балл за представление реакции в виде суммы других реакций или за запись теплоты через энергии связи. <i>Принимается любой разумный способ расчёта, даже отличный от того, который приведен в решении.</i>	3 балла
5.	2 балла за уравнение (схема – 1 балл).	2 балла
6.	По 1 баллу за структуры Y и Y*; <i>для Y засчитывается любая из структур, даже без указания зарядов.</i>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		