

**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

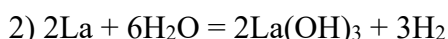
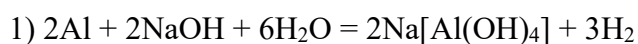
Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Кокинчбло – Колбочкин. Первый пример в эпиграфе может помочь с разгадкой.
2. Возможные пары элементов:

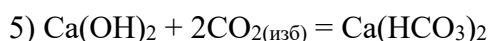
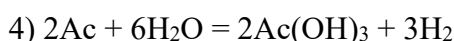
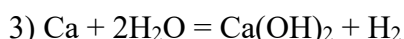
Al-La, Ca-Ac, Ni-In, Br-Rb, Ag-Ga, Er-Re, Ar-Ra, Ta-At, Se-Es, Fr-Rf, Tm-Mt, Mc-Cm.

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 CO₂ 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 H₂O₂ 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.

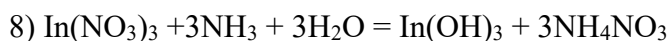
1 смесь: Al (A) и La (B)



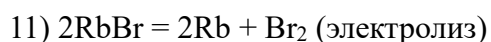
2 смесь: Ca (C) и Ac (D)



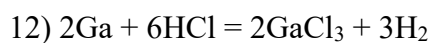
3 смесь: Ni (F) и In (E)



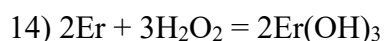
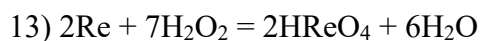
4 смесь: Rb (G) и Br (H)



5 смесь: Ga (I) и Ag (J)



6 смесь: Re (K) и Er (L)



Система оценивания:

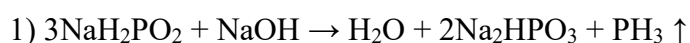
1.	Колбочкин	1 балл
2.	Уравнения реакций 1 – 14 по 1 баллу	14 баллов
		ИТОГО: 15 баллов

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

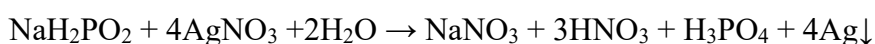
1. Поскольку **X** реагирует с кальцием, следовательно, является неметаллом. Растворение **X** в щёлочи сопровождается образованием растворимой соли и газа, причем элемент **X** входит в состав каждого из веществ, следовательно имеет место реакция диспропорционирования, тогда газ **B** – водородное соединение 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** = P₄, **B** = PH₃. 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** = Ca₃(PO₄)₂. Белый фосфор P₄, растворяясь в щелочи, помимо фосфина образует **A** = NaH₂PO₂. Взаимодействие кальция с фосфором приводит к фосфиду **D** = Ca₃P₂. Сжигание P₄ в кислороде приведет к образованию летучего **E** = P₄O₁₀. Для того, чтобы идентифицировать **F** обратимся к продуктам реакции P₄O₁₀ с NH₄F: 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 PO₂F₂⁻ (в составе **H**, в качестве аналога H₂PO₂⁻) и PO₃F²⁻ (в составе **G**, в качестве аналога аниона **F**). Другие сочетания фосфора и кислорода в составе тетраэдрических оксоанионов невозможны, значит **F** = Na₂HPO₃, **G** = (NH₄)₂PO₃F, **H** = (NH₄)PO₂F₂. Реакция фторида аммония с оксидом фосфора: P₄O₁₀ + 6NH₄F → 2(NH₄)PO₂F₂ + 2(NH₄)₂PO₃F.

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

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

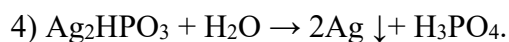


В качестве черного осадка, образующегося при взаимодействии NaH₂PO₂ и AgNO₃, может выступать только металлическое серебро (продукт восстановления Ag⁺). В качестве продуктов окисления NaH₂PO₂ могут быть H₃PO₃ либо H₃PO₄:

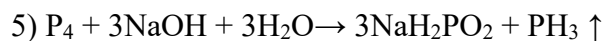


Образующаяся азотная кислота является более сильной по сравнению с кислотами фосфора, поэтому будут получены именно фосфорные кислоты.

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 Ag_2HPO_3 протекает внутримолекулярная ОВР:



Растворение белого фосфора в щелочи:



Хлорная известь окисляет фосфор до высшей степени окисления. Благодаря аниону OCl^- слабой кислоты, среда раствора щелочная, следовательно в реакции с NaH_2PO_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 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 Cl^- . Для формулы M^bCl_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 Ca^{2+} . Другая соль CaCl_2 . Определим соотношение количеств $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 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 A, B, C, D, E, F, G, H , по 1 баллу	8 баллов
2.	Каждая из реакций 1 – 6 записана правильно, по 1 баллу	6 баллов
3.	Верно определена формула минерала (любая из двух)	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		

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** - BeF₂, **D** - Be(OH)₂, **E** – HF, **F** – Li[HF₂], содержащий бифторид-анион, **G** - Li₂CO₃.

Газ, который выделяется в результате реакции **6** - CO₂

$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,2$ моль, $\nu(\text{BeF}_2) = 0,4$ моль, $\nu(\text{H}) = 27,45 / (0,75 \times 183) = 0,2$ 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 (NH₄)_xLi₂Be₂F_y:

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

Небольшим перебором нетрудно прийти к $x=1$ и $y=7$. Таким образом вещество **H** – (NH₄)Li₂Be₂F₇.

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.

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

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
ИТОГО: 15 баллов		

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 N₂O. 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.

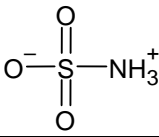
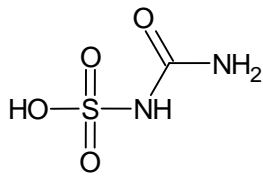
После подробного анализа качественной информации, можно перейти к расчетам. В условии задачи дано отношение плотности паров кислоты и ее ангидрида. В силу того, что отношение достаточно близко к единице, не трудно понять, что количества атомов элемента, образующих кислоту, и в ангидриде, и в кислоте 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 эквимолярных количествах образуется единственный продукт H₂N(CO)NHSO₃H, который при последующем взаимодействии с серной кислотой превращается в сульфаминовую кислоту H₃NSO₃ (X) и углекислый газ.

X H_3NSO_3 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ 	X1 SO_3	X2 H_2SO_4	X3  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H}$	X4 NH_4HSO_4
Y $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Y1 N_2	Y2 NH_4OCN		

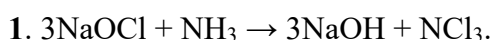
Уравнения реакций:

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

Система оценивания:

1	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)	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллов	7 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

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



2. NCl_3 содержит одну неподелённую электронную пару на атоме азота, поэтому имеет: пирамидальную (тетраэдрическую) форму.

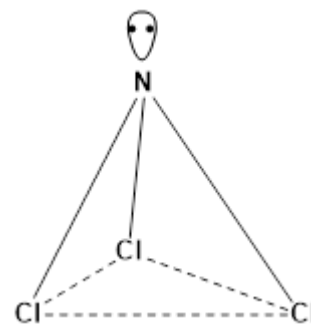
3. Молекулы NCl_3 полярны, так как имеют неплоское строение. При этом факт экстракции их в органический растворитель говорит о том, что это молекулы также и не сильнополярные. Поэтому стоит их описывать как малополярные.



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 NCl_3 и 3 моль 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:

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

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

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**¹.

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 NF_5 на основании расчета энтальпии процесса Расчёт двух энергий связи – по 1 баллу	1 балл 1 балл 2 балла
	Всего:	15 баллов

¹ 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