

Критерии и методика оценивания выполненных олимпиадных заданий

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

РЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА

ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕННЫХ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

**возрастной группы (9 классы) муниципального этапа
всероссийской олимпиады школьников по химии**

учебный год

Владимирская область

По теоретическому туру максимальная оценка результатов участника возрастной группы (9 классы) определяется арифметической суммой всех баллов, полученных за выполнение заданий и не должна превышать 100 баллов.

ЗАДАНИЕ 1. (Автор Серяков С.А.)

«Клавиатура»

Схема расположения букв английской раскладки клавиатуры:

	Q	W	E	R	T	Y	U	I	O	P	
ck	A	S	D	F	G	H	J	K	L	;	
ft		Z	X	C	V	B	N	M	,	.	

1. Сколько клавиш соответствует буквам, отвечающим символам химических элементов?
2. Выберите такие пары клавиш, граничащих друг с другом, чтобы символы изображенных на них элементов соответствовали неметаллам. Для каждой подобной пары клавиш составьте по одной формуле устойчивого при н.у. соединения между соответствующими неметаллами. В ответ запишите все получившиеся соединения.

РЕШЕНИЕ:

1. Поскольку на клавиатуре представлены все буквы английского алфавита, а символы химических элементов записаны английскими буквами, для ответа на поставленный вопрос достаточно найти в Таблице Менделеева элементы, обозначенные одной буквой.

Q	W	E	R	T	Y	U	I	O	P	
ck	A	S	D	F	G	H	J	K	L	;
ft		Z	X	C	V	B	N	M	,	.

Синими кружками отмечены символы неметаллов, а красными - металлов. Всего 14 шт.

2. Неметаллических соседств на клавиатуре будет 6 (пары обозначены зелеными штрихами):

Q	W	E	R	T	Y	U	I	O	P	
ck	A	S	D	F	G	H	J	K	L	;
ft		Z	X	C	V	B	N	M	,	.

Составим химические формулы устойчивых соединений.

С-Ф: CF_4 (подойдет любая перфторорганика), **Н-В:** B_2H_6 (подойдут любые классы бороводородов),

Н-Н: NH_3 , N_2H_4 , HN_3 , NH_4N_3 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, **В-Н:** BN , **И-О:** I_2O_4 , I_2O_5 , I_4O_9 , **О-Р:** P_2O_3 (P_4O_6), P_2O_5 (P_4O_{10}).

Система оценивания

1. Верно указано 14 элементов, соответствующих клавишам 8 баллов
Ответ 13 или 15 4 балла
2. Каждая из формул устойчивого соединения для пары клавиш по 2 балла- 12 баллов
- *В случае, если участник предложит нечто выходящее за рамки, оценивать исходя из доступных справочников (под ред Туровой Н.Я., либо Н. Гринвуда).

Итого 20 баллов

ЗАДАНИЕ 2. (Автор – Серяков С.А.)

«Помогите Аркаше!»

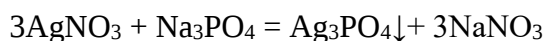
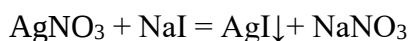
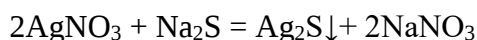
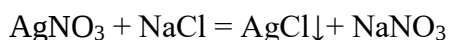
Невнимательный студент Аркаша выполнил лабораторную работу, посвященной использованию нитрата серебра для качественного определения анионов. При оформлении отчета в рабочую тетрадь Аркадий допустил несколько ошибок в таблице, перепутав цвета осадков. Помогите Аркаше в заполнении тетради!

Раствор	NaCl	Na_2S	NaI	Na_3PO_4
Цвет осадка	желтоватый	белый	черный	желтый

1. Составьте уравнения проведенных Аркадием реакций, а также исправьте соответствия между раствором и цветом выпадающего из него осадка под действием нитрата серебра.
2. Для внимательных и расторопных студентов был предусмотрен опыт с раствором гидроксида натрия. Составьте уравнение его реакции с нитратом серебра и опишите происходящие при этом изменения.

РЕШЕНИЕ:

1. Окрашенные осадки получаются с анионом соли из исследуемого раствора и ионом серебра:



Окраска осадков, образующихся из соответствующих растворов:

Раствор	NaCl	Na_2S	NaI	Na_3PO_4
Состав осадка	AgCl	Ag_2S	AgI	Ag_3PO_4
Цвет осадка	белый	черный	желтый	желтоватый

2. При взаимодействии AgNO_3 со щелочью образуется **черный** осадок оксида серебра Ag_2O , получить гидроксид серебра (а также ртути), вытеснением щелочью из растворимой соли невозможно:



Система оценивания

1. По 2 балла за каждое верное уравнение 8 баллов
- Владимирская область

За каждый верно отнесенный цвет осадка по 2 балла	8 баллов
3. Верно составлено уравнение + верно указан цвет осадка 2 + 2	4 балла
Итого 20 баллов	

ЗАДАНИЕ 3. (Серяков С.А.)

Сюжет многих задач по химии включает в себя анализ состава смеси продуктов сгорания вещества с целью установления пропорции между их количествами, позволяющей определить формулу сожженного соединения. В качестве уловителя углекислого газа, одного из продуктов сгорания, часто используют водный раствор гидроксида кальция. В тех случаях, когда условие задачи позволяет определить точное количество уловителя, следует обратить внимание что в процессе пропускания углекислого газа масса выпадающего осадка вначале увеличивается (*р-ция 1*), а затем начинает постепенно уменьшаться (*р-ция 2*), то есть при известном количестве уловителя одной и той же массе осадка могут соответствовать различные количества углекислого газа в смеси продуктов сгорания.

Смесь, полученную при сжигании бинарного вещества в избытке кислорода (*р-ция 3*), пропустили в раствор, содержащий 0.35 моль гидроксида кальция, в результате образовалось 30 г белого осадка. Не поглотившуюся раствором смесь газов пропустили через трубку над раскаленной медной стружкой, которая почернела (*р-ция 4*), а оставшийся газ (основной компонент воздуха) занял объём 4.48 л (н.у.).

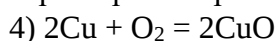
1. Составьте уравнения реакций 1, 2 и 4.
2. Определите формулу сожженного вещества и составьте уравнения реакции 3.
3. Рассмотрите альтернативный вариант решения задачи (вопрос 2), в соответствии с 1 абзацем условия.

РЕШЕНИЕ:

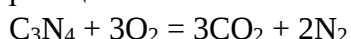
1. Гидроксид кальция при взаимодействии с углекислым газом образует осадок карбоната кальция, который растворяется с образованием гидрокарбоната кальция при дальнейшем пропускании CO_2 :



По условию кислород в процессе сжигания исследуемого вещества находится в избытке, следовательно он будет присутствовать и в смеси газов, пропускаемой через трубку с медной стружкой. В результате медь прореагирует с ним, о чем свидетельствует характерная окраска продукта этой реакции – черного CuO .



2. Основной компонент воздуха – это азот N_2 , его количество определим из остатка смеси $v_1 = V/V_m = 4.48/22.4 = 0.2$ моль N_2 . Осадок CaCO_3 массой 30 г соответствует $v_2 = 30 \text{ г} / 100 \text{ г/моль} = 0.3$ моль CO_2 , в соответствии с уравнением 1. Количества (моль) атомов в составе сожженного вещества $v(\text{C}) = v_2 = 0.3$ моль, $v(\text{N}) = 2 \cdot v_1 = 2 \cdot 0.2$ моль = 0.4 моль. Пропорция между количествами атомов углерода и азота в сожженном веществе: $\text{C} : \text{N} = v(\text{C}) : v(\text{N}) = 0.3 : 0.4 = 3 : 4$, следовательно формула вещества C_3N_4 , что вполне согласуется с проявляемыми элементами степенями окисления (N^{-3} , C^{+4}), уравнение реакции 3:



3. Согласно 1 абзацу, CO_2 может быть в избытке по отношению к Ca(OH)_2 по реакции 1. В таком случае максимальная масса осадка соответствовала выпадению $v_0(\text{CaCO}_3) = v_0(\text{Ca(OH)}_2) = 0.35$ моль, при этом было израсходовано $v_0(\text{CO}_2) = v_0(\text{Ca(OH)}_2) = 0.35$ моль. По уравнению реакции 2, количество растворившегося CaCO_3 совпадает с количеством дополнительно пропущенного CO_2 , т.к. осадка CaCO_3 оказалось 0.3 моль, то избыток CO_2 по отношению к v_0 реакции 1 составил $\Delta v = v_0 - v = 0.35 - 0.3 = 0.05$ моль. Следовательно такая масса осадка могла соответствовать не только $v_2 = 0.3$ моль пропущенного CO_2 , но и Владимирская область

$v_3 = (\Delta v + v_0) = 0.35 + 0.05 = \mathbf{0.4 \text{ моль } CO_2}$. Количество азота в опыте неизменно, составим с учетом этого новую пропорцию: $C : N = 0.4 : 0.4 = 1 : 1$. То есть простейшая формула CN, в составе которой имеется по крайней мере один неспаренный электрон и существовать самостоятельно такая частица не может, поэтому эту формулу следует удвоить, чтобы получить устойчивое соединение дициан $(CN)_2$ или NC-CN. Уравнение: $C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$

Система оценивания

1. По 2 балла за каждое верное уравнение 1,2 и 4	6 баллов
2. Определен второй продукт сгорания (азот)	2 балла
Выведена формула вещества	2 балла
Составлено уравнение его сгорания	2 балла
3. Верно определено количество CO_2 с учетом его избытка в реакции 1	4 балла
Выведена формула вещества	2 балла
*В случае, если участник оставляет формулу «CN», выставить полный балл за вывод формулы, но не оценивать уравнение сгорания.	
Составлено уравнение его сгорания	2 балла
Итого 20 баллов	

ЗАДАНИЕ 4. (Автор – Серяков С.А.)

«Углеродная энергетика»

При высоких температурах углекислый газ обратимо разлагается. В реактор ввели 1 моль углекислого газа, а по завершении реакции, оказалось, что полученная в реакторе газообразная смесь содержит 0.12 моль простого вещества, второй продукт реакции **F** и неразложившийся углекислый газ.

1. Составьте уравнение обратимого разложения углекислого газа, описанное в условии.
2. Рассчитайте какая часть (в %) углекислого газа разложилась в реакторе.
3. Определите удельную теплоту (в МДж/кг) сгорания **F** при указанных условиях, если для разложения в этом опыте было затрачено 68.16 кДж энергии. Для справок 1 МДж = 1000 кДж.
4. Удельная теплота полного сгорания графита равна 32.8 МДж/кг, определите теплоту образования **F** кДж/моль.

РЕШЕНИЕ:

1. Из условия известно, что все продукты газообразные, поэтому $F = CO$:



2. При установлении равновесия справедлив материальный баланс:

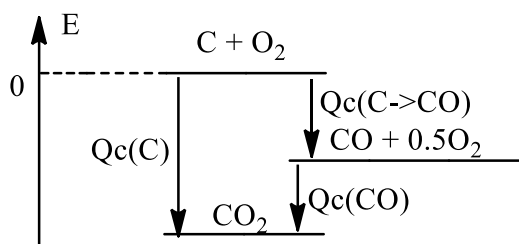
$(v_0(CO_2) - v(CO_2))/2 = (v(CO) - v_0(CO))/2 = (v(O_2) - v_0(O_2))/1$, где начальные количества продуктов $v_0(O_2) = v_0(CO) = 0$, а установившееся количество кислорода $v(O_2) = 0.12$ моль, отсюда рассчитаем изменение количества CO_2 : $v_0(CO_2) - v(CO_2) = 2 \cdot v(O_2) = 2 \cdot 0.12 = 0.24$ моль. Следовательно разложению подверглось $\eta = (v_0(CO_2) - v(CO_2))/v_0(CO_2) = 0.24 \text{ моль} / 1 \text{ моль} = \mathbf{0.24}$ или **24 %**.

3. Реакция сгорания CO является обратной по отношению к реакции разложения CO_2 , поэтому тепловые эффекты этих реакций отличаются только знаком. Определим количество образовавшегося CO по уравнению материального баланса.

$v(CO) = 2 \cdot v(O_2) = 2 \cdot 0.12 = 0.24$ моль, следовательно молярная теплота сгорания $Q_c(CO) = -Q_{\text{реакц}}/v(CO) = +68.16 \text{ кДж}/0.24 \text{ моль} = \mathbf{284 \text{ кДж/моль}}$. Теперь рассчитаем удельную

теплоту сгорания CO , 1 моль CO имеет массу $M(\text{CO}) = 28 \text{ г/моль} = 0.028 \text{ кг/моль}$, откуда $q(\text{CO}) = Q(\text{CO})/M(\text{CO}) = 284 \text{ кДж}/0.028 \text{ кг/моль} = 10142 \text{ кДж/кг} \approx \mathbf{10.1 \text{ МДж/кг}}$.

4. Рассчитаем молярную теплоту сгорания C , рассуждая аналогично. $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль} = 0.012 \text{ кг/моль}$, тогда $Q_c(\text{C}) = q(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 32800 \text{ кДж/кг} \cdot 0.012 \text{ кг/моль} \approx \mathbf{394 \text{ кДж/моль}}$.



CO_2 из графита и кислорода можно получить двумя путями (см диаграмму): сжигание углерода до конечного продукта, либо вначале получить CO , который затем окислить до CO_2 . По закону Гесса:

$Q_c(\text{C}) = Q_c(\text{CO}) + Q_c(\text{C} \rightarrow \text{CO})$, откуда $Q_c(\text{C} \rightarrow \text{CO}) = Q_c(\text{C}) - Q_c(\text{CO}) = 394 - 284 = +110 \text{ кДж/моль}$, откуда теплота образования CO из простых веществ $Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = +Q_c(\text{C} \rightarrow \text{CO}) = \mathbf{+110 \text{ кДж/моль}}$.

Система оценивания

1. Верное уравнение	2 балла
2. Материальный баланс записан, исходя из уравнения	2 балла
определено количество CO_2 в равновесной смеси, либо изменение его количества	2 балла
Верно определена доля распавшегося CO_2	2 балла
3. Определена молярная теплота сгорания CO	3 балла
Вычислена удельная теплота сгорания CO	3 балла
4. Определена молярная теплота сгорания C (либо теплота образования CO_2)	3 балла
Вычислена теплота образования CO	3 балла

*в случае, если в работе участника нет сведений как именно был получен верный ответ на вопросы 2,3 и 4, соответствующий пункт не оценивать.

Итого 20 баллов

ЗАДАНИЕ 5. (Автор – Серяков С.А.)

Три бинарных соединения X , Y и Z образованы разными неметаллами, но одним и тем же металлом A , проявляющим постоянную степень окисления. Содержание металла A (масс.) 86.89% в X , а в Y и Z одинаково и равно 81.07%. При обработке указанных соединений разбавленной серной кислотой продуктами являются белый осадок B (в каждом случае), не растворимый в кислотах и щелочах, и соответствующее водородное соединение X1 , Y1 и Z1 . Молекулы X1 , Y1 и Z1 имеют одинаковую молярную массу. При взаимодействии X1 либо Y1 с избытком Z1 образуются вещества X2 либо Y2 , соответственно, также имеющие одинаковую молярную массу. При обработке X2 либо Y2 раствором гидроксида металла A , образуются осадки также с одинаковой молярной массой: в одном случае (не известно в каком именно X2 или Y2) B , а в другом случае осадок B , растворимый в уксусной кислоте.

1. Определите зашифрованные вещества A , B , B , X1 , X2 , Y1 , Y2 и Z1 .
2. Составьте уравнение реакции растворения осадка B в уксусной кислоте.

РЕШЕНИЕ:

1. По условию в результате обработки разбавленной серной кислотой образуются водородные соединения, значит осадок B - это сульфат металла A . При последующих

превращениях одного из водородных соединений, в результате обработки гидроксидом металла **A**, снова образуется **B** - сульфат металла **A**. Следовательно одно из исходных веществ содержит серу. Сера образует анион S^{2-} в составе бинарных соединений с металлами. Пусть формула соединения Me_2S_n , где n – степень окисления металла Me . Пусть M – молярная масса Me , тогда молярная масса сульфида $M_s = 2 \cdot M + 32n$, а массовая доля металла в нём $w = 2M \cdot 100\% / (2 \cdot M + 32n)$. Пусть сульфидом был **X**, тогда $0.8689 = 2M / (2 \cdot M + 32n)$, откуда $M = 16n / (1/0.8689 - 1) = 106 \cdot n$, при $n = 1$ по молярной массе подходит палладий, который проявляет несколько степеней окисления, но не +1; при $n = 2$, $M = 212$ г/моль – нет подходящего элемента. Остается вариант что сульфидом был **Y**: $0.8107 = 2M / (2 \cdot M + 32n)$, откуда $M = 16n / (1/0.8107 - 1) = 68.52 \cdot n$, при $n = 1$, $M \approx 68.5$ г/моль – нет подходящих элементов;

$n = 2$, $M \approx 137$ г/моль, подходит Ba^{2+} ;

$n = 3$, $M \approx 205.6$ г/моль. Нет подходящих элементов.

Таким образом **A** = Ba. Определим какой неметалл входит в состав **X**. Пусть в его состав входит элемент Э, проявляющий степень окисления ($-m$) и имеющий молярную массу Q . Формула вещества **X**: $Ba_m Э_2$, массовая доля бария в нём $w = 137 \cdot m \cdot 100\% / (137 \cdot m + 2 \cdot Q)$, то есть $0.8689 = 137 \cdot m / (137 \cdot m + 2 \cdot Q)$, откуда $Q = 0.5 \cdot 137 \cdot m / (1/0.8689 - 1) = 10.335m$. Перебором m от 1 до 4 определим подходящий элемент.

$m = 1$, $Q \approx 10.33$ г/моль, нет подходящих;

$m = 2$, $Q \approx 20.67$ г/моль, нет подходящих;

$m = 3$, $Q \approx 31$ г/моль, подходит P^{-3} ;

$m = 4$, $Q \approx 41.34$ г/моль, нет подходящих, а при $m > 4$, заряд анионов не достигим.

Вывод: **X** = Ba_3P_2 . Поскольку в ряду соединений **Z** нет реакции с гидроксидом бария, то **Y** = BaS . В состав **Z** входит анион с такой же молярной массой (32 г/моль) и таким же зарядом, содержащий несколько атомов одного неметалла. Т.к. 32 имеет делители 2,4,8,16, среди которых лишь 16 г/моль отвечает неметаллу – кислороду, тогда анион **Z** это пероксид-анион O_2^{2-} . **Z** = BaO_2 , пероксид бария. При обработке разбавленной серной кислотой образуется осадок сульфата бария **B** = $BaSO_4$ и соответствующие водородные соединения: фосфин **X1** = PH_3 , сероводород **Y1** = H_2S и перекись водорода **Z1** = H_2O_2 . Молярные массы этих соединений равны 34 г/моль. Перекись водорода – сильный окислитель, способный окислить и серу и фосфор в составе водородных соединений до максимальной степени окисления. Поскольку соответствующие реакции протекает в водном растворе, то устойчивыми продуктами окисления будут кислоты **X2** = H_3PO_4 , **Y2** = H_2SO_4 , имеющие одинаковые молярные массы 98 г/моль. Взаимодействие их с $Ba(OH)_2$ приводит к ранее идентифицированному $BaSO_4$ (**B**) и $BaHPO_4$ (**B**). Последнее соединение не может быть средней солью, в противном случае не будет соблюдаться равенство молярных масс осадков (233 г/моль).

X1	X2	Y1	Y2	Z1	A	B	B
PH_3	H_3PO_4	H_2S	H_2SO_4	H_2O_2	Ba	$BaSO_4$	$BaHPO_4$

2. Уксусная кислота не может полностью вытеснить ортофосфорную кислоту из соли, поскольку по первой ступени H_3PO_4 является сильной кислотой, значит продуктами реакции будут дигидроортофосфат бария, хорошо растворимый в воде, и ацетат бария: $2BaHPO_4 + 2CH_3COOH = Ba(H_2PO_4)_2 + (CH_3COO)_2Ba$.

Система оценивания

1. Каждое из веществ по 2 балла

16 баллов

2. Верные продукты и коэффициенты в уравнении

4 балла

*Если один из продуктов неверный, либо неверный коэффициент, то понизить оценку на 1 балл

Итого 20 баллов