

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
РЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ВОЛОГОДСКАЯ ОБЛАСТЬ

**КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ
ВЫПОЛНЕННЫХ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
для 10 классов муниципального этапа всероссийской олимпиады
школьников по химии
2024 - 2025 учебный год**

По теоретическому туру максимальная оценка результатов участника возрастной группы (10 классы) определяется арифметической суммой всех баллов, полученных за выполнение заданий и не должна превышать 100 баллов.

ЗАДАНИЕ 1 Решение

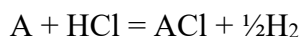
При растворении навески неизвестного металла **A** массой 0,14 г в избытке соляной кислоты выделившийся в ходе реакции водород собрали и измерили его объём, который составил 56 мл (н.у.). Известно, что в ходе реакции между металлом **A** и соляной кислотой кроме водорода образовалась соль **Б**, которая при стоянии на воздухе в присутствии соляной кислоты медленно окисляется до соли **В**. Соль **В** в водных растворах подвергается медленному гидролизу с образованием соединений переменного состава. При действии крепкого раствора едкого кали на **В** образуется осадок вещества **Г**, который при добавлении брома растворяется с образованием тёмно-вишнёвого раствора вещества **Д**, устойчивого в сильнощелочной среде.

- 1) Определите неизвестный металл, ответ подтвердите расчётами. Напишите уравнение растворения металла **A** в соляной кислоте.
- 2) Напишите уравнение окисления соли **Б** до соли **В** в растворе в присутствии кислорода воздуха и соляной кислоты. Предложите способ получения соли **В** из металла **A** в одну стадию.
- 3) Напишите уравнение образования вещества **Д**.

Определим неизвестный металл **A**. Рассчитаем количество выделившегося водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0,056}{22,4} = 0,0025 \text{ (моль)}$$

Предположим, что металл реагирует с соляной кислотой в соотношении 1:1, т.е. степень окисления металла в продукте реакции равна +1:



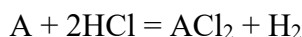
Опираясь на выдвинутое предположение, вычислим молярную массу металла:

$$n(\text{A}) = 2 \cdot n(\text{H}_2) = 0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ (моль)}$$

$$M(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{A})} = \frac{0,14}{0,005} = 28 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$$

Данная молярная масса соответствует кремнию, значит, предположение неверно.

Предположим, что металл реагирует с соляной кислотой в соотношении 1:2, т.е. степень окисления металла в продукте реакции равна +2:

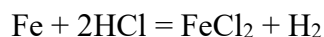


Опираясь на выдвинутое предположение, вычислим молярную массу металла:

$$n(\text{A}) = n(\text{H}_2) = 0,0025 \text{ (моль)}$$

$$M(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{A})} = \frac{0,14}{0,0025} = 56 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$$

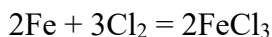
Данная молярная масса соответствует железу. Уравнение растворения железа в соляной кислоте:



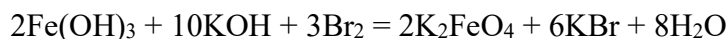
Уравнение реакции окисления хлорида железа(II) (соль **Б**) до хлорида железа(III) (соль **В**) в присутствии кислорода воздуха и соляной кислоты:



Хлорид железа(III) может быть получен также сгоранием металлического железа в газообразном хлоре:



Бром в щелочной среде окисляет железо (+3) до железа (+6) – образуется нестойкий феррат калия, окрашивающий раствор в фиолетовый цвет:



Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
	<ul style="list-style-type: none"> определён посредством расчётов металл А; верно составлено уравнение растворения металла А в соляной кислоте 	<ul style="list-style-type: none"> 6 баллов, без подкрепления ответа расчётом 3 балла; 2 балла, без или с неверными коэффициентами 1 балл.
	<ul style="list-style-type: none"> верно составлено уравнение реакции окисления Б до В предложено возможное уравнение получения вещества В из металла А 	<ul style="list-style-type: none"> 4 балла, без или с неверными коэффициентами 2 балла. 4 балла, без или с неверными коэффициентами 2 балла.
	<ul style="list-style-type: none"> верно составлено уравнение реакции образования вещества Д 	<ul style="list-style-type: none"> 4 балла, без или с неверными коэффициентами 2 балла.
В сумме:		<ul style="list-style-type: none"> 20 баллов

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 2 Решение

Органическое вещество содержит 51,9% углерода, 9,8% водорода и 38,3% элемента X по массе, а при проведении пробы Бейльштейна на содержание атомов X, вещество окрашивает пламя в зелёный цвет. Относительная плотность вещества по криптону равна 1,101, а количество атомов в молекуле равно 14.

- 1) Определите молекулярную формулу органического вещества, ответ подтвердите расчётом.
- 2) Напишите все возможные структурные формулы, удовлетворяющие полученной молекулярной формуле.
- 3) Молекула органического вещества вступает в реакцию с водным раствором гидроксида натрия с образованием первичного одноатомного спирта. Определите структурную формулу органического вещества. Напишите уравнение реакции органического вещества с магнием в среде абсолютного эфира.

Проба Бейльштейна служит для качественного определения галогенов в органических веществах. Определим молекулярную формулу органического вещества.

Определим элемент X. Молярная масса органического вещества $C_aH_bX_c$:

$$M(C_aH_bX_c) = D_{Kr}(C_aH_bX_c) \cdot M(Kr) = 1,1 \cdot 84 = 92,5 \text{ (г/моль)}$$

Найдём количества атомов водорода и кислорода, и массу, которая в 1 моль молекул $C_aH_bX_c$ приходится на атомы элемента X:

$$m(C_aH_bX_c) = 92,5 \text{ г}$$

$$m(C) = m(C_aH_bX_c) \cdot \omega(C) = 92,5 \cdot 0,519 = 48 \text{ (г)}$$

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{48}{12} = 4 \text{ (моль)} = a$$

$$m(H) = m(C_aH_bX_c) \cdot \omega(H) = 92,5 \cdot 0,098 = 9 \text{ (г)}$$

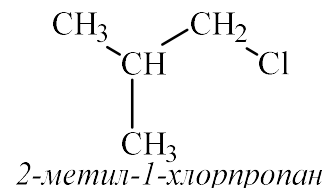
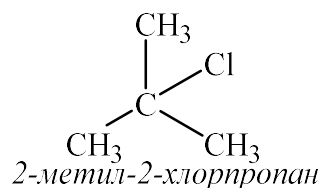
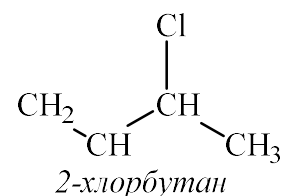
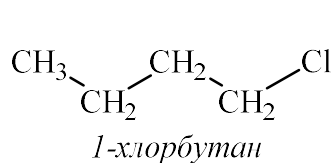
$$n(H) = \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{9}{1} = 9 \text{ (моль)} = b$$

$$m(X) = m(C_aH_bX_c) - m(H) - m(C) = 92,5 - 9 - 48 = 35,5 \text{ (г)}$$

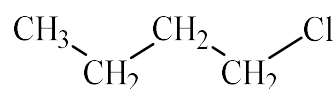
Поскольку количество атомов в молекуле органического вещества равно 14, то на элемент X приходится 1 атом в молекуле. Следовательно, рассчитанная масса – это атомная масса X. Тогда, X – это хлор. Формула органического вещества:



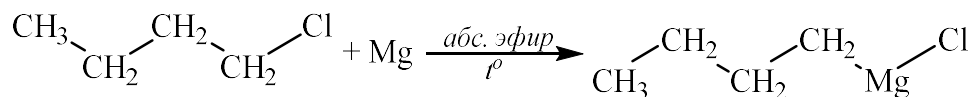
Возможные структурные формулы:



При взаимодействии с водным раствором щёлочи первичный одноатомный спирт (бутанол-1) будет образовываться в случае 1-хлорбутана:



Уравнение взаимодействия с магнием в среде абсолютного эфира – реакция образования реактива Гриньяра (бутилмагниихлорид):



Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
	<ul style="list-style-type: none"> определена молекулярная формула органического вещества 	<ul style="list-style-type: none"> 8 баллов, без подтверждения расчётом 4 балла.
	<ul style="list-style-type: none"> составлены все возможные структурные формулы 	<ul style="list-style-type: none"> по 1 баллу за структурную формулу, максимум 4 балла.
	<ul style="list-style-type: none"> определено органическое вещество и написана его структурная формула написано уравнение образования реактива Гриньяра 	<ul style="list-style-type: none"> балла за правильно определённую формулу 6 баллов правильно составленное уравнение
В сумме:		<ul style="list-style-type: none"> 20 баллов

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 3 Решение

Закон Гесса имеет вид: $Q_{x.p.} = \sum n \cdot Q_f(\text{прод.}) - \sum m \cdot Q_f(\text{реаг.})$,

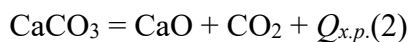
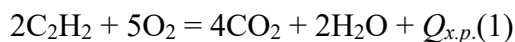
где $Q_{x.p.}$ – тепловой эффект химической реакции, $Q_f(\text{прод.})$ – теплота образования продукта химической реакции, $Q_f(\text{реаг.})$ – теплота образования реагента химической реакции, n и m – стехиометрические коэффициенты перед веществами в уравнении реакции. Теплоты образования простых веществ равны 0.

Для разложения карбоната кальция реакционный сосуд прогревают пламенем газовой горелки, в которой топливом служит ацетилен C_2H_2 .

Теплоты образования ацетилена, углекислого газа, воды, карбоната кальция и оксида кальция равны $-226,9$ кДж/моль, $393,5$ кДж/моль, $241,8$ кДж/моль, $1206,9$ кДж/моль, $635,1$ кДж/моль соответственно.

- 1) Пользуясь законом Гесса, определите тепловые эффекты реакции разложения карбоната кальция и горения ацетилена. Напишите термохимические уравнения.
- 2) Определите, какой объём ацетилена (измеренный при н.у.) необходимо сжечь для разложения 120 грамм карбоната кальция с учётом того, что 20% от полученной теплоты при горении рассеивается.

Составим уравнения описанных реакций:



Используя закон Гесса, получаем выражения для расчёта тепловых эффектов:

$$Q_{x.p.}(1) = 2 \cdot Q_f(H_2O) + 4 \cdot Q_f(CO_2) - 2 \cdot Q_f(C_2H_2)$$

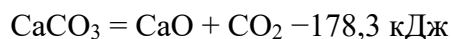
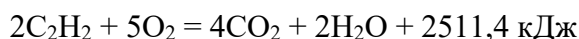
$$Q_{x.p.}(2) = Q_f(CaO) + Q_f(CO_2) - 2 \cdot Q_f(CaCO_3)$$

Найдём численные значения:

$$Q_{x.p.}(1) = 2 \cdot 241,8 + 4 \cdot 393,5 - 2 \cdot (-226,9) = 2511,4 \text{ (кДж)}$$

$$Q_{x.p.}(2) = 635,1 + 393,5 - 1206,9 = -178,3 \text{ (кДж)}$$

Запишем термохимические уравнения:



Вычислим количество карбоната кальция в его навеске массой 120 г:

$$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{120}{100} = 1,2 \text{ (моль)}$$

Используя термохимическое уравнение разложения карбоната кальция, получим количество теплоты, которое поглощается при разложении такого количества $CaCO_3$:

$$Q_{\text{погл.}} = n(CaCO_3) \cdot Q_{x.p.}(2) = 1,2 \cdot -178,3 = -213,96 \text{ кДж}$$

Из термохимического уравнения сгорания ацетилена заметим, что при сгорании 2 моль C_2H_2 выделяется 2511,4 кДж теплоты, значит при сгорании 1 моль ацетилена выделяется 1255,7 кДж теплоты.

Поскольку 20% от выделяющейся теплоты рассеивается, то «полезный» тепловой эффект будет равен:

$$Q_{\text{полез.}} = 0,8 \cdot 0,5 \cdot Q_{\text{х.р.}}(1) = 0,8 \cdot 1255,7 = 1004,56 \text{ (кДж/моль)}$$

Рассчитаем, какое количество ацетилена необходимо сжечь для получения такого количества теплоты:

$$n(C_2H_2) = \frac{|Q_{\text{полз.}}|}{Q_{\text{полез.}}} = \frac{213,96}{1004,56} = 0,213 \text{ (моль)}$$

Определим объём, который имеет такое количество ацетилена при н.у.:

$$V(C_2H_2) = n(C_2H_2) \cdot V_m = 0,213 \cdot 22,4 = 4,771 \text{ (л)}$$

Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
	<ul style="list-style-type: none"> рассчитан тепловой эффект сгорания ацетилена и написано термохимическое уравнение рассчитан тепловой эффект разложения карбоната кальция и написано термохимическое уравнение 	баллов, без уравнения 4 балла • 7 баллов, без уравнения 4 балла
	<ul style="list-style-type: none"> рассчитан объём ацетилена 	баллов
В сумме:		• 20 баллов

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

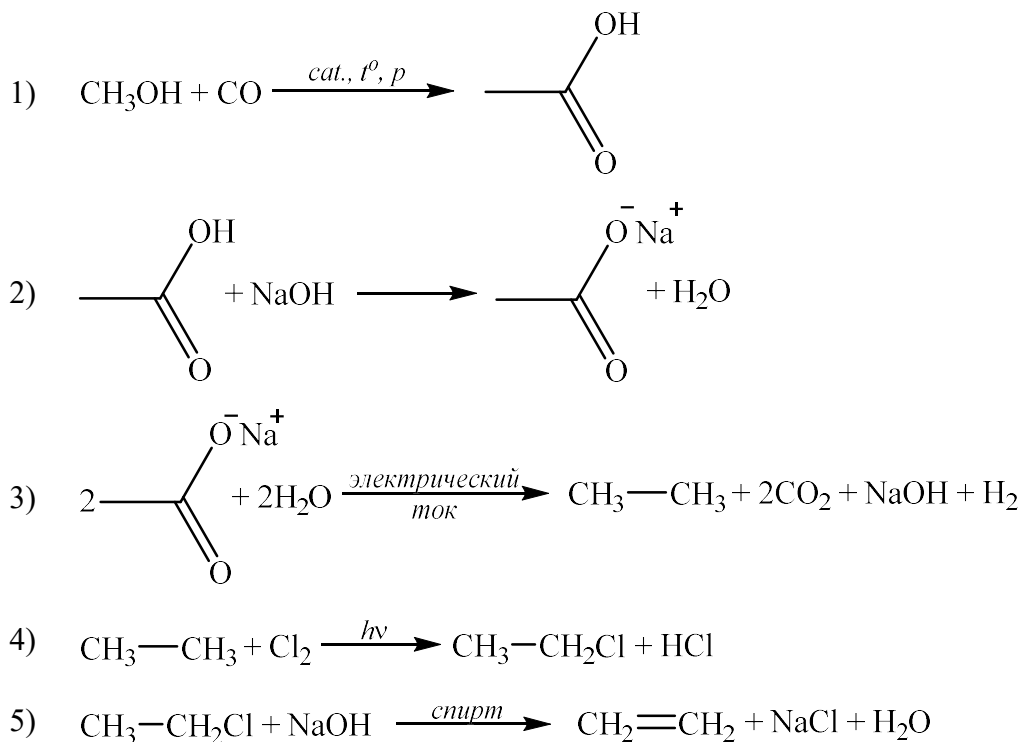
ЗАДАНИЕ 4 Решение

Некоторый объём угарного газа пропустили с парами метанола над раскалённым катализатором под давлением. Полученное вещество нейтрализовали натриевой щёлочью, а продукт реакции нейтрализации подвергли электролизу в водном растворе. Органический продукт электролиза пропустили через ток хлора под излучением, а затем – через спиртовой раствор щёлочи.

- 1) *Напишите уравнения описанных реакций. Для реакции хлорирования примите, что она протекает одностадийно до монопроизводного.*

- 2) Определите затраченный объём угарного газа (измеренный при $p = 101325 \text{ Па}$, $t = 24^\circ\text{C}$), если известно, что в результате вышеописанных превращений было получено 11,2 грамма углеводорода.

Составим уравнения описанных реакций:



Исходя из приведённых уравнений, получим, что из 1 моль угарного газа образуется 0,5 моль этилена. Рассчитаем количество полученного этилена:

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_4)}{M(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{11,2}{28} = 0,4 \text{ (моль)}$$

Тогда количество угарного газа составит:

$$n(\text{CO}) = 0,4 \cdot 2 = 0,8 \text{ (моль)}$$

Используя уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона), определим объём, который занимает такое количество угарного газа при указанных условиях:

$$p \cdot V(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot R \cdot T$$

$$T = 24^\circ\text{C} + 273,15 = 297,15 \text{ (K)}$$

$$V(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,8 \cdot 8,314 \cdot 297,15}{101325} = 0,01950 \text{ (м}^3\text{)} = 19,5 \text{ (л)}$$

Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
	• составлены уравнения пяти описанных превращений	• по 3 балла за каждое из пяти уравнений, без или с неверными коэффициентами – по 1,5 балла;
	• верно определён объём угарного газа при заданных термодинамических условиях	баллов
В сумме:		• 20 баллов

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 5 Решение

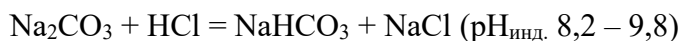
Для определения концентрации раствора соляной кислоты использовали метод кислотно-основного титрования. Аликвоту исследуемого раствора объёмом 10,0 мл помещали в колбу для титрования, добавляли несколько капель раствора фенолфталеина и титровали стандартным раствором карбоната натрия ($c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0250 \text{ М}$) до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Процедуру повторяли до получения трёх сходящихся в пределах погрешности результатов. Полученные по результатам эксперимента данные приведены ниже.

№ опыта	V_A , мл	V_T , мл
1	10,0	14,2
2		14,2
3		14,3

- 1) Напишите уравнение реакции, протекающей при титровании. Учтите, что рН перехода фенолфталеина лежит в интервале 8,2 – 9,8.
- 2) Напишите формулу для расчёта концентрации соляной кислоты в растворе на основании имеющихся данных. Рассчитайте концентрацию соляной кислоты в исследуемом растворе.

3) Как изменятся процессы, происходящие при титровании при использовании вместо фенолфталеина в качестве индикатора метилового оранжевого (рН перехода в интервале 3,1 – 4,4)? Напишите уравнение реакции. Во сколько раз и как изменится объём титранта, который пойдёт на титрование аликвоты 10,0 мл исследуемого раствора соляной кислоты?

При титровании с использованием фенолфталеина в качестве индикатора протекает следующая реакция:



или



Это объясняется тем, что окраска фенолфталеина изменяется вблизи первой точки эквивалентности, рН которой определяет присутствующий в растворе гидрокарбонат ($\text{pH}_{\text{Т.Э.}} = 8,3$).

Поскольку по уравнению соляная кислота и карбонат натрия взаимодействуют в соотношении 1:1, то имеем следующее:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \Leftrightarrow c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Тогда:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})}$$

что тоже самое:

$$c_A = \frac{c_T \cdot V_T}{V_A}$$

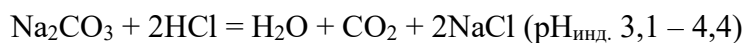
Для определения концентрации соляной кислоты найдём среднее значение объёма титранта:

$$\overline{V_T} = \frac{V_{T_1} + V_{T_2} + V_{T_3}}{3} = \frac{14,2 + 14,2 + 14,3}{3} = 14,23 \text{ (мл)}$$

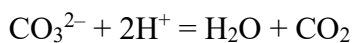
Подставим полученное значение в формулу:

$$c_A = \frac{c_T \cdot V_T}{V_A} = \frac{0,025 \cdot 14,23}{10} = 0,036 \text{ М}$$

При титровании с использованием метилового оранжевого в качестве индикатора переход окраски будет происходить вблизи второй точки эквивалентности, $\text{pH}_{\text{Т.Э.}} = 3,8$:



или



Тогда соотношение имеет вид:

$$n(\text{HCl}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \Leftrightarrow c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 2 \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$V_T = \frac{V_A \cdot c_A}{2 \cdot c_T}$$

Следовательно, объём титранта уменьшится в 2 раза.

Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
	<ul style="list-style-type: none"> написано уравнение реакции, происходящей при титровании с фенолфталеином 	балла
	<ul style="list-style-type: none"> составлена формула для расчёта концентрации соляной кислоты рассчитан объём соляной кислоты 	балла • 5 баллов
3)	<ul style="list-style-type: none"> сделан правильный вывод об изменении объёма титранта написано уравнение реакции, происходящей при титровании с метиловым оранжевым 	• 3 балла • 4 балла
В сумме:		• 20 баллов

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.