

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
ПО ПРОВЕДЕНИЮ ШКОЛЬНОГО И МУНИЦИПАЛЬНОГО ЭТАПОВ  
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ  
В 2020/21 УЧЕБНОМ ГОДУ**

Москва

2020

Рекомендации для школьного и муниципального этапов Всероссийской олимпиады школьников по химии в 2020/2021 учебном году утверждены на заседании Центральной предметно-методической комиссии по химии (протокол № 3 от 17.07.2020 г.).

Составители методических рекомендаций:

Архангельская О.В., Долженко В.Д., Калмыков С.Н., Лунин В.В.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения .....	4
2. Состав участников .....	5
3. Методические рекомендации по разработке заданий школьного и муниципального этапов .....	6
3.1. Принципы составления олимпиадных заданий .....	6
Условия олимпиадных задач .....	6
3.2. Методические требования к олимпиадным задачам .....	8
Решение задач .....	8
Система оценивания .....	9
3.3. Примерная тематика заданий школьного и муниципального этапов .....	9
Для учащихся 5–8 классов .....	9
Содержание олимпиадных заданий для учащихся 9–11 классов .....	10
3.4. Принципы формирования комплектов олимпиадных заданий .....	11
3.5. Методика оценивания выполненных олимпиадных заданий .....	12
4. Описание необходимого материально-технического обеспечения для выполнения олимпиадных заданий .....	12
4.1. Перечень справочных материалов, средств связи и электронно-вычислительной техники, разрешённых к использованию во время проведения олимпиады .....	13
5. Примеры задач .....	13
5.1. Примеры задач с развернутыми решениями и системой оценивания .....	13
Задача 1 .....	13
Задача 2 .....	14
Задача 3 .....	15
Задача 4 (экспериментальный тур) .....	18
5.2. Примеры заданий (без решений) .....	24
Неорганическая химия .....	24
Органическая химия .....	26
Физическая химия .....	29
Эксперимент .....	31
5.3. Задания для 5–8 классов .....	32
5.4. Список литературы, интернет-ресурсов и других источников для использования при составлении заданий муниципального этапа .....	36
6. Контакты ответственных лиц в ЦПМК .....	38
Приложение 1. Периодическая система Д. И. Менделеева .....	39
Приложение 2. Электрохимический ряд напряжений металлов.	
Растворимость солей, кислот и оснований воде .....	40
Приложение 3. Пример заявления участника на апелляцию и протокола жюри .....	41

## **1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Организация и проведение школьного и муниципального этапов всероссийской олимпиады школьников по химии (далее – олимпиада) осуществляется в соответствии с актуальным Порядком проведения олимпиады (приказ № 1252 Министерства образования и науки Российской Федерации от 18 ноября 2013 г., приказ № 249 Министерства образования и науки Российской Федерации от 17 марта 2015 г., приказ № 1488 Министерства образования и науки Российской Федерации от 17 декабря 2015 г., приказ № 1435 Министерства образования и науки Российской Федерации от 17 ноября 2016 г, приказ Министерства просвещения Российской Федерации от 17 марта 2020 г. № 96).

При подготовке к проведению школьного и муниципального этапов всероссийской олимпиады школьников 2020/21 учебного года необходимо учитывать Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30.06.2020 г. № 16 «Об утверждении санитарно-эпидемиологических правил СП 3.1/2.4.3598-20 «Санитарно-эпидемиологические требования к устройству, содержанию и организации работы образовательных организаций и других объектов социальной инфраструктуры для детей и молодёжи в условиях распространения новой коронавирусной инфекции (COVID-19)» (зарегистрирован 03.07.2020 г. № 58824). В соответствии с указанным Постановлением до 1 января 2021 г. запрещается проведение массовых мероприятий (пункт 2.1). В связи с этим необходимо предусмотреть при организации школьного и муниципального этапов **возможность проведения олимпиады с использованием информационно-коммуникационных технологий**.

Школьный и муниципальный этапы олимпиады по химии для старших возрастных параллелей желательно проводить в два тура (теоретический и экспериментальный) в сроки, установленные Порядком проведения всероссийской олимпиады школьников. Участники олимпиады допускаются до всех туров, результаты первого тура не могут служить основанием для отстранения от дальнейшего участия в олимпиаде. Конкретные сроки и места проведения школьного и муниципального этапов определяют органы местного самоуправления, осуществляющие управление в сфере образования. Срок окончания школьного этапа не позднее 1 ноября, муниципального – 25 декабря. Желательно проведение школьного этапа в октябре, муниципального в ноябре, чтобы в декабре можно было начать подготовку участников к региональному этапу.

Длительность теоретического тура составляет не более 3 часа 55 минут, а экспериментального тура – не более 2 астрономических часов. Если проведение

экспериментального тура на школьном этапе невозможно, то в комплект теоретического тура включается задача, требующая мысленного эксперимента.

Олимпиадный тур включает в себя непосредственно проведение соревновательного тура в очной форме, шифрование, проверку решений участников, дешифрование, показ работ, апелляцию участников и подведение итогов.

Изменение баллов после проверки возможно только в ходе апелляции. На показе работ запрещено изменять баллы. Даже в случае технических ошибок изменение баллов производится на основании соответствующего акта об апелляции, составленного в свободной форме и подписанным членами апелляционной комиссии.

При несогласии с оценкой участники олимпиады должны в письменной форме подать в жюри заявление на апелляцию о несогласии с выставленными баллами с обоснованием (*Приложение 3*). Рассмотрение апелляции проводится с участием самого участника олимпиады. По результатам рассмотрения апелляции о несогласии с выставленными баллами жюри принимает решение об отклонении апелляции и сохранении выставленных баллов или об удовлетворении апелляции и корректировке баллов (*Приложение 3*). Процедура рассмотрения апелляций участников олимпиады разрабатывается предметно-методическими комиссиями и утверждается органом местного самоуправления, осуществляющим управление в сфере образования.

**Требования к организации и проведению школьного и муниципального этапов олимпиады разрабатываются с учётом актуальных документов, регламентирующих организацию и проведение олимпиады, а также настоящих методических рекомендаций.**

## **2. СОСТАВ УЧАСТНИКОВ**

В школьном этапе олимпиады на добровольной основе принимают участие все желающие, обучающиеся в 5–11 классах. Участники школьного этапа вправе решать задания для более старших параллелей.

В муниципальном этапе олимпиады принимают участие:

- участники школьного этапа, набравшие необходимое количество баллов, установленное органом местного самоуправления, осуществляющим управление в сфере образования;
- победители и призёры муниципального этапа олимпиады предыдущего учебного года, продолжающие обучение, которые вправе выполнять задания для более старшей параллели.

Выбор параллели является окончательным и сохраняется на всех последующих этапах олимпиады.

### **3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ ЗАДАНИЙ ШКОЛЬНОГО И МУНИЦИПАЛЬНОГО ЭТАПОВ**

#### **3.1. Принципы составления олимпиадных заданий**

Задания олимпиады школьного и муниципального этапов **должны быть оригинальными** (разработанными методическими комиссиями соответствующего этапа). За основу могут быть взяты задания олимпиад прошлых лет, опубликованные в сборниках и на интернет-порталах (см. список литературы, интернет-ресурсов). Допускается заимствование задач или элементов задач при условии, что числовые значения, природа анионов или катионов (там, где они не важны) будут изменены, задача должна иметь решение, не противоречащее здравому смыслу.

При разработке олимпиадных задач важную роль играют *межпредметные связи*, поскольку сегодня невозможно проводить полноценные исследования только в одной области науки, неизбежно будут затронуты смежные дисциплины. Знания по физике, биологии, геологии, географии и математике применяются в различных областях химии. Такие межпредметные задачи показывают тесную взаимосвязь естественных наук.

Олимпиадная задача – это единое целое. В неё входит **условие, развёрнутое решение, система оценивания**.

#### **Условия олимпиадных задач**

Условия олимпиадных задач могут быть сформулированы по-разному: условие с вопросом или заданием в конце (при этом вопросов может быть несколько); тест с выбором ответа; задача, в которой текст условия прерывается вопросами (так зачастую строятся задачи на высоких уровнях олимпиады).

Олимпиадные задачи по химии можно разделить на три основные группы: качественные, расчётные (количественные) и экспериментальные.

В *качественных задачах* может потребоваться: объяснение экспериментальных фактов (например, изменение цвета в результате реакции); распознавание веществ; получение новых соединений; предсказание свойств веществ, возможности протекания химических реакций; описание, объяснение тех или иных явлений; разделение смесей веществ.

Классической формой качественной задачи является задание со схемами (цепочками) превращений. (В схемах стрелки могут быть направлены в любую сторону, иногда даже в обе стороны (в этом случае каждой стрелке соответствуют два различных уравнения реакций). Схемы превращений веществ можно классифицировать следующим образом:

1. По объектам:
  - a. неорганические;
  - b. органические;
  - c. смешанные.
2. По форме цепочки (схемы могут быть линейными, разветвлёнными, циклическими).
3. По объёму и типу предоставленной информации:
  - a. Даны все вещества без указаний условий протекания реакций.
  - b. Все или некоторые вещества зашифрованы буквами. Разные буквы соответствуют разным веществам, условия протекания реакций не указаны.
  - c. Вещества в схеме полностью или частично зашифрованы буквами и указаны условия протекания реакций или реагенты.
  - d. В схемах вместо веществ даны элементы, входящие в состав веществ, в соответствующих степенях окисления.
  - e. Схемы, в которых органические вещества зашифрованы в виде брутто-формул.

Другой формой качественных задач являются задачи на описание химического эксперимента (мысленный эксперимент) с указанием условий проведения реакций и наблюдений.

В *расчётных (количественных) задачах* обычно необходимы расчёты состава вещества или смеси веществ (массовый, объёмный и мольный проценты); расчёты состава раствора (приготовление растворов заданной концентрации); расчёты с использованием газовых законов (закон Авогадро, уравнение Клапейрона–Менделеева); вывод химической формулы вещества; расчёты по химическим уравнениям (стехиометрические соотношения); расчёты с использованием законов химической термодинамики (закон сохранения энергии, закон Гесса); расчёты с использованием законов химической кинетики (закон действия масс, правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса), расчёты с использованием констант равновесия.

Чаще всего олимпиадные задания включают в себя несколько типов задач, т. е. являются комбинированными. В задаче может быть избыток или недостаток данных.

В случае избытка школьник должен выбрать те данные, которые необходимы для ответа на поставленный в задаче вопрос. В случае недостатка данных школьнику необходимо показать умение пользоваться источниками справочной информации и извлекать необходимые для решения данные.

Примерами задач экспериментального тура являются небольшие практические работы на различие веществ, на простейший синтез, на приготовление раствора с заданной концентрацией.

Условия экспериментальных задач должны быть составлены так, чтобы у учащихся появился интерес к экспериментальной химии. Для достижения этой цели необходимо освоение учащимися простейших лабораторных операций. В формулировках экспериментальных заданий обязательно должно быть задание на описание выполнения эксперимента, наблюдения происходящих реакций и формулировку выводов из наблюдений.

### **3.2. Методические требования к олимпиадным задачам**

Задача должна быть познавательной, будить любопытство, удивлять.

Вопросы олимпиадной задачи должны быть сложными, т.е. решаться в несколько действий.

Задача должна быть комбинированной: включать вопросы как качественного, так и расчётного характера; желательно, чтобы в задаче содержался и материал из других естественно-научных дисциплин. По возможности и задачи, и вопросы должны быть составлены и сформулированы оригинально.

Решение задачи должно требовать от участников олимпиады не знания редких фактов, а понимания сути химических явлений и умения логически мыслить.

В задачах полезно использовать различные способы названий веществ, которые используются в быту и технике.

Вопросы к задаче должны быть выделены, чётко сформулированы, не могут допускать двоякого толкования. На основе вопросов строится система оценивания.

### **Решение задач**

Написать решение задачи не легче, чем создать само задание. Решение должно ориентировать школьника на самостоятельную работу: оно должно быть развивающим, обучающим (ознакомительным). Важно, чтобы задачи имели ограниченное число верных решений, и эти решения должны быть развёрнутыми, подробными, логически выстроенными и включали систему оценивания.

## **Система оценивания**

Её разработка – процесс такой же творческий, как написание условия и решения задачи. Система оценивания решения задачи опирается на поэлементный анализ. Особые сложности возникают с выбором оцениваемых элементов, так как задания носят творческий характер и путей получения ответа может быть несколько. Таким образом, авторам-разработчикам необходимо выявить основные характеристики верных ответов, не зависящих от путей решения, или рассмотреть и оценить каждый из возможных вариантов решения. Система оценок должна быть гибкой и сводить субъективность проверки к минимуму. При этом она должна быть чётко детерминированной.

Рекомендации по разработке системы оценивания.

1. Решения задачи должны быть разбиты на элементы (шаги).
2. В каждом задании баллы выставляются за каждый элемент (шаг) решения. Причём балл за один шаг решения может варьироваться от 0 (решение соответствующего элемента отсутствует или выполнено полностью неверно) до максимально возможного балла за данный шаг.
3. Баллы за правильно выполненные элементы решения **суммируются**.
4. Шаги, демонстрирующие умение логически рассуждать, творчески мыслить, проявлять интуицию, оцениваются выше, чем те, в которых показаны более простые умения, владение формальными знаниями, выполнение тривиальных расчётов и др.

Суммарный балл за различные задания (стоимость каждого задания) не обязательно должен быть одинаковым.

### **3.3. Примерная тематика заданий школьного и муниципального этапов**

Задания школьного и муниципального этапов целесообразно разрабатывать для 4 возрастных параллелей: школьный этап – 5–8, 9 – 11 классы, муниципальный этап – 7– 11 классы. Для каждой параллели разрабатывается один вариант заданий.

#### **Для учащихся 5–8 классов**

Для учащихся 5–8 классов олимпиада по химии должна быть в большей степени занимательной, чем традиционной: в отличие от классической формы проведения олимпиады (теоретический и экспериментальный тур), в данном случае рекомендуется игровая форма: олимпиада может быть проведена в виде викторин и конкурсов химического содержания, включающих:

1) элементарные лабораторные операции (кто точнее взвесит или измерит объём, кто точнее и аккуратнее отберёт необходимый объём жидкости, кто быстро, при этом аккуратно и точно приготовит раствор заданной концентрации или разделит смесь на компоненты);

2) простые химические опыты, связанные с жизнью: гашение соды уксусной кислотой, разложение хлорида аммония, изменение цвета природных индикаторов в кислой и щелочной среде.

К подготовке туров для обучающихся 5–8 классов желательно привлекать старшеклассников.

### **Содержание олимпиадных заданий для учащихся 9–11 классов**

Олимпиадные задачи **теоретического тура** основаны на материале 4 разделов химии: неорганической, аналитической, органической и физической. В содержании задач должны содержаться вопросы, требующие от участников следующих знаний и умений.

Из раздела неорганической химии:

- номенклатура;
- строение, свойства и методы получения основных классов соединений: оксидов, кислот, оснований, солей;
- закономерности в изменении свойств элементов и их соединений в соответствии с периодическим законом.

Из раздела аналитической химии:

- качественные реакции, использующиеся для обнаружения катионов и анионов неорганических солей;
- проведение количественных расчётов по уравнениям химических реакций (стехиометрические количества реагентов, избыток-недостаток, реакции с веществами, содержащими инертные примеси);
- использование данных по количественному анализу.

Из раздела органической химии:

- номенклатура;
- изомерия;
- строение;
- получение и химические свойства основных классов органических соединений (алканов, циклоалканов, алkenов, алкинов, аренов, галогенпроизводных, аминов, спиртов и фенолов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, пептидов).

Из раздела физической химии:

- строение атомов и молекул;
- типы и характеристики химической связи;
- основы химической термодинамики и кинетики.

При составлении заданий **практического тура** необходимо включать в них задания, требующие использования следующих простых экспериментальных навыков:

- взвешивание (аналитические весы);
- измерение объёмов жидкостей с помощью мерного цилиндра, пипетки, бюретки, мерной колбы;
- приготовление раствора из твёрдого вещества и растворителя, смешивание и разбавление, выпаривание растворов;
- нагревание с помощью горелки, электрической плитки, колбонагревателя, на водяной и на песчаной бане;
- смешивание и перемешивание жидкостей: использование магнитной или механической мешалки, стеклянной палочки;
- использование капельной и делительной воронок;
- фильтрование через плоский бумажный фильтр, фильтрование через свёрнутый бумажный фильтр, промывание осадков на фильтре;
- высушивание веществ в сушильном шкафу, высушивание веществ в эксикаторе, высушивание осадков на фильтре;
- качественный анализ (обнаружение катионов и анионов в водном растворе; идентификация элементов по окрашиванию пламени; качественное определение основных функциональных групп органических соединений);
- определение кислотности среды с использованием индикаторов.

Например, перекристаллизация требует проведения большинства указанных простых операций и возможна с использованием доступного оборудования и веществ.

### **3.4. Принципы формирования комплектов олимпиадных заданий**

При формировании комплекта олимпиадных заданий для параллели необходимо учитывать, с какими темами школьники уже ознакомились в курсе химии. Однако при этом **комплект должен содержать задачи по всем разделам химии**. Недопустимо включение в комплект 10 или 11 класса задач только по органической химии или каким-то другим текущим темам школьного курса. Комплект должен охватывать весь материал школьного курса, пройденный к моменту проведения этапа олимпиады. В качестве

примера можно использовать распределение задач по темам на региональном этапе всероссийской олимпиады школьников по химии.

### **3.5. Методика оценивания выполненных олимпиадных заданий**

Для единообразия проверки работ участников в разных школах методические комиссии должны разрабатывать подробную систему оценивания работ.

Удобно, если каждый шаг решения оценивается в целое число баллов. В частности, уравнение реакции может быть оценено в 1 или 2 балла, при этом, если все вещества в реакции указаны верно, а коэффициенты расставлены неверно, такой ответ оценивается в 50% баллов, т.е. в 0,5 и 1 балл соответственно. При оценке вычислений следует предусмотреть, что они могут быть проведены в одно, два или более действий. Важно отметить, что верный ответ оценивается в максимальное число баллов вне зависимости от количества действий. При этом в системе оценивания желательно указать детализацию этой оценке в случае ошибки на одном из этапов вычисления. Если участник в ходе вычислений ошибся на первом шаге, а все остальные вычисления верны и в результате получен физически обоснованный ответ, то за верные шаги в вычислениях (даже с неверными данными) участник получает баллы, если иного не указано в критериях оценивания конкретной задачи, разработанной методической комиссией. В задачах по определению неизвестных веществ в качестве оцениваемых элементов удобно выбирать состав веществ и/или их структурные формулы.

Оценка за задачу – это сумма баллов за отдельные шаги решений, а итоговая оценка – это сумма баллов за все задачи.

При выставлении оценок необходимо руководствоваться формальными критериями и не выставлять баллы за старание, даже если участник написал много текста, не имеющего отношения к верному решению.

## **4. ОПИСАНИЕ НЕОБХОДИМОГО МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ**

Каждому участнику в начале тура олимпиады необходимо предоставить задание. После завершения тура комплект заданий с решениями и системой оценивания необходимо предоставить не только каждому участнику олимпиады, но и членам жюри и сопровождающим лицам.

После завершения олимпиады (подведение итогов) в открытом доступе в Интернете должны быть размещены условия заданий всех туров с решениями и системой оценивания и результаты олимпиады.

Каждому участнику необходимо также предоставить периодическую систему и таблицу растворимости (Приложения 1 и 2).

Для выполнения заданий теоретического и экспериментального туров требуются проштампованные тетради в клетку/листы бумаги формата А4, небольшой запас ручек синего (или чёрного) цвета.

Для экспериментального тура необходимы реактивы и оборудование, которыми укомплектована школа, при необходимости организаторы должны предусмотреть закупку простого оборудования (пробирки, колбы и т.д.) и реактивов для проведения муниципального и школьного этапов в соответствии с требованиями, разработанными региональными и муниципальными методическими комиссиями.

#### **4.1. Перечень справочных материалов, средств связи и электронно-вычислительной техники, разрешённых к использованию во время проведения олимпиады**

Периодическая система химических элементов (Приложение 1).

Таблица растворимости и ряд напряжения металлов (Приложение 2).

Инженерный непрограммируемый калькулятор.

### **5. ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ**

#### **5.1. Примеры задач с развёрнутыми решениями и системой оценивания**

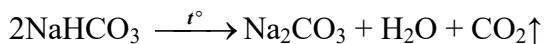
##### **Задача 1**

###### **Условие задачи**

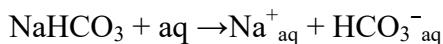
Известно, что в качестве разрыхлителя для теста используется пищевая сода (бикарбонат или гидрокарбонат натрия), так как в результате термического разложения этого соединения или при взаимодействии с кислотой образуется газ, разрыхляющий тесто. В качестве кислоты может быть, например, мёд, имеющий  $\text{pH} < 7$ . Напишите уравнения упомянутых реакций. Уравнение реакции с кислотами напишите в молекулярно-ионной форме, чтобы не писать все кислоты, которые могут встречаться в продуктах питания.

Какие ещё вещества могут быть использованы (используются) в качестве разрыхлителей. Приведите пример такого вещества, обоснуйте свой выбор, напишите уравнение реакций, которые могут протекать при взаимодействии с кислотами и нагревании.

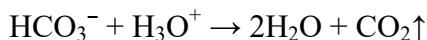
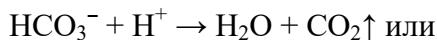
###### **Решение:**



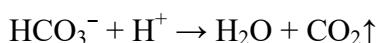
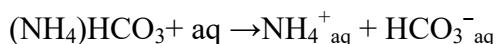
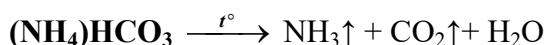
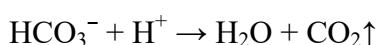
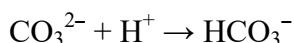
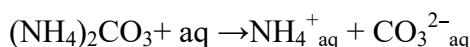
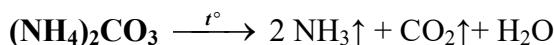
Гидрокарбонат натрия в воде диссоциирует на ионы:



С кислотами реагирует только гидрокарбонат-ион:



В качестве разрыхлителя можно предложить карбонат аммония:



### **Система оценивания:**

1. Реакция термического разложения гидрокарбоната натрия 1 балл
2. Реакция гидрокарбонат-иона с протоном или гидроксонием 1 балл
3. Обоснованный выбор вещества 1 балл
4. Реакция термического разложения предложенного разрыхлителя 1 балл
5. Реакция продуктов диссоциации предложенного разрыхлителя 1 балл  
с протоном или гидроксонием

ИТОГО: 5 баллов

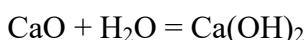
## **Задача 2**

### **Условие задачи**

При пропускании паров воды через оксид кальция масса реакционной смеси увеличилась на 9,65%. Определите процентный состав полученной твердой смеси.

### **Решение**

Запишем уравнения химической реакции:



Конечная смесь является твёрдым веществом и может состоять только из гидроксида кальция или смеси оксида с гидроксидом кальция, поэтому можно сделать вывод, что вода прореагировала полностью и прирост массы реакционной смеси равен массе прореагировавшей воды.

*Проведём расчёты:*

пусть исходное количество оксида кальция равно  $x$  моль, тогда:

масса прореагировавшей воды:  $m(H_2O) = M(CaO) \cdot n(CaO_{исх}) \cdot \omega = (40+16) \cdot x \cdot 0,0965 = 5,4x$ ,

количество моль прореагировавшей воды:  $n(H_2O) = 5,4x / 18 = 0,3x$ ,

так как по уравнению реакции  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  реагируют в соотношении 1:1, количество реагирующих веществ равны:  $n(CaO_{реаг}) = n(H_2O) = n(Ca(OH)_2) = 0,3x$ .

Зная количества веществ, можно определить массы оставшегося  $CaO$  и образовавшегося  $Ca(OH)_2$ :

$$m(CaO_{ост.}) = 0,7 \cdot x \cdot (40+16) = 39,2x, \quad m(Ca(OH)_2) = (40+32+2) \cdot 0,3x = 22,2x,$$

при этом общая масса конечной смеси  $m(смеси) = 61,4x$ .

$$\omega(CaO) = 100\% \cdot 39,2x / 61,4x = 63,84\%$$

$$\omega(Ca(OH)_2) = 100\% \cdot 22,2x / 61,4x = 36,16\%$$

Те же результаты можно получить, предположив, что исходная смесь содержит 1 моль оксида кальция, т.е.  $x = 1$ .

Ответ:  $\omega(CaO) = 63,84\% \quad \omega(Ca(OH)_2) = 36,16\%$

#### **Система оценивания:**

1. Уравнение химической реакции 2 балла
2. Обоснованный вывод о том, что вода прореагировала 1 балл полностью
3. Обоснованный вывод о том, что представляет собой 2 балла полученная смесь
4. Расчёты массы  $CaO$  в полученной смеси 2 балла
5. Расчёты массы  $Ca(OH)_2$  в полученной смеси 1 балл
6. Расчёты массы полученной смеси 1 балл
7. Расчёты  $w(CaO)$  1 балл
8. Расчёты  $w(Ca(OH)_2)$  1 балл

ИТОГО: 10 баллов

### **Задача 3**

#### **Условие задачи**

Известь является одним из наиболее распространённых и разносторонне используемых химических продуктов, производимых и потребляемых по всему миру. Общемировое производство негашёной извести (оксид кальция) оценивается в 300 млн тонн в год. Получают её обжигом известняка (карбонат кальция) при температуре 1100–1200 °C. При взаимодействии негашёной извести с водой происходит процесс гашения и получается гашёная известь (гидроксид кальция).

**1.** Напишите уравнения реакций, приводящих к получению гашёной извести из известняка. Приведите по 1 примеру использования извести дома (в квартире) и в саду (огороде, на даче).

**2.** Оцените массу известняка, расходуемую ежегодно на производство извести, и массу гашёной извести, которую можно было получать каждый год, погасив всю известь.

Насыщенный водный раствор гашёной извести называется «известковая вода» и используется как качественный реагент на углекислый газ. В 100 г такого раствора содержится всего 0,16 г самой гашёной извести. Плотность этого раствора практически не отличается от плотности чистой воды ( $\rho_{H_2O} = 1 \text{ г/мл}$ ).

**3.** Какие видимые изменения происходят с известковой водой при пропускании через неё углекислого газа? Напишите уравнение реакции.

**4.** Рассчитайте для 300 г известковой воды:

**а)** количество ионов кальция (в штуках);

**б)** концентрацию гидроксид-ионов в моль/л;

**в)** массу углекислого газа, которую этот раствор может поглотить с образованием максимального количества осадка;

**г)** минимальный объём углекислого газа (н.у.), который следует пропустить через этот раствор, чтобы выпадающий вначале осадок полностью растворился. Напишите уравнение реакции.

**5.** Из перечисленного списка веществ: хлорид натрия, хлорид меди, хлороводород, оксид серы(IV), оксид натрия, оксид меди(II):

**а)** выберите и укажите вещества, с которыми известковая вода не реагирует;

**б)** выберите и укажите вещества, с которыми известковая вода реагирует, и напишите уравнения реакций.

### Решение

**1.** Уравнения реакций:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ;  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ .

Дома известь используют при ремонте (побелка, добавление в штукатурные, шпаклёвочные и другие вяжущие смеси), в саду для борьбы с вредителями и для предотвращения солнечных ожогов белят стволы деревьев и кустарников, а также известняют кислые почвы.

**2.** По уравнениям реакций из 1 моля ( $40+12+3\cdot16 = 100 \text{ г}$ ) известняка получается 1 моль ( $40+16 = 56 \text{ г}$ ) негашёной извести, а затем 1 моль ( $40+2\cdot(16+1) = 74 \text{ г}$ ) гашёной. Соответственно, для получения 300 млн т негашёной извести требуется  $300\cdot100/56 = 536 \text{ млн т}$  известняка. Масса гашёной извести, которую можно получать каждый год,

погасив всю известь, составляет  $300 \cdot 74 / 56 = 396$  млн т.

3. При пропускании углекислого газа через прозрачную известковую воду наблюдается её помутнение.



4. В 300 г известковой воды содержится  $0,16 \cdot 300 / 100 = 0,48$  г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что составляет  $0,48 / (40 + 2 \cdot 17) = 6,49 \cdot 10^{-3}$  моля. Отвечаем по пунктам:

а) количество ионов кальция будет равно  $6,49 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,91 \cdot 10^{21}$  штук;

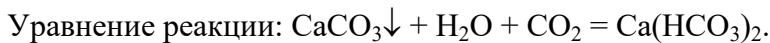
б) молярная концентрация гидроксид-ионов  $2 \cdot 6,49 \cdot 10^{-3} / 0,3 = 0,0433$  моль/л;

в) осадок, образующийся в реакции с углекислым газом, – карбонат кальция.



Его максимальное количество равно количеству  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , для чего в молях необходимо столько же  $\text{CO}_2$ , масса которого составит  $6,49 \cdot 10^{-3} \cdot 44 = 0,286$  г;

г) при избытке углекислого газа осадок растворяется.



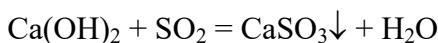
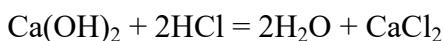
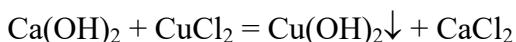
Чтобы он растворился весь, требуется как минимум ещё столько же  $\text{CO}_2$  ( $6,49 \cdot 10^{-3}$  моля), т.е. всего  $2 \cdot 6,49 \cdot 10^{-3} = 12,98 \cdot 10^{-3}$  моля.

Минимальный объём углекислого газа при н.у. составит  $12,98 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 = 0,291$  л.

5. а) Не реагирует известковая вода только с хлоридом натрия и оксидом меди;

б) с остальными 4 веществами известковая вода реагирует, причём оксид натрия реагирует не с растворённой известью, а с водой.

Уравнения реакций:



#### **Система оценивания:**

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| 1. Два уравнения реакций по 1 баллу                             | 2 балла                    |
| Два примера использования извести по 1 баллу                    | 2 балла                    |
| 2. Верные расчёты масс известняка и гашёной извести по 2 балла  | $2+2 = 4$ балла            |
| 3. Помутнение 1 балл, уравнение реакции 1 балл                  | $1+1 = 2$ балла            |
| 4. Верные расчёты а)–г) по 2 балла, уравнение реакции г) 1 балл | $4 \cdot 2 + 1 = 9$ баллов |
| 5. Верные указания реагирует/не реагирует по 0,5 балла          | $6 \cdot 0,5 = 3$ балла    |
| Уравнения реакций по 1 баллу                                    | $4 \cdot 1 = 4$ балла      |

ИТОГО: 26 баллов

### Задача 4 (экспериментальный тур)

На экспериментальных турах школьных химических олимпиад участникам можно предложить выполнить задачу по распознаванию водных растворов различных веществ. Для решения таких задач от участника требуется не только знание различных качественных реакций, но и наблюдательность, логическое мышление, аккуратность и другие весьма важные качества для химика-экспериментатора.

Для проведения такого тура необходимо:

- несколько пронумерованных пробирок с исследуемыми растворами;
- пробирки с подписанными растворами веществ, с помощью которых проводится определение;
- свободная пробирка или несколько пробирок для проведения опытов;
- стакан с дистиллированной водой для промывки пробирок и большой стакан для слива;
- желательно расположить все пробирки в штативе на пластиковом подносе.

#### Задание

Установите содержимое пронумерованных пробирок 1–8, используя вспомогательные растворы нитрата серебра, серной кислоты, гидроксида натрия. Пронумерованные пробирки содержат растворы сульфата меди(II), карбоната натрия, перманганата калия, сульфида натрия, хлорида аммония, хлорида никеля, нитрата алюминия, хромата калия.

1. Напишите формулы предложенных для распознавания солей.
2. Исследуйте взаимодействие всех неокрашенных веществ со всеми вспомогательными растворами. Для этого небольшое количество исследуемого раствора перелейте в чистую пробирку, добавьте несколько капель вспомогательного раствора, перемешайте, запишите наблюдения в таблицу:

Анализируемые вещества		Пробирка №__	Пробирка №__	Пробирка №__	Пробирка №__
ПРОИСХОДЯЩИЕ	ХОДЯЩИЕ	AgNO <sub>3</sub>			

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
	NaOH				

Вылейте содержимое пробирки в стакан для слива, промойте пробирку несколько раз водой.

3. Напишите уравнения всех реакций, которые были использованы для распознавания бесцветных растворов.
4. Руководствуясь окрасками растворов веществ, попробуйте соотнести номер пробирки с формулами соответствующих солей. Испытайте действие щёлочи и кислоты на растворы окрашенных солей, заполните таблицу:

Анализируемые вещества		Пробирка №__	Пробирка №__	Пробирка №__	Пробирка №__
Изменения, происходящие при добавлении	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
	NaOH				

5. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при взаимодействии растворов кислоты и щёлочи с исследуемыми растворами.

#### Решение

1. Сульфат меди(II) – CuSO<sub>4</sub>, карбонат натрия – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, перманганат калия – KMnO<sub>4</sub>, сульфид натрия – Na<sub>2</sub>S, хлорид аммония – NH<sub>4</sub>Cl, хлорид никеля – NiCl<sub>2</sub>, нитрат алюминия – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, хромата калия – K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

2. Перечисленные растворы можно разделить на две группы: половина из них окрашена в различные цвета, другие бесцветны:

Окрашенные	Неокрашенные
CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S
NiCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Составим теоретическую таблицу, расположив по горизонтали вещества, которые нам нужно определить, а по вертикали дополнительные реагенты. На пересечении каждого столбца и строки укажем явления, которые мы бы наблюдали при слиянии этих растворов.

Анализируемые вещества		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
Изменения, происходящие при добавлении	AgNO <sub>3</sub>	Белый осадок реакция 1а	Чёрный осадок реакция 2а	Нет видимых изменений	Белый творожистый осадок реакция 3а
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Вспышка раствора (выделяется газ без запаха) реакция 1б	Появление запаха тухлых яиц реакция 2б	Нет видимых изменений	Нет видимых изменений
	NaOH	Нет видимых изменений	Нет видимых изменений	Белый осадок реакция 4а, который исчезает при добавлении избытка NaOH реакция 4б	Появление запаха аммиака реакция 3б

Сопоставив полученную таблицу с результатами эксперимента, приходим к выводу, что в пробирках с бесцветными растворами находятся следующие вещества:

в той пробирке, где выпал белый осадок при добавлении AgNO<sub>3</sub>, при добавлении кислоты выделялся газ без цвета и запаха (наблюдалось вскипание), а при добавлении щёлочи видимых изменений не было, находился р-р Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (это пробирка № \_\_);

в той пробирке, где выпал чёрный осадок при добавлении AgNO<sub>3</sub>, при добавлении кислоты был запах тухлых яиц, а при добавлении щёлочи видимых изменений не было, находился р-р Na<sub>2</sub>S (это пробирка № \_\_);

в той пробирке, где выпал белый творожистый осадок при добавлении AgNO<sub>3</sub>, при добавлении щёлочи был запах аммиака, а при добавлении кислоты видимых изменений не было, находился р-р NH<sub>4</sub>Cl (это пробирка № \_\_);

в той пробирке, где выпал белый осадок при добавлении  $\text{NaOH}$ , который растворялся в избытке щёлочи, а при добавлении кислоты или нитрата серебра видимых изменений не было, находился **p-p  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$**  (это пробирка № \_\_)<sup>1</sup>.

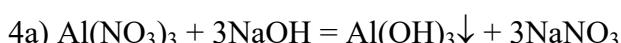
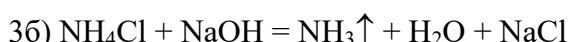
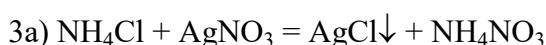
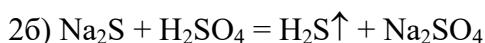
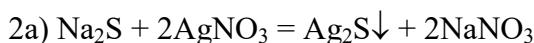
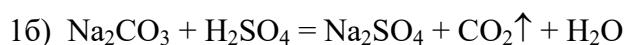
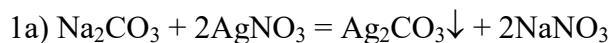
Итак: в пробирке № \_\_ находится **p-p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

в пробирке № \_\_ находится **p-p  $\text{Na}_2\text{S}$**

в пробирке № \_\_ находится **p-p  $\text{NH}_4\text{Cl}$**

в пробирке № \_\_ находится **p-p  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$**

### 3. Уравнения реакций:



4. Ниже предлагается соответствие окрасок растворов и номеров пробирок в одном из вариантов для распознавания.

Номер пробирки				
Окраска раствора	жёлтая	зелёная	голубая	от розовой до фиолетовой

Окраска водных растворов обусловлена присутствием в них следующих ионов: голубая –  $\text{Cu}^{2+}$ , зелёная –  $\text{Ni}^{2+}$ , жёлтая –  $\text{CrO}_4^{2-}$ , от розовой до фиолетовой –  $\text{MnO}_4^-$ . Эти знания позволяют установить содержимое пробирок с окрашенными растворами:

№ \_\_ – p-p  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , № \_\_ – p-p  $\text{NiCl}_2$ , № \_\_ – p-p  $\text{CuSO}_4$ , № \_\_ – p-p  $\text{KMnO}_4$ .

Составим теоретическую таблицу, расположив по горизонтали вещества, которые нам нужно определить, а по вертикали дополнительные реагенты. На пересечении каждого столбца и строки укажем явления, которые мы бы наблюдали при

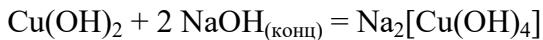
<sup>1</sup> Вместо «\_\_» школьник пишет номер пробирки, который написал лаборант.

сливании этих растворов.

Анализируемые вещества		CuSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>
изменения, происходящие при добавлении	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Нет видимых изменений	Нет видимых изменений	Р-р изменил окраску на оранжевую	Нет видимых изменений
	NaOH	Выпал осадок синего цвета	Выпал яблочно-зелёный осадок	Нет видимых изменений	Нет видимых изменений

Приведены наблюдения при слиянии разбавленных растворов.

Если использовать концентрированный раствор NaOH, то в избытке этого раствора растворится синий осадок гидроксида меди:

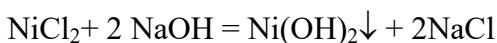
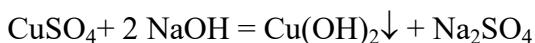


Кроме этого, возможно изменение окраски раствора перманганата калия в щелочной среде из-за разложения:



Раствор приобретёт сначала тёмную, почти чёрную, окраску из-за смешения зелёного и фиолетового, а потом станет зелёным.

### 5. Уравнения реакций:



### Система оценивания:

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. Формулы солей по 0,5 балла                          | $0,5 \cdot 8 = 4$ балла   |
| 2. Соотнесение солей по признакам реакций по 0,5 балла | $0,5 \cdot 4 = 2$ балла   |
| Заполнение таблицы с наблюдениями по 0,5 балла         | $0,5 \cdot 12 = 6$ баллов |
| 3. Уравнения реакций по 1 баллу                        | $1 \cdot 8 = 8$ баллов    |
| 4. Соотнесение солей по цвету по 0,5 балла             | $0,5 \cdot 4 = 2$ балла   |
| Заполнение таблицы с наблюдениями по 0,5 балла         | $0,5 \cdot 8 = 4$ балла   |

5. Уравнения реакций по 1 баллу

$1 \cdot 3 = 3$  балла

ИТОГО: 29 баллов

## 5.2. Примеры заданий (без решений)

### Неорганическая химия

Варьирование соотношения количества реагирующих веществ, приводящее к разным результатам.

**H1.** К трём порциям 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , объёмом 20 мл каждая, прилили: а) 10 мл 0,4 М КОН; б) 80 мл 0,025 М  $\text{NaOH}$ ; в) 30 мл 0,25 М КОН.

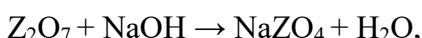
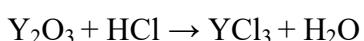
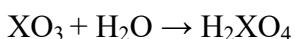
Рассчитайте молярные концентрации продуктов реакции в каждом из трёх случаев. Укажите pH среды полученных растворов (больше, меньше или около 7).

В ходе решения этой задачи в случае а) получается средняя соль  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pН раствора нейтральный), в случае б) получается кислая соль  $\text{KHSO}_4$  (значение pH раствора меньше 7), в случае в) получается, что щёлочь остаётся в избытке (значение pH раствора больше 7).

Количества исходных веществ можно задавать по-разному – задавая массовую долю веществ в сливаемых растворах или указывая массы веществ в растворах. Если вместо серной кислоты взять слабую многоосновную кислоту, например фосфорную, то в зависимости от соотношения исходных веществ вариантов получается гораздо больше: продуктами могут быть кислая соль (дигидрофосфат или гидрофосфат), средняя соль (фосфат), буферный раствор (гидрофосфат/дигидрофосфат) или раствор фосфата и оставшейся щёлочи. Вариант разработки этой идеи – пропускание через воду в разном соотношении хлороводорода и аммиака.

**H2.** Задание на умение использовать периодический закон Д.И. Менделеева для предсказания тех или иных свойств веществ различных элементов.

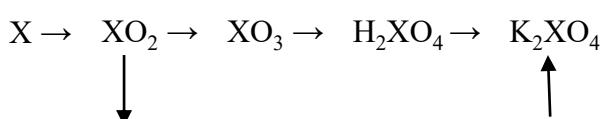
Определите возможные элементы (Х, Y, Z), соединения которых участвуют в схемах превращений:



если буквами X, Y, Z зашифрованы р-элементы.

Запишите уравнения соответствующих реакций.

**H3.** Данна цепочка превращений:





Определите элемент Х. Напишите уравнения соответствующих реакций.

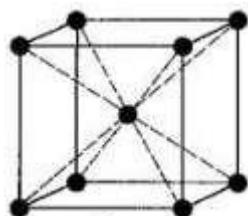
**H4.** Можно построить задачу на «выпадающие» из общих закономерностей свойства соединений, например лития. Причём необязательно учащийся может об этих свойствах знать, вывод о них он сделает в ходе решения задачи.

Навеску металла массой 0,5 г осторожно растворили в 50 мл воды. В полученный раствор пропустили избыток газа с плотностью по неону 2,2. Продукт выпарили и прокалили до постоянной массы в инертной атмосфере. Масса продукта составила 1,07 г.

**H5.** При растворении 51,1 г неизвестного металла в 500 мл 10%-ной соляной кислоты (плотность 1,01 г/мл) выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Запишите формулу высшего оксида этого металла.

**H6.** В задачах на строение вещества можно использовать знание геометрии для расчёта числа атомов в элементарных ячейках кристаллических решёток.

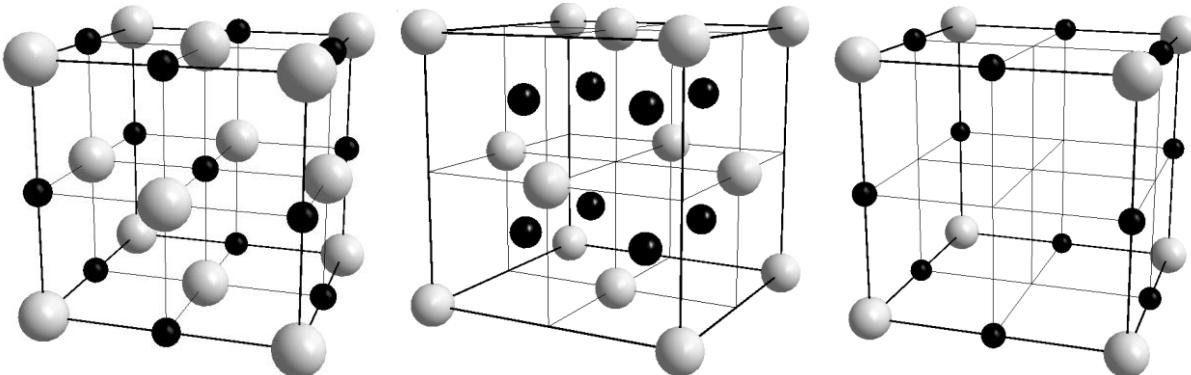
Кристаллическая решётка лития является кубической объёмноцентрированной.



Рассчитайте, сколько атомов лития приходится на одну элементарную ячейку.

В задаче можно запросить рассчитать радиус атома лития, длину ребра элементарной ячейки, плотность лития, металлический радиус.

Для сложных веществ по рисунку структуры можно определить состав вещества. Ниже приведены элементарные ячейки  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{ReO}_3$ .



**H7.** Можно использовать отвлекающие данные, например цвета раствора.

Оксид металла с массовой долей металла 80% растворяется в 20%-ной серной кислоте с образованием раствора голубого цвета и в 24%-ной соляной кислоте

с образованием раствора зелёного цвета. Установите состав оксида, выведите формулу продукта взаимодействия оксида с соляной кислотой, если известно, что в нём содержится 30,8% металла и 68,3% хлора по массе. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Зелёная окраска соединения меди (II) может сбить с толку решающего. В первый момент это приводит к удивлению и заставляет критически подойти к собственному решению. В предлагаемом варианте задания даётся состав комплексного соединения меди (II), что придаёт обучающий характер задаче.

Задачи могут также быть составлены на основе химии других переходных металлов, для которых характерно изменение цвета при изменении степени окисления и координационного окружения.

**H8.** Использование знаний о специфических свойствах однотипных соединений, например различное отношение амфотерных гидроксидов к взаимодействию с раствором аммиака.

Металл(X) растворяется в соляной кислоте. При взаимодействии хлорида этого металла с избытком щелочи образуется прозрачный раствор, а при добавлении к раствору этого же хлорида избытка аммиака выпадает гелеобразный осадок. Определите неизвестный металл и запишите уравнения упомянутых в задаче реакций.

**H9.** Задача может предполагать несколько вариантов ответа, например, разные вещества могут иметь одну и ту же молярную массу.

В неорганической кислоте массовая доля кислорода равна 65,3%. Изобразите структурные формулы кислот, отвечающих указанному условию.

В ходе решения задачи решающий выходит на молярную массу 98 г/моль. Такая молярная масса у серной и ортофосфорной кислот. Так же можно «зашифровать» сероводород и пероксид водорода, в которых массовая доля водорода составляет 5,88%.

**H10.** Другой вариант развития идеи – по относительной плотности газа по воздуху (водороду или другому любому газу) определить молярную массу газа и предложить несколько формул веществ.

Запишите химические формулы нескольких газов, плотность которых по воздуху составляет 0,966. Опишите их окислительно-восстановительные свойства.

Молярную массу 28 г/моль имеют CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

## Органическая химия

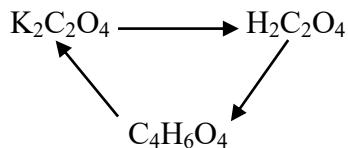
**O1.** В заданиях с вопросом «изобразить все возможные изомеры» можно дать вещества, которые имеют оптические изомеры.

Изобразите все изомеры соединения состава C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl.

Всего должно быть 5 изомеров.

**O2.** Использование в заданиях би- и полифункциональных органических соединений. При этом требуются знания основных свойств классов органических веществ.

Напишите уравнения реакций:



В данном примере используются знания о том, что карбоновые кислоты слабее, чем минеральные, и что карбоновые кислоты могут образовывать сложные эфиры, которые вступают в реакцию щелочного гидролиза.

**О3.** При сжигании 2,25 г органического вещества X, широко распространённого в природе, образовалось 2,64 г диоксида углерода, 0,42 г азота и 1,35 г воды. Известно, что X реагирует с соляной кислотой и с гидроксидом натрия, образуя соли. Напишите структурную формулу X, напишите уравнения реакций. Приведите изомер вещества X.

По данным сгорания можно выйти на формулу глицина. Изомером ему является нитроэтан.

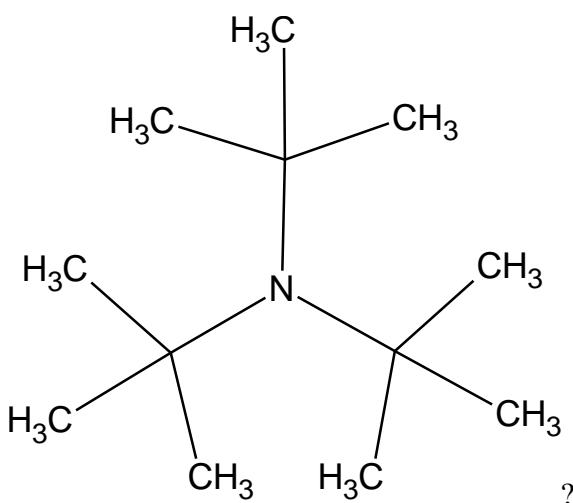
**О4.** Задачи на удлинения цепи.

Изобразите структурные формулы веществ, запишите соответствующие уравнения реакций:



**О5.** В заданиях на взаимное влияние функциональных групп друг на друга при сравнении кислотных или основных свойств можно дать вещества, которые «опровергают» общие закономерности.

Какое соединение проявляет более сильные основные свойства – аммиак или

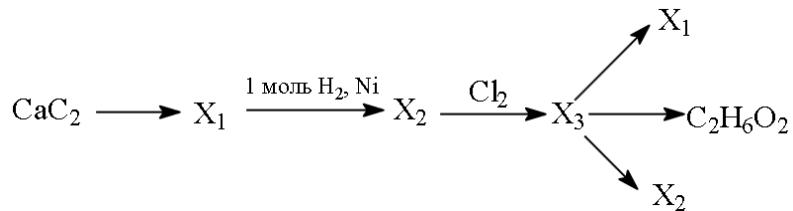


Ответ обоснуйте.

Несмотря на то что третичные алифатические амины должны быть более сильными основаниями, чем аммиак, триэтокситиаммин слабее аммиака из-за возникающих стерических затруднений.

**О6.** В задачах активно используется влияние условий на продукт реакции.

Запишите уравнения химических реакций, определите зашифрованные вещества, укажите условия протекания реакций.



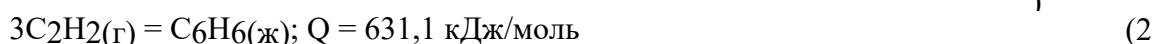
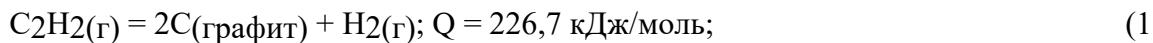
В зависимости от условий из дигалогенпроизводного могут быть получены диол, алкен и алкин.

### Физическая химия

**Ф1.** При разработке заданий с использованием энергетических эффектов реакции должное внимание следует уделять использованию закона Гесса и следствий из него.

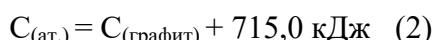
При конденсации 9 г воды выделяется 22 кДж теплоты. Рассчитайте количество теплоты, затрачиваемое на испарение 15 г воды при стандартном давлении.

**Ф2.** Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте стандартную теплоту образования газообразного бензола.

**Ф3.** Рассчитайте энергию связи C–H в CH<sub>4</sub>, используя следующие термохимические уравнения:



Для решения этих задач требуется владеть понятиями: стандартная теплота образования вещества, энергия связи, теплота фазового перехода (кипения, конденсации, возгонки и т.д.).

**Ф4.** Теплоты образования органических веществ можно достаточно точно

оценивать, считая, что теплота образования соединения – это сумма «теплот образование» или вкладов отдельных функциональных групп. Рассчитайте теплоту образования метилпропана, если известны вклады  $>\text{CH}$ — (9,2 кДж/моль),  $-\text{CH}_3$  (48,5 кДж/моль).

**Ф5.** Для задач на химическое равновесие следует активно использовать знание принципа Ле Шателье, а также понятия «равновесие» и «константа равновесия».

Напишите выражение для константы электролитической диссоциации сернистой кислоты по второй ступени. Как смеется равновесие в растворе сернистой кислоты при добавлении к нему небольшого количества сульфита натрия? Ответ обоснуйте.

**Ф6.** Константа изомеризации некоторого вещества  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  равна 0,8. Смешали 5 г вещества **A** и 10 г его изомера **B**. Вычислите массовую долю изомера **B** в полученной смеси. Зависит ли результат от количества изомеров в исходной смеси?

**Ф7.** К нитрату железа (III) добавили раствор роданида аммония до образования красно-оранжевого раствора. Полученный раствор разделили на четыре пробирки. Первую оставили в качестве «свидетеля». Во вторую добавили нитрат железа, в третью – роданид аммония, а в четвёртую – избыток твёрдого хлорида натрия. Опишите наблюдаемые явления и дайте им обоснование, используя принцип Ле Шателье.

Во второй и третьей пробирках окраска усиливается из-за смещения равновесия в сторону образования роданидного комплекса железа, а в четвёртой интенсивность окраски уменьшится из-за образования хлоридного комплекса железа.

**Ф8.** В силу того, что для расчёта кинетических параметров требуется довольно сложный математический аппарат, задачи по кинетике должны быть демократичными для большинства учащихся. При этом работа с экспонентами должна прочно входить в арсенал участников олимпиады по химии.

Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 20 °C?

Задача на использование уравнения Аррениуса.

**Ф9.** С использованием физико-химических методов возможно получить информацию о расстояниях между атомами различных типов, часто этой информации достаточно для определения строения сложных частиц в растворах.

Схематично изобразите строение молекулы вещества с брутто составом  $\text{H}_3\text{CaCl}_2$ , если известны следующие расстояния между атомами и их количество в расчёте на один атом:

	Расстояние, Å	Кол-во на атом Al
Al – Al	3,2	1
Al – C	1,9	1
Al – C	4,5	1
Al – Cl	2,1	1
Al – Cl	2,3	2
Al – Cl	4,5	1

	Расстояние, Å	Кол-во на атом Al
Cl – Cl	3,2	0,5
Cl – Cl	3,5	2
Cl – Cl	6,2	0,5
Cl – C	3,5	1,5
Cl – C	5,1	0,5

Дробное число расстояний связано с тем, что в молекуле атомы хлора неэквивалентны. Молекула имеет димерное строение (одно расстояние Al–Al и 4 расстояния A–Cl) с мостиковыми атомами хлора (2 более длинных расстояния). Атомы Cl и C образуют тетраэдр вокруг Al (1,5 одинаковых расстояния Cl–C и 3 близких Cl–Cl).

## Эксперимент

### Э1. Задание на приготовление растворов заданной концентрации.

Приготовьте 50 мл 1М раствора соляной кислоты исходя из 20%-ного раствора HCl (плотностью 1,1 г/мл). Опишите подробно все ваши действия.

Можно давать задачи на приготовление растворов (из кристаллогидрата и воды, из двух растворов веществ, продуктами которых являются: а) одно растворённое вещество и растворитель; б) одно растворённое вещество, растворитель и газ; в) одно растворённое вещество, растворитель и осадок и т.д.).

Для обучающихся 5 – 7 классов представляется интересным разработка заданий на приготовление растворов заданной концентрации, если вместо весов и мерных цилиндров или колб предложить им воспользоваться кухонной посудой (чайная, столовая ложки, стакан и т.д.), сообщив школьникам примерный объём посуды или массу помещённых в неё продуктов. Главное, чтобы все использованные в таких практико-ориентированных задачах числа были реальными, а не взятыми с потолка, поскольку в этом возрасте школьники обычно надолго запоминают такие вещи.

Э2. Для решения задач экспериментального тура требуется знание качественных реакций в органической и неорганической химии.

А) Как доказать, что глюкоза – это альдегидоспирт? Напишите уравнения реакций.

Б) Докажите экспериментальным путём, что в выданной пробирке находится раствор серной кислоты.

В) Вам выдан галогенид состава  $\text{BaG}_2$ . Предложите методы качественного определения состава этой соли. Экспериментально установите её состав и запишите уравнения проведённых реакций.

Часть задач экспериментального тура является так называемой пробирочной и строится по следующему сценарию: выданы несколько пронумерованных пробирок. Не используя других реагентов или используя выданные реагенты, следует определить вещества в пробирках. Аналогично строится задача на идентификацию твёрдых веществ.

Г) В четырёх пронумерованных пробирках находятся растворы хлорида бария, карбоната натрия, сульфата калия и хлороводородной кислоты. Не пользуясь никакими другими реагентами, определите содержимое каждой из пробирок.

Э3. В экспериментальный тур можно включить простой неорганический или органический синтез.

А) Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$

Б) Экспериментально осуществите указанные химические превращения. Запишите наблюдаемые явления.

В) Даны: серная кислота, гидроксид меди (II) и железо. Получите металлическую медь.

### 5.3. Задания для 5–8 классов

Поскольку с задачами на проценты школьники знакомятся в курсе математики гораздо раньше, чем с химией, необходимо активно предлагать школьникам использовать эти знания для решения прикладных химических задач.

1) В обычном атмосферном воздухе, которым мы дышим, содержание углекислого газа составляет 0,04 объёмных процента. Оцените объём углекислого газа (в л), содержащийся в помещении, в котором проводится олимпиада (параметры помещения задайте сами). Вычислите объём воздуха, в котором содержится 100 мл углекислого газа.

2) Открытие бронзы (сплавы меди с оловом) сыграло огромную роль в освоении металлов и ознаменовало собой целую эпоху человеческой истории. Для улучшения различных физических характеристик к меди и олову порой добавляют и другие металлы, но сплав по-прежнему называют бронзой. Например, свинцовая бронза содержит 25 масс. % свинца и всего 5 % олова. Вычислите массы свинца, олова и меди, которые требуется загрузить в плавильную печь для получения 3 тонн свинцовой бронзы.

Могут быть разработаны задачи на приготовление как растворов, использующихся

в быту, так и растворов, производимых в промышленных масштабах, на расчёт состава газовых смесей, твёрдых растворов, самыми яркими примерами которых являются металлические сплавы.

Учитывая, что химию начинают изучать в 8 классе, материал для задач может быть взят из курса естествознания.

3) Одним из распространённых народных методов лечения вирусных и бактериальных инфекций является полоскание горла солёной водой, в которую добавлена питьевая сода. Перечислите химические элементы, содержащиеся в таком растворе, если вам известны химические названия поваренной соли и питьевой соды.

4) Атомы каких элементов содержатся в водном растворе поваренной соли?

Задания ориентированы на знание тривиальной номенклатуры, умение записывать химические формулы по названию. Задачи можно дополнить расчётом массовых долей соды и соли либо расчётом необходимого количества компонентов для приготовления фиксированного объёма раствора (если известны массовые доли).

5) Фламандский аристократ Ян Баптист Ван Гельмонт в XVII в. провёл первое исследование механизма роста растений. Он взвесил землю, засыпал её в горшок и посадил в него дерево. В течение нескольких лет он поливал дерево, а затем снова взвесил дерево и землю и обнаружил, что вес дерева увеличился на 74 кг. Вес почвы при этом уменьшился примерно на 100 г. Эксперимент Ван Гельмонта не оставил ни у кого сомнения в том, что биомасса образуется не из компонентов почвы, а из других веществ. Назовите два вещества, усвоение которых обеспечило дереву набор основной части массы.

6) Большинство окружающих нас металлических изделий изготовлено не из чистых металлов, а из сплавов. Приведите примеры названий известных вам 5 металлов и 3 металлических сплавов.

7) Из перечисленного списка (плавление, горение, испарение, возгонка, гниение, кристаллизация, брожение и т.п.) выберите процессы, которые являются химическими (т. е. сопровождаются химическим превращением одних веществ в другие).

8) Имеется список газов: углекислый газ, кислород, азот, водород, аргон. Наличие какого из них в выдыхаемом воздухе устанавливают, когда дуют через трубочку в известковую воду? А какого из этих газов в выдыхаемом вами воздухе меньше всего?

Те же самые вопросы могут быть зашифрованы в виде различных ребусов, шарад, головоломок, кроссвордов и т.д., а могут быть выданы в виде тестов.

9) Одним из первых металлических сплавов, которые человек начал использовать

в глубокой древности, является:

А) сталь; Б) бронза; В) дюралюминий; Г) чугун; Д) победит.

10) Соединение углерода, играющее основную роль в его природном круговороте:

А) угарный газ; Б) сажа; В) нефть; Г) метан; Д) углекислый газ.

11) Мельчайшая частица вещества, являющаяся носителем его химических свойств, называется:

А) крупинка; Б) кристаллик; В) атом; Г) молекула; Д) ион.

Ответ поясните.

12) Самой чистой водой из перечисленных в списке является:

А) водопроводная; Б) родниковая; В) дождевая; Г) колодезная; Д) минеральная.

Ответ поясните.

13) Из перечисленных химических и физико-химических процессов выберите такой, для проведения которого не требуется высокая температура:

А) обжиг; Б) прокаливание; В) брожение; Г) спекание; Д) сплавление.

14) Укажите простое вещество, которое не является металлом: А) олово; Б) фосфор; В) ртуть; Г) магний; Д) медь.

15) Разбирая молекулу воды на части, мы точно не найдём внутри неё ни одной из следующих частиц:

А) атомы; Б) электроны; В) позитроны; Г) нейтроны; Д) протоны.

16) Среди перечисленных металлических материалов, используемых для изготовления призовых медалей, жетонов и монетных знаков, сплавом является:

А) золото; Б) серебро; В) бронза; Г) никель; Д) алюминий.

17) Какая из перечисленных операций не используется в химической лаборатории для разделения и очистки веществ?

А) перекристаллизация; Б) переохлаждение;

В) перегонка; Г) возгонка; Д) переосаждение.

18) В какой из перечисленных жидкостей лакмус не будет окрашиваться в красный цвет?

А) лимонный сок; Б) яблочный сок; В) морковный сок; Г) уксусная эссенция;

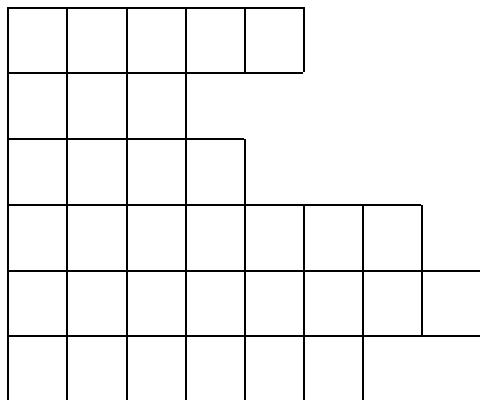
Д) хлебный квас.

19) Некоторым химическим элементам их первооткрыватели дали имена в честь названий своих государств (на родном или латинском языке). Все перечисленные

элементы названы в честь европейских стран, кроме:

А) полония; Б) германия; В) рутения; Г) палладия; Д) франция.

20) Заполните пустые клетки русскими названиями следующих элементов: Ag, Br, Fe, I, O, Sn.



В комплекты могут быть включены задания на знание правил техники безопасности работы с веществами, например:

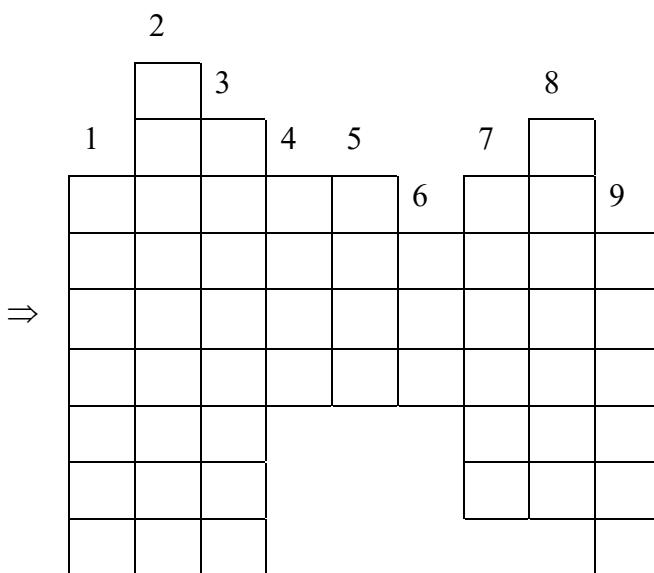
21) Начав движение с верхней левой клетки и передвигаясь по горизонтали (влево или вправо) или вертикали (вверх или вниз), пройдите все клетки таким образом, чтобы из букв, приведённых в клетках, получилось правило по мерам предосторожности при обращении с химическими реактивами.

Каждая клетка может использоваться только один раз.

X	И	Р	Е	А	К	П	Р	О	Б	О	У	С
И	М	Е	И	И	Т	Я	З	Ь	А	В	К	В
Ч	Е	С	К	В	Ы	Н	Е	Л	Т	Ь	Н	А

22) Решите кроссворд, заполняя его русскими названиями химических элементов. Ключевым словом является фамилия великого русского учёного, одного из создателей атомно-молекулярного учения.

- 1) C; 2) O; 3) Al; 4) N; 5) Zn; 6) I; 7) P; 8) H; 9) Pb.



Разгадайте ребусы, в которых зашифрованы названия химических элементов.



#### **5.4. Список литературы, интернет-ресурсов и других источников для использования при составлении заданий муниципального этапа**

- Чуранов С.С., Демьянович В.М. Химические олимпиады школьников. – М.: Знание, 1979.
- Белых З.Д. Проводим химическую олимпиаду. – Пермь: Книжный мир, 2001.
- Архангельская О.В., Жиров А.И., Еремин В.В., Лебедева О.К., Решетова М.Д., Теренин В.И., Тюльков И.А. Задачи всероссийской олимпиады школьников по химии/ Под ред. Акад. РАН, проф. В.В. Лунина. – М.: Экзамен, 2003.
- Лунин В., Тюльков И., Архангельская О. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып. 1. (Пять колец) / Под ред. акад. В. В. Лунина. — М.: Просвещение, 2010.
- Лунин В., Тюльков И., Архангельская О. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып. 2. (Пять колец) / Под ред. акад. В. В. Лунина. — М.: Просвещение, 2012.

6. Вступительные экзамены и олимпиады по химии: опыт Московского университета. Учеб. пособие / Н. Кузьменко, В. Теренин, О. Рыжова и др. — М.: Издательство Московского университета, 2011.
7. Свитанько И.В., Кисин В.В., Чуранов С.С. Стандартные алгоритмы решения нестандартных химических задач: Учеб. пособие для подготовки к олимпиадам школьников по химии. — М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова; М.: Высший химический колледж РАН; М.: Издательство физико-математической литературы (ФИЗМАТЛИТ), 2012.
8. Научно-методический журнал «Химия в школе».
9. Энциклопедия для детей. — Т. 17. Химия. — М: Аванта+, 2003.
10. Леенсон И. Как и почему происходят химические реакции. Элементы химической термодинамики и кинетики. —М.: ИД «Интеллект», 2010.
11. Хаусткрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2 т.: Пер. с англ.— М.: Мир, 2002.
12. Потапов В.М., Татаринчик С.Н. Органическая химия. — М.: Химия, 1989.
13. Органическая химия. В 2 т. / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. — М.: Дрофа, 2008.
14. Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В., Попков В.А. Начала химии для поступающих в вузы. — М.: Лаборатория знаний, 2016.
15. Ерёмин В. В. Теоретическая и математическая химия для школьников. — М.: МЦНМО, 2014.
16. Ерёмина Е. А., Рыжова О. Н. Химия: Справочник школьника: Учеб. пособие. — М.: Издательство Московского университета. 2014.
17. Лисицын А.З., Зейфман А.А. Очень нестандартные задачи по химии / Под ред. В.В. Ерёмина. М.: МЦНМО, 2015.
18. Дунаев С.Ф., Жмурко Г.П., Кабанова Е.Г., Казакова Е.Ф., Кузнецов В.Н., Филиппова С.Е., Яценко А.В. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. — М.: Книжный дом «Университет», 2016.
19. Теренин В.И., Саморукова О.Л., Архангельская О.В., Апяри В.В., Ильин М.А. Задачи экспериментального тура всероссийской олимпиады школьников по химии / Под ред. акад. РАН, проф. В. В. Лукина; Фонд Андрея Мельниченко. — М.: Альфа Принт, 2019.
20. МГУ — школе. Варианты экзаменационных и олимпиадных заданий по химии: 2019. — М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2019 (ежегодное издание, см. предыдущие годы).

## *Интернет-ресурсы*

1. Методический сайт всероссийской олимпиады школьников  
<http://vserosolimp.rudn.ru/mm/mpp/him.php>.
2. Раздел «Школьные олимпиады по химии» портала «ChemNet»  
<http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>.
3. Электронная библиотека учебных материалов по химии портала «ChemNet»  
<http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>.
4. Архив задач на портале «Олимпиады для школьников» <https://olimpiada.ru/activities>.
5. Сайт «Всероссийская олимпиада школьников в г. Москве» <http://vos.olimpiada.ru/>.

## **6. КОНТАКТЫ ОТВЕТСТВЕННЫХ ЛИЦ В ЦПМК**

С пожеланиями и рекомендациями по внесению исправлений в методические рекомендации, а также по вопросам, касающимся составления заданий, проведения и проверки олимпиады, обращайтесь по электронной почте [Olga.Arkh@gmail.com](mailto:Olga.Arkh@gmail.com) (Архангельская Ольга Валентиновна) и [Doljenko\\_VD@inorg.chem.msu.ru](mailto:Doljenko_VD@inorg.chem.msu.ru) (Долженко Владимир Дмитриевич).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### *Периодическая система элементов Д. И. Менделеева*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122																5 B 10.811	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305																6 C 12.011	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	**	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Fl [289]	115 UUp [288]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97				
**	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]				

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### *Электрохимический ряд напряжений металлов*

Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Y, Mg, Lu, Th, Be, U, Al, Ti, Mn, V, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, (H), Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Pd, Au

### *Растворимость солей, кислот и оснований воде*

Анион \ Катион	$\text{OH}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SiO}_3^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Анион													
Катион													
$\text{H}^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P
$\text{NH}_4^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P
$\text{K}^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$\text{Na}^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$\text{Ag}^+$	—	P	P	H	H	H	H	M	H	—	H	P	P
$\text{Ba}^{2+}$	P	P	M	P	P	P	H	H	H	H	H	H	P
$\text{Ca}^{2+}$	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
$\text{Mg}^{2+}$	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
$\text{Zn}^{2+}$	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	—	H	P
$\text{Cu}^{2+}$	H	P	P	P	P	—	H	H	P	—	—	H	P
$\text{Co}^{2+}$	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	—	H	P
$\text{Hg}^{2+}$	—	P	—	P	M	H	H	—	P	—	—	H	P
$\text{Pb}^{2+}$	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
$\text{Fe}^{2+}$	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
$\text{Fe}^{3+}$	H	P	P	P	P	—	—	—	P	—	—	H	P
$\text{Al}^{3+}$	H	P	P	P	P	P	—	—	P	—	—	H	P
$\text{Cr}^{3+}$	H	P	P	P	P	P	—	—	P	—	—	H	P
$\text{Sn}^{2+}$	H	P	H	P	P	M	H	—	P	—	—	H	P
$\text{Mn}^{2+}$	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

**P** – растворимо

**M** – малорастворимо ( $< 0,1 \text{ M}$ ) **H** – нерастворимо ( $< 10^{-4} \text{ M}$ ) – не существует или разлагается водой

## **ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

### ***Пример заявления участника на апелляцию и протокола жюри***

Председателю жюри школьного/муниципального этапа всероссийской олимпиады школьников по химии \_\_\_\_\_

*фамилия, имя, отчество*  
от ученика(цы) \_\_\_\_\_ класса \_\_\_\_\_

*полное название образовательной организации*

*фамилия, имя, отчество*

### **Заявление**

Прошу пересмотреть мою работу, выполненную в \_\_\_\_\_ туре, задача №\_\_\_\_\_, так как я не согласен(на) с выставленными мне баллами в связи с \_\_\_\_\_

---

---

---

---

---

---

---

---

---

*обоснование причины несогласия с выставленными баллами*

\_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.20\_\_\_\_

(дата)

\_\_\_\_\_  
(подпись)

**ПРОТОКОЛ № \_\_\_\_\_**  
**рассмотрения апелляции участника**  
**всероссийской олимпиады школьников по химии**

*фамилия, имя, отчество полностью*

Ученика(цы) \_\_\_\_\_ класса \_\_\_\_\_

*полное название образовательной организации*

Место проведения \_\_\_\_\_

*субъект Федерации, город*

Дата и время \_\_\_\_\_

Присутствуют члены жюри:

---

---

---

*фамилия, имя, отчество полностью*

Краткая запись разъяснений членов жюри (по сути апелляции)

---

---

---

---

Результат апелляции:

- 1) оценка, выставленная участнику олимпиады, оставлена без изменения;
- 2) оценка, выставленная участнику олимпиады, изменена на \_\_\_\_\_.

С результатом апелляции согласен (не согласен) \_\_\_\_\_

*подпись заявителя*

**Члены жюри**

<hr/> Ф.И.О <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<i>подпись</i> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
<hr/> Ф.И.О <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<i>подпись</i> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
<hr/> Ф.И.О <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<i>подпись</i> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
<hr/> Ф.И.О <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<i>подпись</i> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>