

**Ответы к заданиям муниципального этапа всероссийской олимпиады  
школьников по химии  
11 класс  
2019/20 учебный год**

**Задача 1**

Как вы относитесь утверждению: «При пропускании постоянного электрического тока вода разлагается на кислород и водород»? Приведите по два примера реакций электролиза в водных растворах, при которых не будет выделяться:

- а) водород;
- б) кислород;
- в) ни один из этих газов.

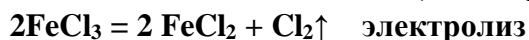
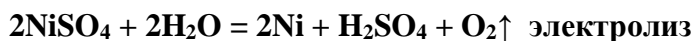
Электролизом растворов каких веществ можно получить водород и кислород в химической лаборатории? (Три примера веществ различных классов и реакции на электродах в их присутствии).

**(до 10 баллов)**

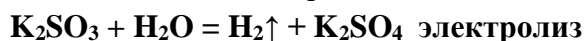
**Решение**

Вода слабый электролит, диссоциирует в очень слабой степени и, поэтому чистая вода не проводит электрический ток, и не может быть подвергнута электролизу. В растворах солей, щелочей и сильных кислот электропроводность обуславливают ионы, образовавшиеся при диссоциации этих веществ.

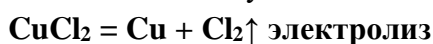
а) Выделения водорода не происходит, если на катоде происходит восстановление ионов металлов, а не молекул воды:



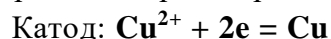
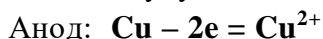
б) Кислород не выделяется, если на аноде происходит окисление аниона:



в) На электродах не будут выделяться ни водород, ни кислород, если на них восстанавливаются и окисляются ионы а не молекулы воды:



Газы не будут выделяться, если электролиз проводят с растворимым анодом:



Получить водород и кислород в лаборатории можно электролизом растворов веществ электролитов, при диссоциации которых образуются ионы не подвергающиеся окислительно-восстановительным реакциям в данных условиях. Щелочи – гидроксид калия; кислоты – серная кислота; соли – сульфат натрия.

**За объяснение невозможности электролиза чистой воды – 1 балл**

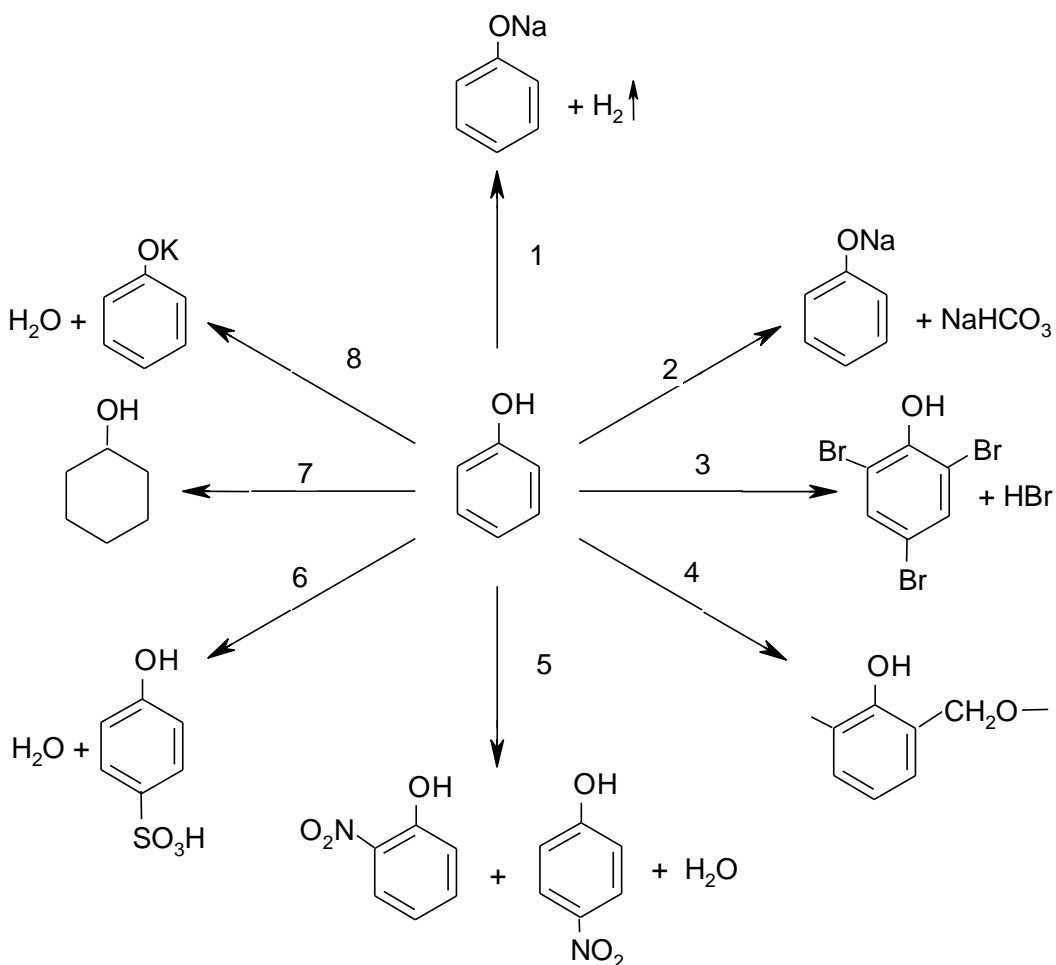
**За каждое уравнение реакции – до 6 баллов**

**За реакции на электродах в кислой, нейтральной и щелочной среде – до 3 баллов**

**Итого до 10 баллов**

## Задача 2

Какие вещества, в каких условиях нужно использовать для проведения реакций, показанных на схеме?



1. Напишите формулы реагентов и условия проведения реакций.
2. Какие из этих реакций являются обратимыми?  
(до 10 баллов)

### Решение

1. Na, сплавление
2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, раствор
3. Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, комнатная температура
4. H<sub>2</sub>CO, катализатор кислота или щелочь
5. HNO<sub>3</sub>, разбавленная 20%
6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрированная, нагревание, реакция обратима
7. H<sub>2</sub>, Ni, 200-300 °С, реакция обратима
8. KOH, раствор.

За каждый реагент и условия проведения реакции 1 балл

– до 8 баллов

За указание на обратимость

– до 2 баллов

Итого до 10 баллов

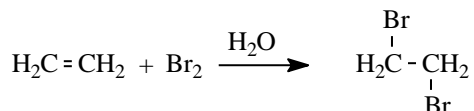
### Задача 3

Расположите в порядке увеличения скорости реакции с бромной водой следующие вещества: этилен, хлорэтилен, пропилен, бутен-1, транс-бутен-2 и цис-бутен-2. Подробно объясните, используя знания об электронных эффектах и устойчивости интермедиатов.

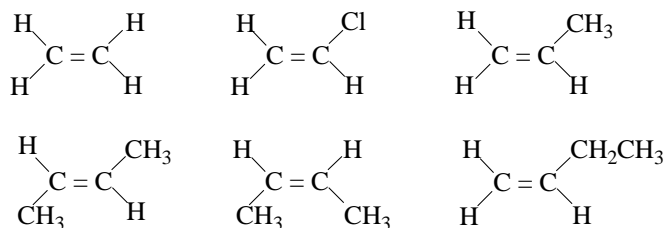
#### Решение

1. Очевидно, что общим у всех предложенных соединений является наличие двойной связи, следовательно, эти соединения относятся к алкенам. Реакционный центр - двойная углерод-углеродная связь.

2. Бром - типичный реагент на двойную связь, реакция присоединения может идти как по радикальному, так и электрофильному механизмам. Если проводить реакцию в полярном растворителе - воде, то реализуется электрофильный механизм - А<sub>Е</sub>.



3. Сравним реакционную способность, используя статический подход. В реакции А<sub>Е</sub> лимитирующей является стадия электрофильной атаки и образование карбокатиона. Очевидно, что чем выше электронная плотность на двойной связи, тем реакционноспособнее алкен. Напишем формулы всех алкенов и будем рассматривать их как производные этилена, имеющие различные заместители:



Заместители могут влиять на электронную плотность двойной связи, увеличивая или уменьшая ее. Этилен не имеет заместителей, поэтому его реакционную способность можно принять за единицу. Хлор обладает отрицательным индукционным эффектом и поэтому оттягивает электронную плотность с двойной связи, уменьшает реакционную способность двойной связи. Следовательно, хлорэтилен - самое мало реакционноспособное вещество.

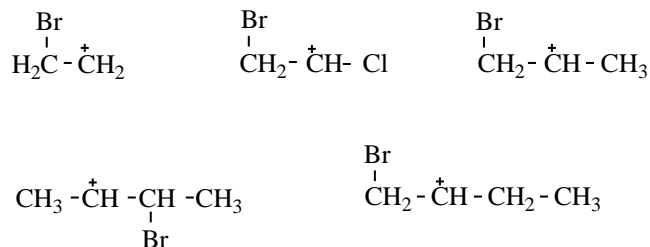
Все остальные вещества имеют вклильные заместители, обладающие положительным индукционным эффектом и поэтому имеют большую, чем этилен, реакционную способность. Положительный индукционный эффект этильной и двух метильных групп больше, чем метильной в пропилене, следовательно и реакционная способность бутена-2 и бутена-1 больше, чем у пропена.

В транс-бутене-2 действие индукционных эффектов двух метильных групп как бы компенсирует друг друга, двойная углерод-углеродная связь неполярна, дипольный момент равен нулю. В цис-бутене-2 двойная связь немного поляризована. В бутене-1 связь поляризована, следовательно на С<sub>1</sub> большой отрицательный заряд, а в целом это соединение самое реакционноспособное. На основании статического подхода можно расположить соединения в следующий ряд:

хлорэтилен < этилен < пропилен < транс-бутен-2 < цис-бутен-2 < бутен-1

—————→  
увеличение реакционной способности в А<sub>Е</sub>,

4. Применим динамический подход. Запишем образующиеся карбокатионы и проанализируем их устойчивость:

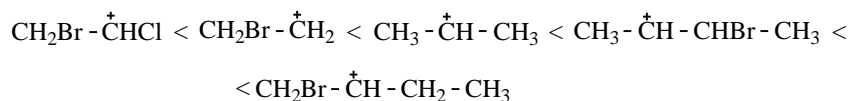


Известно, что устойчивость карбокатионов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный < аллильный < бензильный.

В нашем случае имеем два малоустойчивых первичных карбокатиона. Один из которых, за счет оттягивания электронной плотности хлором и увеличения положительного заряда на атоме углерода будет крайне неустойчивым.

Из бутена-1 и бутена-2 образуются более устойчивые вторичные карбокатионы, чем из пропилена, так как они в большей степени стабилизированы положительным индукционным эффектом этильных групп, а также за счет эффекта сверхсопряжения. Какой из этих карбокатионов более устойчив сказать трудно, но вероятно, более устойчивым будет карбокатион – из бутена-1, так как в нем атом брома находится у первичного углеродного атома, а эта связь прочнее.

Таким образом, можно расположить карбокатионы в порядке увеличения стабильности:



—————→  
увеличение стабильности карбокатионов

Чем стабильнее карбокатион, тем легче он образуется, следовательно, вещество, из которого он образуется более реакционноспособно.

Рассмотрение как с точки зрения статического, так и динамического подхода привело к одинаковому результату.

(до 10 баллов)

За схему реакции бромирования на любом примере	– 1 балл
За правильное расположение в ряду по 0,5 балла за вещество	– до 3 баллов
За использование понятия «индукционный эффект»	– до 2 баллов
За объяснение устойчивости карбокатионов	– до 4 баллов
<b>Итого до 10 баллов</b>	

#### Задача 4

Определите, могут ли существовать одновременно в водном растворе вещества:

- а) азотная кислота (конц.) и сероводород;
- б) пероксид водорода и иодоводород;
- в) бромат калия и бромоводород;
- г) дихромат калия, серная кислота и нитрат калия;
- д) перманганат калия и сульфат калия;
- е) серная кислота (конц.) и хлороводород;
- ж) иодид калия и хлор;
- з) анилин и бром.

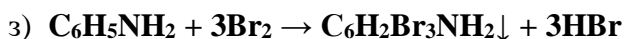
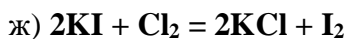
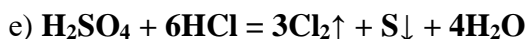
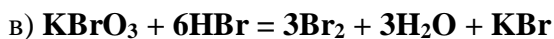
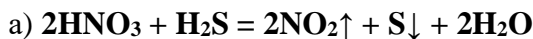
Объясните вашу точку зрения, подтвердив ее уравнениями реакций.

(до 10 баллов)

#### Решение

Вещества не могут одновременно существовать в растворе, если между ними происходит химическая реакция.

- а) азотная кислота (конц.) и сероводород - нет не могут
- б) пероксид водорода и иодоводород - нет не могут
- в) бромат калия и бромоводород - нет не могут
- г) дихромат калия, серная кислота и нитрат калия – да могут
- д) перманганат калия и сульфат калия да могут
- е) серная кислота (конц.) и хлороводород - нет не могут
- ж) иодид калия и хлор - нет не могут
- з) анилин и бром - нет не могут



За каждый правильный ответ «да» или «нет» по 0,5 балла

– до 4 баллов

За каждое уравнение реакции по 1 баллу

– до 6 баллов

Итого до 10 баллов

### Задача 5

В квантовой химии существует понятие «порядок связи», которое обобщает понятие «кратность связи». Эти два понятия совпадают, если соединение можно описать одной структурной формулой. Если же для соединения нельзя нарисовать структурную формулу, правильно отражающую распределение электронной плотности, то порядок связи – это среднее значение кратности связи по всем структурам (граничные структуры). Такие вещества вам известны, как из курса неорганической, так и органической химии. Например: азотная кислота, бензол.

В молекуле  $\text{BF}_3$  длина связи  $\text{B-F}$  составляет 0,130 нм. В ионе  $[\text{BF}_4]^-$ , где связи  $\text{B-F}$  имеют порядок связи 1, ее длина 0,140 нм.

1. Нарисуйте граничные структуры для азотной кислоты и бензола. Определите порядок связей  $\text{N-O}$  и  $\text{C-C}$  в этих соединениях.

2. Напишите электронные формулы атомов бора и фтора.

3. Объясните, почему связь  $\text{B-F}$  в молекуле  $\text{BF}_3$  короче, чем в ионе  $[\text{BF}_4]^-$ .

4. Нарисуйте возможные структурные формулы фторида бора.

5. Рассчитайте порядок связей  $\text{B-F}$  во фториде бора.

6. Определите пространственное строение и валентные углы в молекуле фторида бора.

(до 10 баллов)

### Решение

За граничные структуры азотной кислоты и бензола по 0,5 балла	– 1 балл
За определения порядка связей в них по 0,5 балла	– 1 балл
За электронные формулы бора и фтора по 0,5 балла	– 1 балл
За объяснение длины связи во фториде бора	– 1 балл
За граничные структуры фторида бора	– 2 балла
За определения порядка связей в фториде бора	– 1 балл
За пространственное строение фторида бора	– 1 балл
За определение валентных углов	– 2 балла
<b>Итого до 10 баллов</b>	