

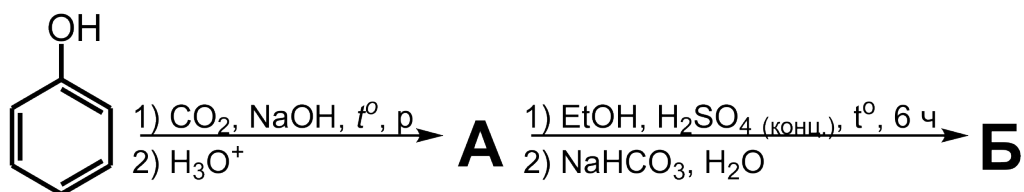
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
РЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ВОЛОГОДСКАЯ ОБЛАСТЬ

**КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ
ВЫПОЛНЕННЫХ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
для 11 классов муниципального этапа всероссийской олимпиады
школьников по химии
2025 - 2026 учебный год**

По теоретическому туру максимальная оценка результатов участника возрастной группы (11 классы) определяется арифметической суммой всех баллов, полученных за выполнение заданий и не должна превышать 100 баллов.

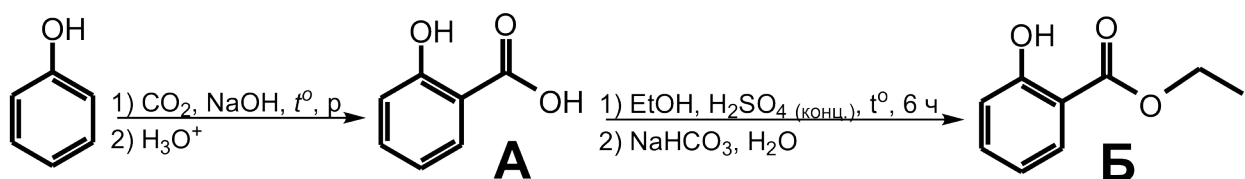
ЗАДАНИЕ 1 Решение

Карбоксилированием 10 г фенола по реакции Кольбе-Шмитта с использованием едкого натра и последующей обработкой промежуточного продукта реакции разбавленной серной кислотой было выделено белое кристаллическое вещество **А**. При длительном кипячении **А** с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты было получено вещество **Б** массой 7 г.



- 1) Напишите структурные формулы веществ **А** и **Б**.
- 2) Рассчитайте выход продукта **Б** (в процентах от теоретического).
- 3) Вещество **А** имеет известное тривиальное название. Приведите это название и укажите, от какого растения оно произошло.

1) Схема превращений выглядит следующим образом:



- 2) Рассчитаем количество фенола, вступившего в реакцию:

$$n(\text{PhOH}) = \frac{m(\text{PhOH})}{M(\text{PhOH})} = \frac{10}{94} = 0,106 \text{ (моль)}$$

Согласно схеме превращений из рассчитанного количества фенола должно получиться эфира **Б**: $n(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt}) = n(\text{Ph-OH}) = 0,106 \text{ моль}$.

Рассчитаем практически полученное количество эфира салициловой кислоты.

$$n_{\text{прак}}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})}{M(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})} = \frac{7}{166} = 0,042 \text{ (моль)}$$

Определим выход продукта химической реакции:

$$\eta(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt}) = \frac{m_{\text{прак}}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})}{m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})} = \frac{n_{\text{прак}}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})}{n(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOEt})} = \frac{0,042}{0,106} \approx 0,40 \Leftrightarrow 40\%$$

- 3) Вещество **А** – это салициловая кислота. Название произошло от лат. *salix* – ива; именно из этого растения салициловая кислота была выделена впервые.

Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
1)	• верно указаны структурные формулы веществ А и Б	• 6 баллов за верную структурную формулу А ; 6 баллов за верную структурную формулу Б
2)	• верно рассчитано значение выхода продукта Б .	• 6 баллов, за расчёт с арифметической ошибкой, не искажающей смысла – 4 балла
3)	• верно указано тривиальное название вещества А • указано название растения, от которого произошло тривиальное название	• 1 балл за тривиальное название • 1 балл за указание названия растения
В сумме:		• 20 баллов

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

ЗАДАНИЕ 2 Решение

*Индивидуальные вещества **А** и **В** при 5°C являются жидкостями. При взаимодействии **А** и **В** образуется вещество **С**, которое при нагревании (не выше 1000°C) разлагается с образованием только двух простых веществ.*

1) *Предложите формулы веществ **А** – **С** и двух простых веществ, на которые разлагается **С**.*

2) *Напишите уравнения протекающих реакций.*

1) Задание подразумевает множество правильных ответов. Среди наиболее очевидных можно выделить две комбинации.

В первом случае реагирующие жидкости – это ртуть и бром. Образующиеся в результате бромиды ртути при нагревании разлагаются на простые вещества.

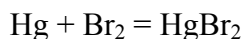
Вещество	А и В		С	Простые вещества	
Формула	Hg	Br ₂	HgBr ₂ (или Hg ₂ Br ₂)	Hg	Br ₂

Во втором случае реагирующие жидкости – это азидоводород и гидразин. Образующийся в результате азид гидразиния при нагревании разлагается на простые вещества – азот и водород.

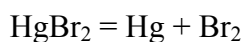
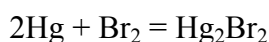
Вещество	А и В		С	Простые вещества	
Формула	HN_3	N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$ ($\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$)	H_2	N_2

Принимаются также другие варианты, подходящие под условия задачи.

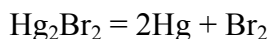
2) Приведённые в первом пункте варианты могут быть описаны следующими уравнениями:



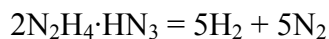
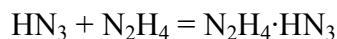
или



или



либо:



Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
1)	• верно определены вещества А, В и С	• по 3 балла за каждую формулу, в сумме не более 9 баллов
	• приведены формулы простых веществ, образующихся при разложении С	• 3 балла за каждое из двух веществ, в сумме не более 6 баллов
2)	• составлены два уравнения, описывающие процессы образования и разложения С	• по 2,5 балла за каждое уравнение, 5 баллов в сумме
В сумме:		• 20 баллов

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

ЗАДАНИЕ 3 Решение

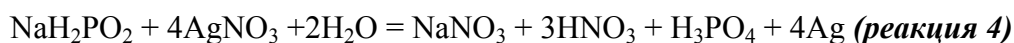
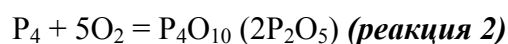
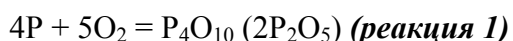
Элемент **X** образует несколько простых веществ, наиболее известными из которых являются **A** и **B**. Молярные массы **A** и **B** соотносятся как 1 : 4. Известно, что и **A** и **B** реагируют с избытком кислорода (**реакции 1,2**) при нормальных условиях, однако в случае **B** процесс идёт гораздо активнее. В результате реакции образуется крайне гигроскопичное вещество **C**. При нагревании **B** в водном растворе едкого натра (**реакция 3**) происходит выделение ядовитого газа **D**, который из-за образующихся примесей имеет свойство самовоспламеняться на воздухе. В растворе остаётся соль **E**, проявляющая восстановительные свойства. При нагревании водного раствора **E** с нитратом серебра происходит образование чёрного осадка (**реакция 4**), а при пропускании газа **D** в ток иодоводорода (при охлаждении) образуются бесцветные кристаллы гигроскопичного и неустойчивого вещества **F** (**реакция 5**). При действии на **F** избытка раствора пероксида водорода образуется кислота **G** (**реакция 6**).

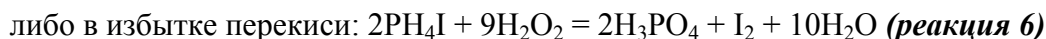
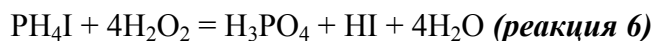
1) Определите элемент **X**, вещества **A – G**, если известно, что кислота **G** состоит из кислорода, водорода и **X**, и массовая доля **X** в ней составляет 31,6%. Напишите уравнения **реакций 1 – 6**.

2) **Y** – продукт нейтрализации водного раствора **G** (массовая доля **G** 10%) разбавленным раствором гидроксида натрия (молярная доля **Na** в **Y** составляет 25%) – выделили и прокалили до постоянной массы. В результате получили 1,33 г твёрдого остатка **Z**, представляющего собой сложное вещество, в котором массовая доля **X** 23,3%. Определите формулы веществ **Y** и **Z**, вычислите массу 10%-ого раствора **G**, необходимого для получения указанного количества твёрдого остатка **Z**.

1) Предположим, что молекулярная формула **A – X**. Тогда, поскольку $4M(A) = M(B)$, в молекуле **B** в 4 раза больше атомов **X**, чем в **A**. Таким образом, молекулярная формула **B – X₄**. Существование подобных аллотропных модификаций характерно для представителей 15 группы периодической системы.

Образование ядовитого газа **D** (способного к самовоспламенению за счёт примесей) при кипячении **B (X₄)** в растворе NaOH указывает на то, что **B** – это белый фосфор, а **D** – фосфин. Тогда мы можем записать уравнения:





Наше предположение можно подтвердить расчётом: найдём массовую долю фосфора в фосфорной кислоте:

$$\omega(\text{P}) = \frac{A_r(\text{P})}{M_r(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{31}{98} = 0,316 \Leftrightarrow 31,6\%$$

что совпадает с приведённой массовой долей **X** в кислоте **G**.

Таким образом, **X** $\equiv$ **P**, а вещества **A** – **G** имеют следующие формулы:

Вещество	A	B	C	D	E	F	G
Формула	P	P₄	P₂O₅ (P₄O₁₀)	PH₃	NaH₂PO₂	PH₄I	H₃PO₄

2) Взаимодействие разбавленных растворов гидроксида натрия и фосфорной кислоты может приводить к образованию кислой соли Na_2HPO_4 . Подтвердить наше предположение может сравнение мольной доли натрия в этой соли в соли **Y**.

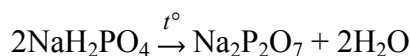
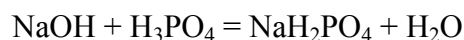
$$\chi(\text{Na}) = \frac{N(\text{Na})}{N(\text{Na}) + N(\text{H}) + N(\text{P}) + N(\text{O})} = \frac{2}{2 + 1 + 1 + 4} = \frac{2}{8} = 0,25 \Leftrightarrow 25\%$$

При разложении **Y** образуется вещество **Z**, в котором массовая доля **X** составляет 23,3%. Разложение гидрофосфата натрия приводит к образованию пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Проверим наше предположение вычислив массовую долю фосфора в пирофосфате натрия.

$$\omega(\text{P}) = \frac{2 \cdot A_r(\text{P})}{M_r(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{62}{266} = 0,233 \Leftrightarrow 23,3\%$$

Таким образом, **Y** – это NaH_2PO_4 , **Z** – это $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Для определения массы 10%-ого раствора фосфорной кислоты, необходимого для получения 1,33 г пирофосфата натрия, запишем уравнения реакций:



Очевидно, что $0,5n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$. Определим количество пирофосфата натрия:

$$n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)}{M(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{1,33}{266} = 0,005 \text{ (моль)}$$

Тогда количество и масса фосфорной кислоты соответственно:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,01 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \cdot 98 = 0,98 \text{ (г)}$$

Найдём массу 10%-ого раствора фосфорной кислоты:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 10\%}) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{0,98}{0,1} = 9,8 \text{ г}$$

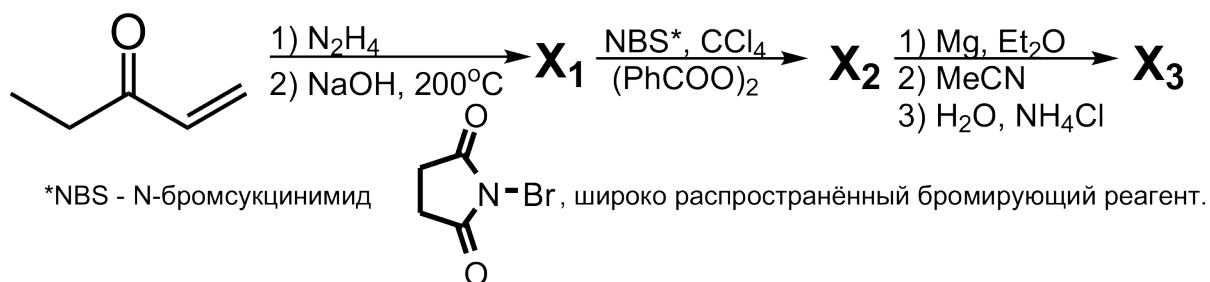
Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
1)	• определён элемент X • приведены формулы веществ A – G • написаны уравнения реакций 1 – 6	• 2 балла за правильно определённый элемент • по 1 баллу за каждое вещество, в сумме 7 баллов • по 0,5 баллов за уравнения реакций 1 и 2; по 1 баллу за уравнения реакций 3 – 6, в сумме 5 баллов
2)	• приведены формулы веществ Y и Z • рассчитана масса 10%-ого раствора фосфорной кислоты	• по 2 балла за каждое вещество, в сумме 4 балла • 1 балл за расчёт массы раствора кислоты, 1 за правильно определённую массу раствора кислоты, в сумме 2 балла
В сумме:		• 20 баллов

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

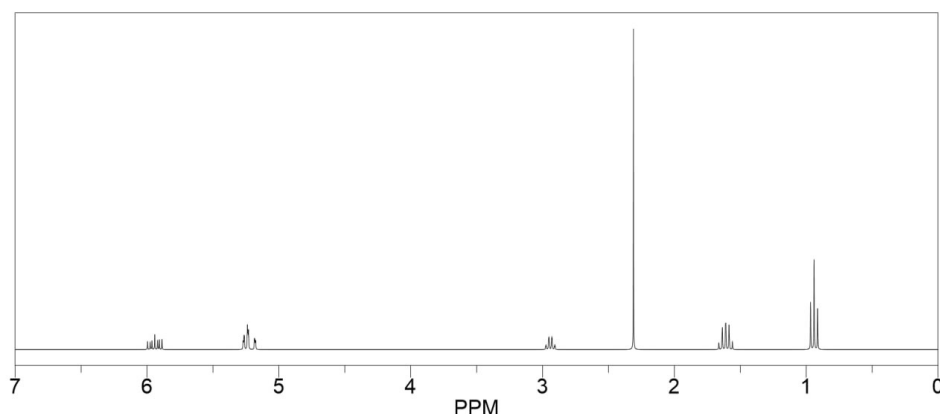
ЗАДАНИЕ 4 Решение

Дана цепочка химических превращений:



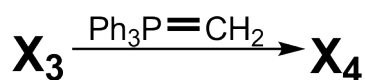
Известно, что вещество X_1 реагирует с N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила в CCl_4 (реакция Воля-Циглера). Реакция протекает по радикальному механизму с образованием продукта аллильного бромирования X_2 , который затем вступает в реакцию с металлическим магнием в среде абсолютированного этилового эфира с образованием реактива Гриньяра. При присоединении к реактиву Гриньяра ацетонитрила и последующем

кислотном гидролизе промежуточного соединения образуется вещество X_3 , имеющее молекулярную массу 112 г/моль.

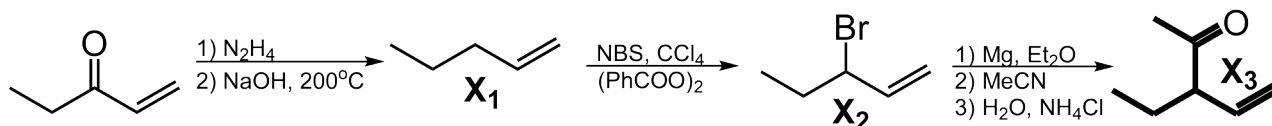


Спектр ПМР (1H -ЯМР) вещества X_3 (в $DMSO-d_6$).

- 1) Напишите структурные формулы продуктов $X_1 - X_3$.
- 2) Предложите структурную формулу продукта X_4 , образующегося при следующем превращении:



- 1) Схема превращений выглядит следующим образом:

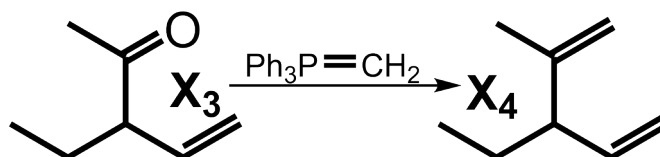


На первой стадии происходит восстановление карбонильной группы по Кижнеру-Вольфу с образованием пентена-1.

На второй стадии – реакция Воля-Циглера: аллильное бромирование (в α -положение от двойной связи) – продуктом реакции является 3-бромпентен-1.

На третьей стадии происходит присоединение реактива Гриньяра к ацетонитрилу с образованием иминиевой соли, которая затем подвергается гидролизу с образованием карбонильного соединения – 3-этилпент-4-ен-2-она.

- 2) Превращение имеет вид:



В результате присоединения ильда фосфора к кетону (реакция Виттига) образуется изолированный диен.

Критерии оценивания:

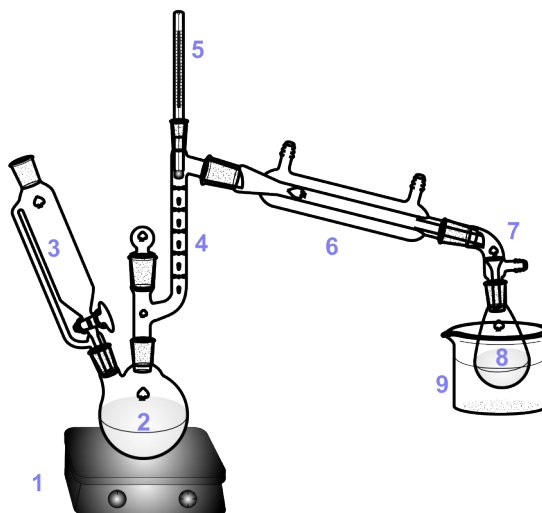
Пункт	Критерий оценивания	Балл
1)	• верно указаны структурные формулы веществ X_1 , X_2 и X_3 .	• по 5 баллов за каждую структурную формулу, в сумме не более 15 баллов.
2)	• верно указана структурная формула вещества X_4 .	• 5 баллов.
В сумме:		• 20 баллов

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

ЗАДАНИЕ 5 Решение

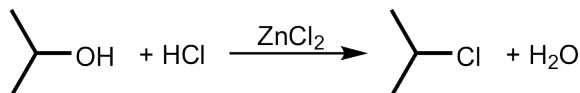
Юный химик Серёжа решил получить изопропилхлорид. Найдя методику в практикуме по органической химии, он собрал установку (см. рис. ниже), состоящую из плитки (1), двугорлой круглодонной колбы (2), снабжённой капельной воронкой (3) и насадкой Кляйзена, соединённой через дефлегматор (4), снабжённым термометром (5), с прямым холодильником Либиха (6) в который вставлен аллонж (7), соединяющий его с колбой-приёмником (8) помещённой в лёд (9).

Серёжа загрузил в колбу (2) 136 г безводного $ZnCl_2$ и 86,4 мл концентрированной HCl и включил нагрев. Залив в воронку (3) 38 мл изопропилового спирта, он медленно прикапывал его к реакционной смеси, отгоняя и собирая фракцию с температурой кипения до $70^\circ C$. Полученный дистиллят он промыл 2 раза равным объемом воды, затем 5%-м раствором $NaHCO_3$ до нейтральной реакции, затем снова водой. Выделив органическую фазу, он просушил её над безводным хлоридом кальция и перегнал. Сравнив показатель преломления и спектр ПМР с литературными данными Серёжа убедился в чистоте полученного продукта, выделив 14,4 г вещества ($d = 0.862$ г/мл).

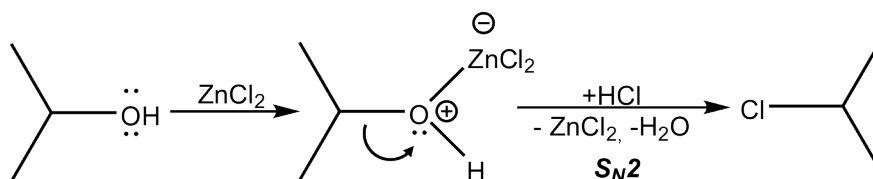


- 1) Напишите уравнение взаимодействия изопропанола с соляной кислотой. Какую роль в этой реакции играет безводный хлорид цинка?
- 2) Рассчитайте максимальный объём концентрированной соляной кислоты ($\omega = 36,44\%$, $d = 1,1810$ г/мл), который может прореагировать по приведённому уравнению с количеством изопропилового спирта ($d = 0,7895$ г/мл), которое Серёжа взял для синтеза. Определите выход продукта реакции (в % от теоретического). Зачем колбу-приёмник помещают в баню со льдом?

- 1) Взаимодействию изопропанола с соляной кислотой соответствует схема:



Синтез проводят с использованием реактива Лукаса – безводного хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте. Хлорид цинка выступает в качестве кислоты Льюиса, действуя как электрофильный катализатор:



- 2) Определим массу изопропилового спирта:

$$m(i\text{-PrOH}) = d(i\text{-PrOH}) \cdot V(i\text{-PrOH}) = 0,7895 \cdot 38 = 30 \text{ (г)}$$

$$n(i\text{-PrOH}) = \frac{m(i\text{-PrOH})}{M(i\text{-PrOH})} = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ (моль)}$$

По уравнению на 1 эквивалент изопропанола приходится 1 эквивалент HCl, тогда:

$$n(\text{HCl}) = n(i\text{-PrOH}) = 0,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,5 \cdot 36,5 = 18,25 \text{ (г)}$$

$$m(\text{HCl } 36,44\%) = \frac{m(\text{HCl})}{\omega(\text{HCl})} = \frac{18,25}{0,3644} = 50,08 \text{ г}$$

Тогда объём концентрированного раствора соляной кислоты, который может вступить в реакцию с изопропанолом:

$$V(\text{HCl } 36,44\%) = \frac{m(\text{HCl})}{d(\text{HCl})} = \frac{50,08}{1,1810} = 42,40 \text{ мл}$$

Очевидно, что для получения изопропилхлорида кислоту берут в избытке.

Определим выход продукта реакции (по изопропанолу). В теории количество изопропилхлорида, который образуется в результате реакции равно количеству спирта:

$$n(i\text{-PrCl}) = n(i\text{-PrOH}) = 0,5 \text{ моль}$$

На практике было получено:

$$n_{\text{практ.}}(i\text{-PrCl}) = \frac{m(i\text{-PrCl})}{M(i\text{-PrCl})} = \frac{14,4}{78,5} = 0,183 \text{ (моль)}$$

$$\eta(i\text{-PrCl}) = \frac{m_{\text{практ.}}(i\text{-PrCl})}{m(i\text{-PrCl})} = \frac{n_{\text{практ.}}(i\text{-PrCl})}{n(i\text{-PrCl})} = \frac{0,183}{0,5} \approx 0,366 \Leftrightarrow 36,6\%$$

Полученный изопропилхлорид представляет собой легкокипящую ($t_b = 35,74^\circ\text{C}$), легколетучую жидкость. Для минимизации потерь, связанных с переходом вещества в газовую фазу, колбу-приёмник необходимо интенсивно охлаждать.

Критерии оценивания:

Пункт	Критерий оценивания	Балл
1)	- верно записано уравнение взаимодействия изопропанола с реактивом Лукаса - указана роль (с кратким обоснованием) хлорида цинка как катализатора нуклеофильного замещения	5 баллов за уравнение 3 балла за пояснение роли хлорида цинка
2)	- рассчитан максимальный объём соляной кислоты, способный вступить в реакцию с изопропанолом - рассчитан выход продукта реакции - указано, что приёмник помещают в лёд для минимизации потерь из-за летучести продукта	4 баллов за верный расчёт объёма соляной кислоты 6 баллов за правильный расчёт выхода продукта реакции 2 балла за пояснение необходимости охлаждения колбы-приёмника

В сумме:

• 20 баллов

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