

Критерии и методика оценивания выполненных олимпиадных заданий

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
ПРЕДМЕТНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ**

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕННЫХ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

**возрастной группы (11 класс) муниципального этапа
всероссийской олимпиады школьников по химии
2025/2026 учебный год**

Максимальная оценка результатов участника возрастной группы (11 класс) определяется арифметической суммой всех баллов, полученных за выполнение заданий и не должна превышать **(50) баллов**.

Задание 11-1

Катионы и анионы, электронная структура которых описывается одной и той же формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ могут образовывать несколько средних солей.

1. Напишите формулы этих катионов и анионов.
2. Какую окраску будет иметь лакмус в растворах солей, образованных этими ионами?
3. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

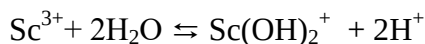
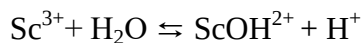
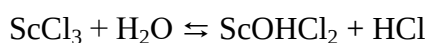
Решение задания 11-1

Катионы с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+}

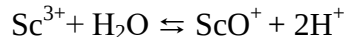
Анионы с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ Cl^- , S^{2-} .

Соли, растворы которых имеют реакцию среды:

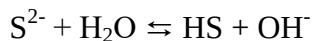
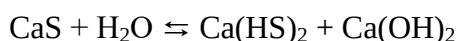
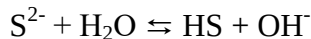
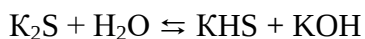
нейтральную (лакмус - фиолетовый) KCl , $CaCl_2$, Sc_2S_3 (из-за нерастворимости);
кислую (лакмус - красный) $ScCl_3$.



или



Щелочную (лакмус - синий) - K_2S , CaS



За формулы катионов и анионов по 0,5 балла - 2,5 балла

За уравнения реакций по 1,5 балла - 6,0 баллов

За окраску лакмуса по 0,5 балла - 1,5 балла

итого: 10 баллов

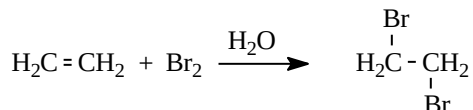
Задание 11-2

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.

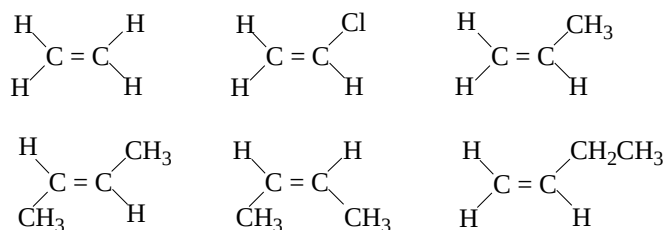
Решение задания 11-2

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 - A_E .



3. Сравним реакционную способность, используя статический подход. В реакции A_E 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.

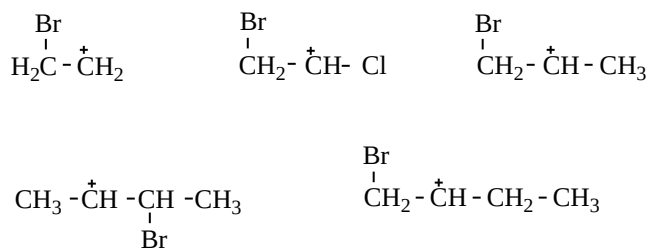
Все остальные вещества имеют алкильные заместители, обладающие положительным индукционным эффектом и поэтому имеют большую, чем этилен, реакционную способность. Положительный индукционный эффект этильной и двух метильных групп больше, чем метильной в пропилене, следовательно и реакционная способность 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 C_1 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

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
 увеличение реакционной способности в A_E ,

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

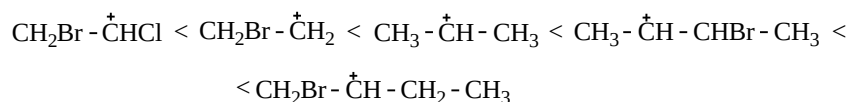


Известно, что устойчивость карбокатионов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный < аллильный < бензильный.

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 пропилене, 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 | – 3 балла |
| За использование понятия «индукционный эффект» | – 2 балла |
| За объяснение устойчивости карбокатионов | – 4 балла |

итого 10 баллов

Задание 11-3

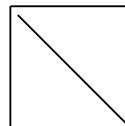
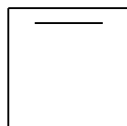
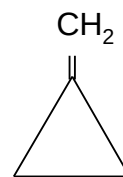
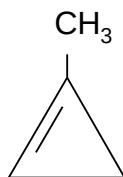
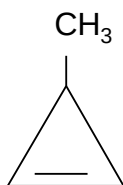
Легкокипящий углеводород **А** массой 0,36 г при сжигании образует углекислый газ массой 1,173 г. При окислении этого углеводорода перманганатом калия в кислой среде образуется только уксусная кислота. При гидрировании вещества **А** в присутствии катализатора Линдлара, поглощается эквимолярное количество водорода и образуется соединение **Б**. Восстановление углеводорода **А** натрием в жидком аммиаке приводит к соединению **В**, являющемуся геометрическим изомером вещества **Б**. Какое строение имеют соединения **А**, **Б**, **В**, если при гидрировании двух последних тепловой эффект реакции составляет соответственно 119,6 кДж/моль и 115,4 кДж/моль. Напишите формулы всех структурных изомеров соединения **А** и схемы реакций, о которых идет речь в условии задачи.

Решение задания 11-3

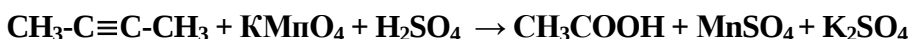
Для определения простейшей формулы соединения **А** (C_xH_y) рассчитаем массы углерода и водорода, содержащиеся в веществе **А** массой 0,36 г. Масса водорода равна 0,04 г.

$$x : y = (0,32:12) : (0,04:1) = 0,027:0,04 = 1:1,5 = 2:3.$$

Устойчивое органическое соединение не может иметь формулу C_2H_3 . Формулу C_4H_6 имеют следующие изомерные соединения:

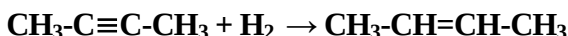


Из всех этих изомеров только бутин-2 при окислении перманганатом калия в кислой среде образует уксусную кислоту в качестве единственного продукта реакции:



Таким образом, углеводород **A** - бутин-2 (диметилацетилен).

При гидрировании вещества **A** в присутствии катализатора Линдлара образуется один из геометрических изомеров бутена-2, а именно *цис*-изомер этого алкена:



Молекула *цис*-бутена-2 более напряжена и имеет большую внутреннюю энергию в сравнении с молекулой *транс*-бутена-2. Поэтому при гидрировании этих изомеров, которое приводит к одному и тому же продукту (н-бутану), превращение *цис*-изомера имеет больший тепловой эффект.

Отсюда вещество **Б**, образующееся при гидрировании алкина **A** в присутствии катализатора Линдлара — *цис*-бутен-2, а **В** — *транс*-бутен-2, получающийся при восстановлении бутина-2 натрием в жидком аммиаке.

За определение молекулярной формулы - 1,5 балла

За каждую структурную формулу по 0,5 балла - 4,5 балла

За схемы реакций окисления и гидрирования по 1 баллу - 2 балла

За формулы **A** и **Б** по 1 баллу - 2 балла

итого 10 баллов

Задание 11-4

По правой части с коэффициентами восстановите формулы веществ и коэффициенты в левой части уравнений реакций:

1. ... + ... + ... = $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{CO}_2$
2. ... + ... = $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
3. ... + ... + ... = $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{S} + 4\text{NaOH}$
4. ... + ... = $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
5. ... + ... = $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
6. ... + ... = $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{HF}$
7. ... + ... = $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$
8. ... + ... = $2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{K}_2\text{S}$
9. ... + ... = $2\text{CrCl}_3 + 12\text{CO}$
10. ... + ... = $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Решение задания 11-4

1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{CO}_2$
2. $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HBr} = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{S} + 4\text{NaOH}$
4. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
5. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{KOH} = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
6. $3\text{CrF}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4 + 12\text{HF}$
7. $2\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$
8. $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 12\text{KOH}(\text{конц.}) = 2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{K}_2\text{S}$
9. $2\text{Cr}(\text{CO})_6 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3 + 12\text{CO}$
10. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

За каждое уравнение 1 балл, если вещества восстановлены правильно, а коэффициенты не расставлены – 0,5 баллов

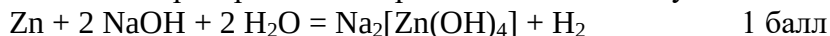
итого 10 баллов

Задание 11-5

При растворении 100 г сплава двух металлов в избытке водной щелочи максимально может выделиться 87 л (н.у.) водорода. При растворении остатка в избытке соляной кислоты образуется зеленый раствор и выделяется еще 11,48 л H_2 . Определите состав сплава, ответ подтвердите расчетом. Как называется остаток, полученный при растворении сплава в щелочи, и для чего он используется в химической промышленности?

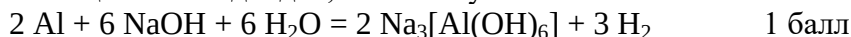
Решение задания 11-5

Один из металлов в сплаве – амфотерный (растворяется в щелочи) – возможно, алюминий или цинк. Проверим цинк – рассчитаем его массу по количеству выделившегося водорода:



$$m(\text{Zn}) = (87/22,4) \times 65,4 = 254 \text{ г} \quad 1 \text{ балл}$$

Итак цинк не подходит, поскольку его масса больше массы сплава. Проверим алюминий:



$$m(\text{Al}) = (87/22,4) \times 2 / 3 \times 27,0 = 69,9 \text{ г} \quad 1 \text{ балл}$$

Масса второго металла соответственно: $100 - 69,9 = 30,1 \text{ г}$. 1 балл

Попробуем теперь определить молярную массу второго металла Me из уравнения его реакции с соляной кислотой:



$$M(\text{Me}) = (30,1 \times 2) / (x \times 11,48/22,4) = 117,4/x \quad 2 \text{ балла}$$

Для двухвалентного металла ($x = 2$) имеются решения Co и Ni – у них близкие молекулярные массы. Однако именно соли никеля имеют зеленый цвет в водном растворе (при ответе кобальт). 1 балл

Образующийся после растворения в щелочи пористый Ni называют никелем Ренея и используют в качестве катализатора гидрирования. 2 балла

итого 10 баллов

Всего за всю работу 50 баллов