ХИМИЯ
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

Критерии оценивания заданий муниципального этапа 2026-2027 учебный год 11 класс

Задача 1 (*10 баллов*)

Для вычисления коэффициента поглощения необходимо преобразовать данную в условии формулу:

$$\varepsilon = \frac{A}{I \times c}$$

При подстановке в формулу необязательно переводить толщину раствора в метры.

$$\varepsilon = \frac{2{,}943 \times 10^{-3}}{10\ \text{мм} \times 0{,}1\ \text{М}} = 2{,}943 \times 10^{-3}\ \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{мм}} = 2{,}943\ \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{м}}$$

Из той же формулы нужно выразить концентрацию ионов марганца

$$c = \frac{A}{I \times \varepsilon} = \frac{3{,}354 \times 10^{-3}}{10\ \text{мм} \times 2{,}943 \times 10^{-3}\ \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мм}^{-1}} = 0{,}1140\ \text{М}$$

В растворе единственная растворённая соль – сульфат марганца, значит концентрация ионов сульфата будет равна концентрации ионов марганца. Константу равновесия необходимо записать в виде

$$k = [Mn^{2+}][F^{-}]^2 = (0{,}1140) \times (2 \times 0{,}1140)^2 = 5{,}926 \times 10^{-3}$$

Разбалловка:

1. Верный коэффициент поглощения 2 балла (если не указаны единицы измерения, то 1 балл).
2. Нахождение верной концентрации фторида марганца 3 балла.
3. Нахождение константы растворимости фторида марганца 5 баллов.

Задача 2 (*10 баллов*)

Из массовой доли, данной в условии, можно найти молярную массу **A**: 48n г/моль (n — количество атомов кислорода в молекуле). n=1 не дотягивает до фурана, n=2 дает 96 г/моль. После вычета фуранового фрагмента (C_4H_3O) остается фрагмент молекулы массой 29 г/моль, содержащий один кислород — альдегидная группа. Таким образом, **A — фуранкарбальдегид** (пока неясно, 2- или 3-).

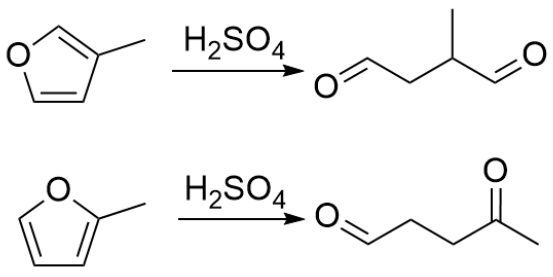
Превращение **A** в **B+C** — реакция Канниццаро, образующая фуранкарбоксилат натрия и фурфуриловый спирт. Понять, что **C** — именно **фурфуриловый спирт**, можно из реакции восстановления на хромите меди. Тогда **B** — **фуранкарбоксилат натрия**.

Реакция превращения **C** в **D** — реакция Аппеля, **D** — **фурфурилхлорид**.

Из увеличения массы больше, чем вдвое при образовании **E** можно понять, что молекула будет содержать два фурановых фрагмента. Реакции сдваивания по атому серы широко известны, поэтому можно предположить, что сдваивание произошло именно по сере, при этом альдегидная группа восстановилась. Вариант с наличием гидроксила и дисульфидной группы на одном атоме можно отмести, потому что такие гемимеркаптали легко гидролизуются и практически не могут быть выделены. Тогда **E** — **дифурфурилдисульфид**.

Зная **E**, легко догадаться до структуры **X** — **фурфурилмеркаптана**, получаемого восстановлением натрием.

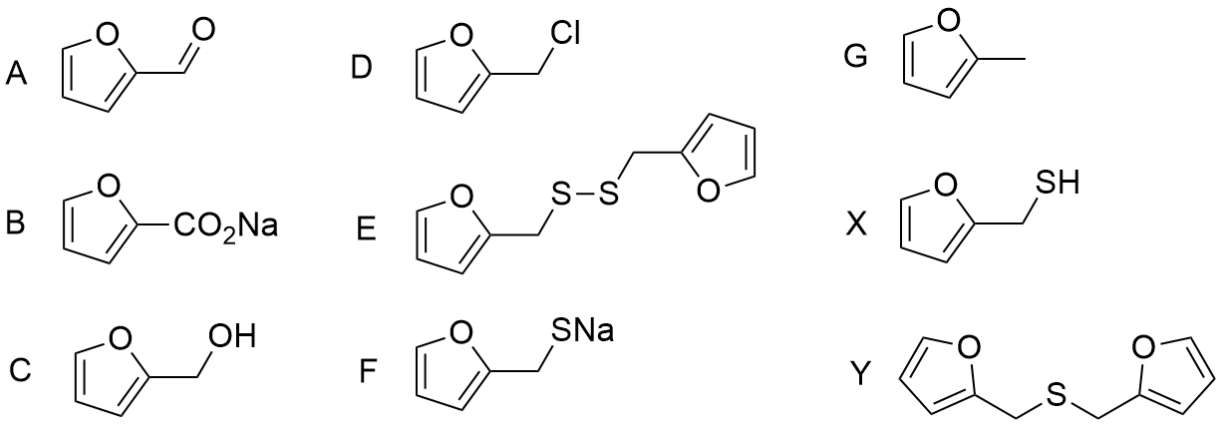
Восстановление на никеле Ренея в первую очередь восстанавливает все серосодержащие группы. **G** — метилфуран, точно структуру которого можно определить по продукту раскрытия цикла:



2- и 3-метилфураны образуют разные продукты раскрытия цикла. Таким образом, все фураны в задаче были 2-замещенными.

F — **натриевая соль X**, а **Y** — продукт реакции нуклеофильного замещения — **дифурфурилсульфид.**

Образование **F** из **X** нужно, поскольку меркаптил-анионы — более сильные нуклеофилы, чем меркаптаны и реакция с **F** проходит легче, чем с **X**.



Разбалловка:

1. Структуры **A—G**, **X**, **Y** — по **1 баллу** каждая (**9 баллов**).

В случае неправильного определения положения замещения фуранового цикла (3- вместо 2-) структура **G** не засчитывается, а структуры **A—F, X, Y** засчитываются по **0.75 баллов** каждая.

В случае, если вместо натриевой соли **B** указана кислота, она оценивается в **0.5 балла.**

2. Ответ на вопрос (в любой формулировке, указывающей на лучшее протекание реакции с анионом, чем с меркаптаном) — **1 балл**.

Итого 10 баллов.

Задача 3 (*10 баллов*)

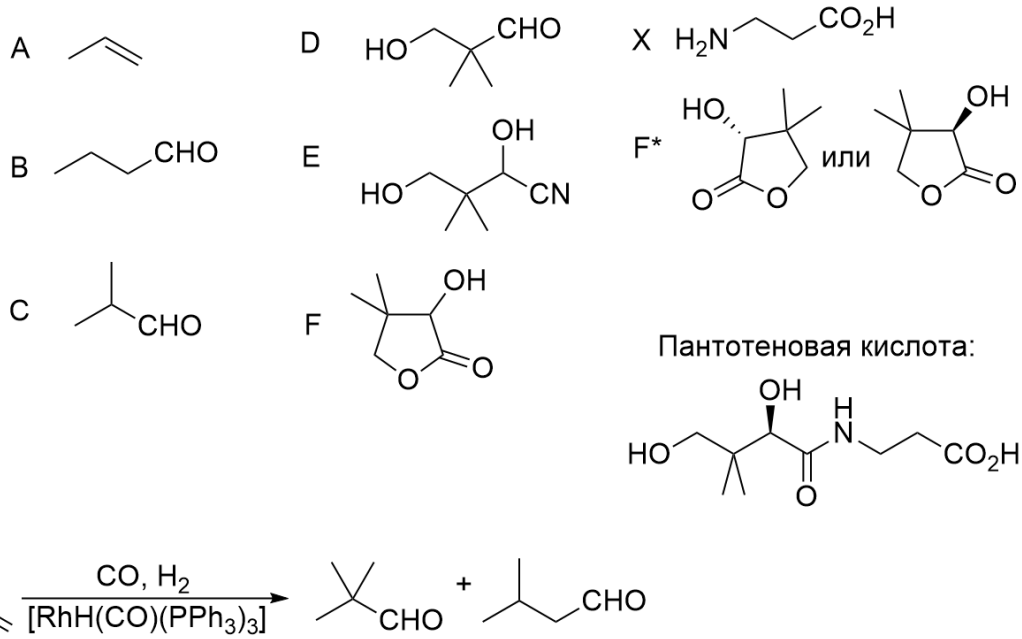
Алкены вступают с CO и H_2 в реакцию гидроформилирования, образуя альдегиды. Предположим, что в состав альдегида входит один атом O, тогда M = 16/0.2222 = 72 г/моль — соответствует соединению состава C_4H_8O. Таких альдегидов всего два: масляный и изомасляный, из них только изомасляный разветвлен, он и является соединением **C**. (Из структуры **B** и **C** очевидно, что **A** — пропен)

Дальше **C** конденсируется с формальдегидом, образующийся альдегид вступает в реакцию с HCN, образуя циангидрин **E**. Превращение **E** в **F** интересно тем, что гидролиз нитрильной группы предшествует циклизации в лактон (циклический эфир) **F**.

Реакция превращения акрилонитрила в β-аланин **X** — присоединение по Михаэлю (к тому же, структуру **X** можно найти, исходя из структуры пантотеновой кислоты).

Конфигурация хирального атома при переходе из **F*** в пантотеновую кислоту не меняется (для удобства приведено два возможных представления структуры **F***).

Изобутилен при гидроформилировании образует, аналогично пропену, два альдегида (при присоединении CO по двум разным атомам двойной связи): пиваловый и изовалериановый.



Критерии:

1. Структуры **A**—**F**, **X** — **1 балл** за каждую (**7 баллов**, стереохимия не учитывается).
2. Стереохимия **F*** и пантотеновой кислоты — **0.5 балла** за каждую (Если F* был определен неверно, но верно приведена структура ***R***-изомера, такая структура оценивается полным баллом) (**1 балл**).
3. Структуры продуктов гидроформилирования изобутилена — **1 балл** за каждый (**2 балла**).

Итого 10 баллов

Задача 4 (*10 баллов*)

По описанию можно легко понять, что газы **Z** и **Y** соответственно кислород и хлор. Тогда $M_{x*}=\frac{35.5*n}{0,6396}$ (при n=2) = 111 г/моль. Что соответствует хлориду кальция. Давайте проанализируем состав **G** он состоит из **A**, кислорода и кальция скорее всего это какая то соль кальция или смешанный оксид $M_{G*}=\frac{40*n}{0,1754}$, при n>1 ничего логичного не существует, при n=1 M_{G*}=228 г/моль вычитая кальций и три атома кислорода получаем M_{A*}=140 г/моль следовательно **A** – Ce (церий), тогда легко догадаться что **F** какой-то оксид, и по всей видимости Ce^{+4}. Элемент **B** найдем через оксид I $M_I=\frac{8*n}{0,1428}$ (при n=3) = 168 г/моль что соответствует Nd_2O_3 а растворяясь в серной кислоте неодим дает $Nd_2(SO_4)_3$. Уже можно было

догадаться что **C** лантаноид и понять что это европий, но в задаче есть расчет давайте проверим. С хлором скорее всего образуется три хлорид, и потом с металлом он очевидно восстанавливается проверим дихлорид, $\omega_Y=1-\omega_C$, $M_M=\frac{35.5*2}{1-0.6816}$=223 г/моль значит мы предположили правильно.

A – Ce; **B** – Nd; **C** – Eu; **D** – $CaCl_2$; **E** – CaO; **F** – CeO_2; **G** – $CaCeO_3$; **H** – $Nd_2(SO_4)_3$; **I** – Nd_2O_3; **J** – Eu_2O_3; **K** – EuO; **L** – $EuCl_3$; **M** – $EuCl_2$; **X** – Ca; **Y** – Cl_2; **Z** – O_2;

A, B, C, X, Y, Z – 0.25 балла за каждый

D, E, F, G, H, I, J, K, L, M – 0,5 балла за каждый

Реакция 1. $Ca + Cl_2 = CaCl_2$

Реакция 2. $2Ca + O_2 = 2CaO$

Реакция 3. $Ce + O_2 = CeO_2$

Реакция 4. $CaO + CeO_2 = CaCeO_3$

Реакция 5. $2Nd + 3H_2SO_4 = Nd_2(SO_4)_3 + 3H_2$

Реакция 6. $4Nd + 3O_2 = 2Nd_2O_3$

Реакция 7. $Eu_2O_3 + Eu = 3EuO$

Реакция 8. $2EuCl_3 + Eu = 3EuCl_2$

Реакции (1, 2, 5, 6, 7, 8) по 0,25 баллов.

Реакции (3, 4) по 0,5 балла.

3. Подойдет любое адекватное название (Лантаниды, лантаноиды, редкоземельные элементы) – 1 балл.

Задача 5 (*10 баллов*)

1. По закону Гесса для энергии Гиббса уравнение комплексообразования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можно получить, сложив все промежуточные реакции, причём энергия Гиббса конечной реакции будет также равняться сумме энергий Гиббса промежуточных стадий.

Далее по формуле, данной в условии можно найти константу комплексообразования

$$\Delta G_{\text{кон}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = -23{,}4\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 20{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 16{,}6\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 12{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} = -72{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$$ (+1 балл)

$$k = e^{\frac{-\Delta G_{\text{кон}}}{RT}} = e^{\frac{-(-72000\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = 4{,}2\times 10^{12}$$ (+2 балла)

2. По той же формуле вычислим константу устойчивости комплекса меди с ЭДТА

$$k = e^{\frac{-\Delta G_{\text{кон}}}{RT}} = e^{\frac{-(-76300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = 2{,}4\times 10^{13}$$ (+2 балла)

Так как концентрация Cu^{2+} в растворе не дана, логичным будет вычесть суммарное уравнение комплексообразования с аммиаком из уравнения комплексообразования с ЭДТА (или наоборот, на ответ это не влияет).

Получаем уравнение

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [CuY]^{2-} + 4NH_3$$ (+1 балл)

Для которого ΔG равно

$$\Delta G^* = \Delta G_{[CuY]^{2-}} - \Delta G_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = -76300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} + 72000\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -4300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

(+1 балл)

Откуда можно выразить константу равновесия. И так как концентрации аммиака и ЭДТА равны 1М, эта константа и будет показывать соотношение концентраций комплексов:

$$k = e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} = e^{\frac{-(-4300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = \frac{[CuY]^{2-}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \times \frac{[NH_3]^4}{[Y]^{4-}} = \frac{[CuY]^{2-}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 5{,}67$$ (+3 балла)