



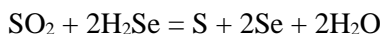
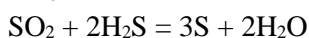
Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 11 класса с критериями

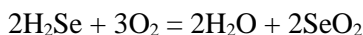
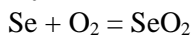
Задача 11.1

Пункт 1. Реакция «дым без огня», при которой из газообразных веществ образуется твердое – образование хлорида аммония из аммиака и хлороводорода. **ABC** – NH_4Cl , **AB** – NH_3 , **BC** – HCl (по условию газ **AB** легче газа **BC**). Желтое твердое вещество **D** – сера, вещество **BE** – вода. Тогда **DE** – SO_2 , **BD** – H_2S .

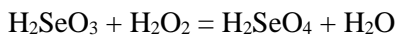
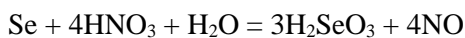
Определим **BG**: это водородное соединение, так как под буквой **B** зашифрован водород, при этом его плотность по водороду 40.5. $M(\text{BG}) = 81$ г/моль, под такую молярную массу подходит H_2Se . **BG** – H_2Se , **G** – Se.



Пункт 2. Определим вещество **1**: $M(1) = M(\text{BG}) + 30 = 111$ г/моль, это SeO_2 .



Пункт 3. Кислота **2**, очевидно, H_2SeO_3 . При взаимодействии с перекисью водорода образуется кислота **3** – H_2SeO_4 . Соль **4** – селенат золота (III), при растворении золота в сильных окислителях образуется соли трехвалентного золота.



Критерии

Определены вещества **AB, BC, ABC, BD, BE, D, DE, G, GB**

1 × 9 = 9 баллов

Если состав вещества **GB** не подтвержден расчетом, то за него 0 баллов

Определены вещества **1 – 4**

2 × 4 = 8 баллов

Написаны уравнения 9 реакций

1 × 9 = 9 баллов

Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов

Сумма: **26 баллов**

Задача 11.2

Пункт 1. I — ионная сила имеет размерность [моль/л], т.к. вычисляется из молярной концентрации соответствующих ионов. Если ионная сила электролита равна 0, то $\log S = \beta$. Таким образом, β — логарифм растворимости осаждаемого вещества в чистом растворителе, логарифм — безразмерная величина, в отличие от параметра S_0 , который обозначает саму растворимость вещества в чистом растворителе и имеет размерность, аналогичную величине S , [г/мл]. Справа в рассматриваемом выражении должна стоять безразмерная величина, т.к. параметр β безразмерен, то и произведение $K_s I$ должно быть безразмерной величиной. Следовательно, размерность K_s — [л/моль].

Пункт 2. Молярная концентрация не зависит от объёма раствора. Рассчитаем растворимость uCl в чистом растворителе S_0 , как было определено выше: $\log S_0 = \beta$, таким образом $S_0 = 10^\beta$, что равно: $S_0 = 0.565$ г/мл. Для расчёта молярной концентрации воспользуемся следующей формулой: $C_M(\text{uCl}) = \rho / M_{\text{uCl}}$, где M_{uCl} — молярная масса хлоруридина ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_5$), которая равна 276.5 г/моль. Таким образом, $C_M(\text{uCl}) = 2.04$ моль/л.

Пункт 3. Рассчитаем растворимость сульфата аммония при 22 °С по приведённой формуле:

$$P = 70.19 + 0.244 \cdot 22 + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot 22^2 = 75.9 \text{ г/100 г воды}$$

Рассчитаем массовую долю соли в данном растворе:

$$\omega = \frac{75.9}{100+75.9} = 0.431$$

Рассчитаем плотность раствора сульфата аммония при 22 °С по приведённой формуле:

$$\rho = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot 75.9 - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot 75.9^2 = 1.316 \text{ г/мл}$$

Рассчитаем молярную концентрацию сульфата аммония в анализируемом растворе:

$$C_M(\text{соли}) = \frac{n_{\text{соли}}}{V_{\Sigma}} = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} V_{\Sigma}} = \frac{\rho V_{\text{соли}} \omega}{M_{\text{соли}} (V_{\text{воды}} + V_{\text{соли}})}$$

$$C_M(\text{соли}) = \frac{1.316 \cdot 4.20 \cdot 0.431}{132} \frac{1}{(8.96 + 4.20)} \cdot 10^3 = 1.37 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу раствора сульфата аммония:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} ((+1)^2 \cdot 2 \cdot 1.37 + (-2)^2 \cdot 1.37) = 4.11 \text{ моль/л}$$

Подставим полученное выражение в уравнение Сеченова и выразим растворимость:

$$S = 10^{(\beta - K_s I)} = 10^{(-0.248 - 0.215 \cdot 4.11)} = 10^{-1.13} = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

Таким образом, растворимость уменьшится в $S_0/S = 7.6$ раз.

Пункт 4. Проанализируем уравнение Сеченова, чем больше ионная сила, тем сильнее проявляется эффект высаливания. Следовательно, нужно увеличить молярную концентрацию соли в анализируемом растворе, это можно сделать 2 способами: 1) добавить больше сульфата аммония, 2) увеличить температуру в разумных пределах, т.к. растворимость сульфата аммония увеличивается с повышением температуры.

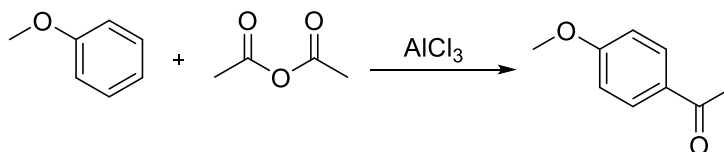
Критерии

Определён физический смысл величины β	2 балла
Определены размерности величин β , K_s и I	1 × 3 = 3 балла
Рассчитана молярная растворимость uCl в чистой воде	3 балла
Рассчитана молярная концентрация сульфата аммония в анализируемом растворе	5 баллов
Рассчитана ионная сила раствора	2 балла
Рассчитана растворимость uCl после добавления сульфата аммония	3 балла
Определено, во сколько раз уменьшается растворимость	2 балла
Предложены способы уменьшения растворимости без изменения природы веществ	2 × 3 = 6 баллов

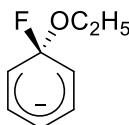
Сумма: 26 баллов

Задача 11.3

Пункт 1. Классическое электрофильное замещение:



Пункт 2. Комплекс Мезенгеймера – первый атом углерода находится в sp³-гибридизации, а отрицательный заряд делокализован по кольцу.



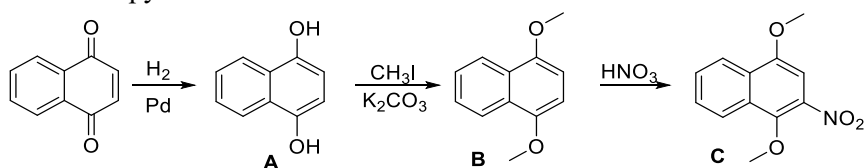
Пункт 3. Нуклеофильное замещение значительно облегчается, если в бензольном ядре присутствует достаточно сильный электроноакцепторный заместитель (-M и -I-заместители). Таким образом, заместители, дезактивирующие арены к электрофильному замещению, активируют его к нуклеофильному замещению, и наоборот.

В зачёт идут любые ответы с корректным описанием того, что -M и -I-заместители облегчают протекание нуклеофильного замещения.

Пункт 4. Первая стадия – восстановление нафтохинона. Формально может получиться несколько продуктов его восстановления. Чтобы определить правильный, надо: а) посмотреть на структуру вещества X; б) сравнить молекулярную формулу вещества С с формулой исходного соединения и проанализировать реакции его получения.

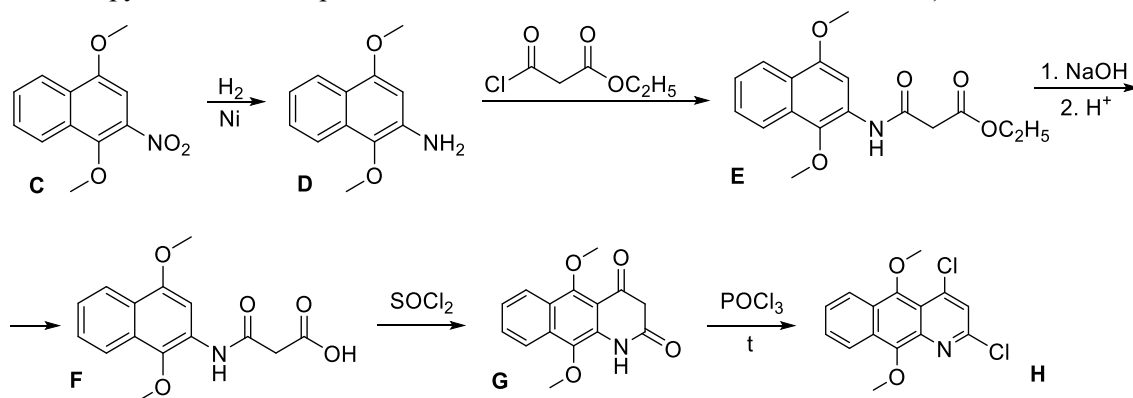
Формула нафтохинона – $C_{10}H_6O_2$. Соединение С содержит на два атома углерода больше. Введение новых атомов углерода возможно только на стадии метилирования, следовательно, в реакцию вступило 2 экв. CH_3I . При этом метильные группы замещают атомы водорода, т. е. «прирост» в молекулярной формуле – C_2H_4 . На стадии нитрования в молекулу вводится одна нитрогруппа (один атом азота в С) вместо атома водорода. Тогда молекулярная формула А – $C_{10}H_8O_2$. То есть прогидрировалась одна двойная связь. Очевидно, это связь $C=C$ в хиноидном цикле.

Вследствие кето-енольной таутомерии кето- группы в гидрированном нафтохиноне могут изомеризоваться в енольные. При этом происходит ароматизация второго 6-членного цикла, что и является движущей силой процесса. Итак, А – 1,4-дигидрокси-нафталин, В – 1,4-диметокси-нафталин, а С – 2-нитро-1,4-диметокси-нафталин. Действительно, X содержит фрагмент диметокси-нафталина, содержащего атом азота в том же кольце, что и метокси-группы.

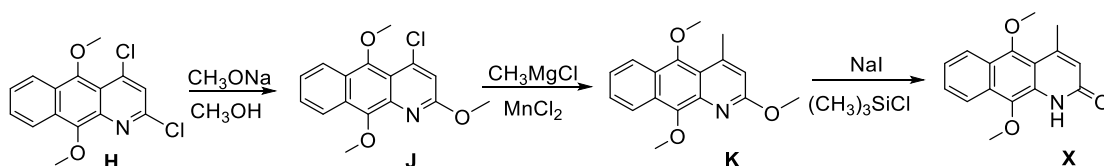


Аналогичное сравнение формул С и Е, а также общая логика позволяют сделать вывод, что D – продукт восстановления нитрогруппы до аминогруппы, а Е образуется в результате ацилирования аминогруппы ацилхлоридом.

Соединение Н ($C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$) содержит на два атома углерода меньше, чем Е. Это – результат гидролиза сложной эфирной функции на стадии образования F ($C_{15}H_{15}NO_5$). Различие в молекулярных формулах F и Н обусловлено: а) отщеплением еще одной молекулы воды; б) замещением двух групп $-OH$ на Cl . Опять же, из приведенной структуры соединения X логично сделать вывод, что образование Н включает в себя циклизацию с образованием третьего, пиридинового цикла, протекающую с отщеплением молекулы воды. При этом должен образоваться диметокси-нафтопиридин-2,4(1H,3H)-дион, таутомерной формой которого является 2,4-дигидрокси-пиридин. Формальное замещение этих $-OH$ групп на атомы хлора и дает Н (на самом деле $POCl_3$ реагирует именно с кето- группами, но с образованием именно двойной связи $C=C$ или $C=N$).



Завершает синтез X нуклеофильное замещение одного из атомов хлора на метокси- группу, а второго – на метильную группу. Какой из атомов замещается в каждом случае, легко понять, посмотрев на структуру X. Наконец, обработка K иодидом натрия и Me_3SiCl приводит к отщеплению метила из метокси-группы с образованием X.



Критерии

Верная реакция электрофильного замещения в пункте 1	1 балла
Правильная структура комплекса Мейзенгеймера	2 балла
Корректное обоснование природы заместителей в пункте 3	2 балла
Приведены верные формулы соединений А-Е (5 штук)	2 × 5 = 10 баллов
Приведены верные формулы соединений F-К (5 штук)	3 × 5 = 15 баллов

Сумма: **30 баллов**