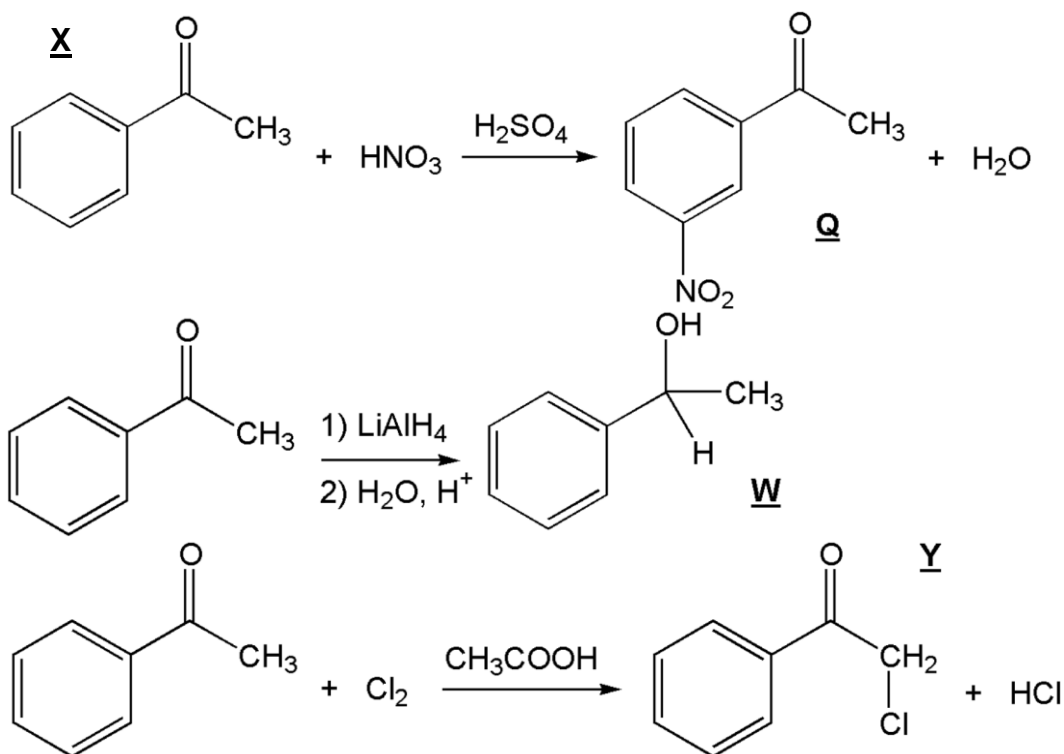


ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2021-2022 УЧЕБНЫЙ ГОД
11 КЛАСС
РЕШЕНИЯ

Задача 1.

Соотношение атомов водорода и углерода в брутто-формуле соединения **X**, а также возможность вступать в реакцию электрофильного нитрования под действием смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ указывают на наличие в молекуле **X** бензольного кольца. В таком случае формуле **X** могут соответствовать метилфенилкетон (ацетофенон), 2-фенилэтаналь, три изомерных гидроксистирола (орто-, мета- и пара-), а также феноксиэтилен.

Из указанных выше соединений 2-фенилэтаналь взаимодействует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, а все вещества, содержащие винильный остаток $-\text{CH}=\text{CH}_2$, дают не удовлетворяющие условию задачи продукты взаимодействия с Cl_2 в CH_3COOH . Таким образом, **X** – это метилфенилкетон (ацетофенон). Ацетофенон нитруется нитрующей смесью с образованием мета-нитроацетофенона (**Q**), восстанавливается алюмогидридом лития до 1-фенилэтанола (**W**) и хлорируется в среде уксусной кислоты по CH_3 -группе до хлорацетофенона (**Y**).



Чтобы получить ацетофенон напрямую из бензола, необходимо использовать ацилирование по Фриделю-Крафтсу. В таком случае букве **A** в схеме соответствует ацетилхлорид $\text{CH}_3\text{-C(O)Cl}$ при катализе AlCl_3 или другой сильной кислотой Льюиса.

Получение вторичных спиртов из альдегидов происходит под действием реактивов Гриньяра с последующим гидролизом образующегося магниевых алкохолята. Тогда **B** – это CH_3MgBr , в то время как **C** – H_2O .

Окисление вторичных спиртов до соответствующих кетонов протекает под действием оксида хрома(VI) в серной кислоте или других окислителей, таких как хлорхромат пиридиния, периодат Десса-Мартина, перрутат тетрапропиламмония в присутствии N-оксида N-метилморфолина на молекулярных ситах и т.п. Тогда **D** – это CrO_3 в H_2SO_4 при нагревании или другой подходящий окислитель.

A – $\text{CH}_3\text{-C(O)Cl}$, AlCl_3 .

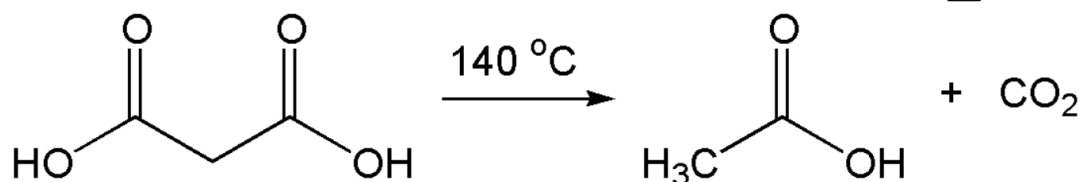
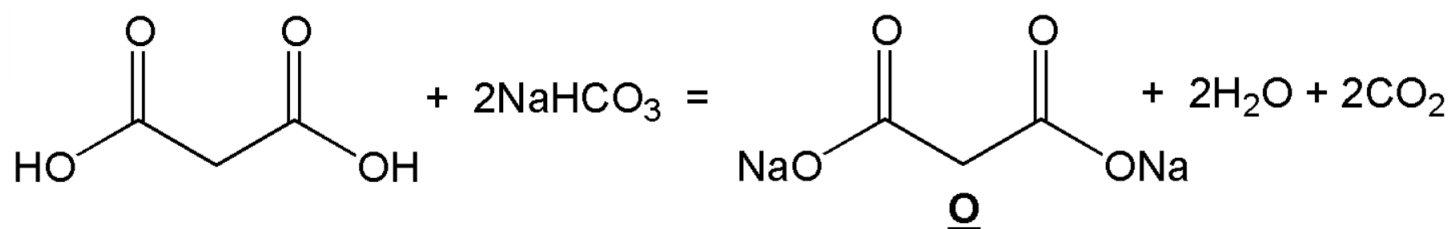
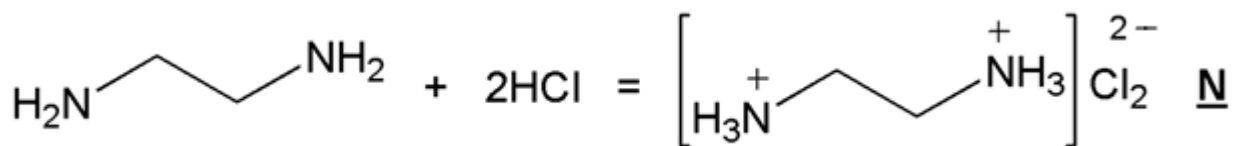
B – CH_3MgBr .

D – CrO_3 в H_2SO_4 при нагревании или другой подходящий окислитель.



При термическом декарбоксилировании **М** образуется уксусная кислота, из чего следует вывод, что **М** – это малоновая (пропандиовая) кислота. Тогда из брутто-формулы **К** следует, что **Л** – это этилендиамин, в то время как **К** – циклический диамид этилендиамина и малоновой кислоты. Этилендиамин **Л** реагирует с HCl , протонируясь по атомам азота, с образованием растворимой в воде соли **Н**. Малоновая кислота **М** при взаимодействии с NaHCO_3 образует малонат натрия **О**.





Задача 3.

Определим молекулярную формулу изомеров:

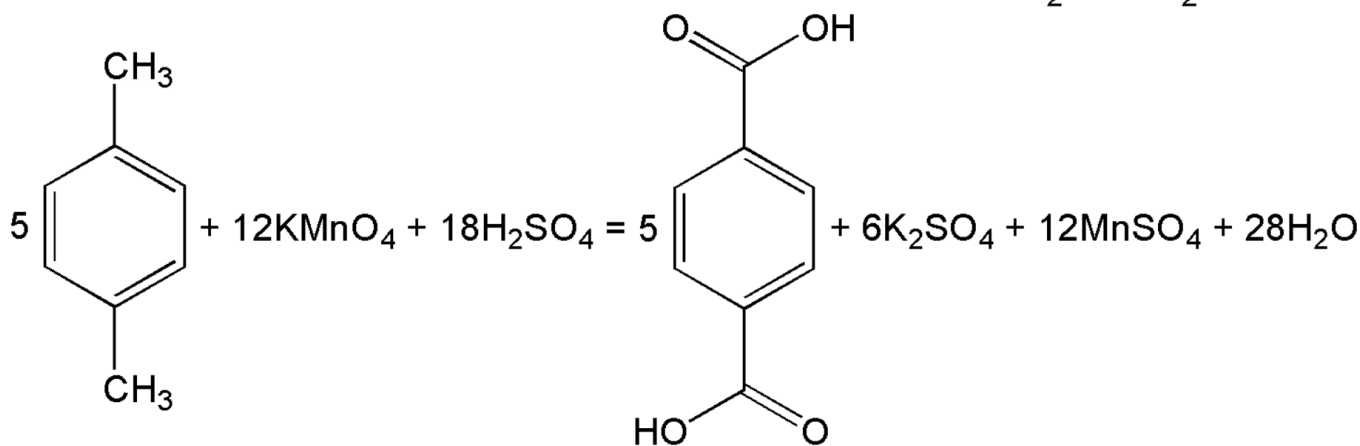
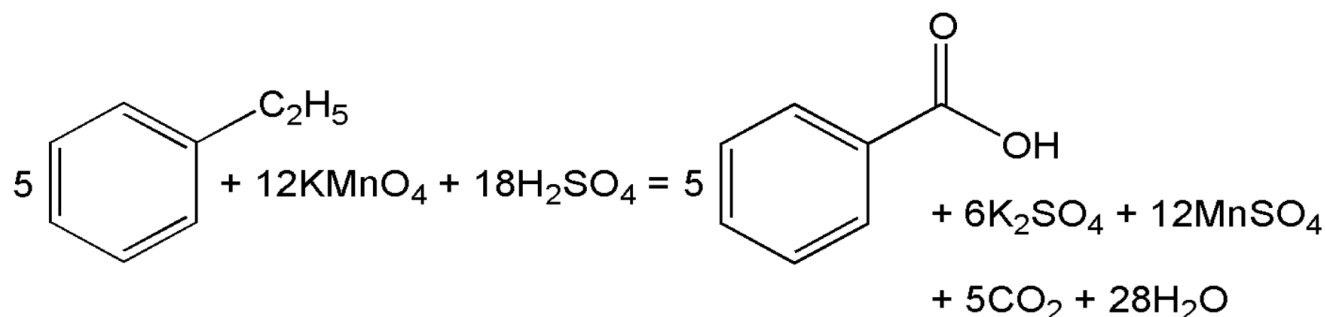
$$\nu_{\text{C}} : \nu_{\text{H}} = (90,57:12) : (100-90,57)/1 = 7,54 : 9,43 = 1 : 1,25 = 4 : 5.$$

Таким образом, простейшая формула изомеров C_4H_5 , молекулярная формула $(\text{C}_4\text{H}_5)_n$, а молярная масса $M = 53 \cdot n$ г/моль.

Вычислим молярную массу углеводородов на основании плотности по воздуху:

$$M = 29 \cdot D_{\text{воздух}} = 29 \cdot 3,66 = 106,4 \text{ г/моль.}$$

Таким образом, $53 \cdot n = 106,4$ г/моль, откуда $n = 2$. Из этого следует, что изомеры имеют молекулярную формулу C_8H_{10} . Принадлежность к ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ и образование смеси бензойной и терефталевой кислот в результате окисления указывают, что исходными углеводородами были этилбензол и п-ксилол (п-диметилбензол).



В соответствии с уравнениями реакций окисления молярное отношение изомеров в смеси соответствует молярному отношению полученных кислот – $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($M = 122$ г/моль) и п-

$C_6H_4(COOH)_2$ ($M = 166 \text{ г/моль}$), т.е. $\nu_{C_6H_5C_2H_5} : \nu_{C_6H_4(CH_3)_2} = \nu_{C_6H_5COOH} : \nu_{C_6H_4(COOH)_2} = (59,51 : 122) : (40,49 : 166) = 2 : 1$.

Задача 4.

$$\omega(H_2O) = (14,250 - 9,820) : 100 \cdot 100\% = 4,43\%$$

$$n(H_2O) : n(CuSO_4) = ((14,250 - 9,820) : 18) : (9,820 : 160) = 4,0$$

=> Кристаллогидрат имеет формулу $CuSO_4 \cdot 4H_2O$. Поскольку сульфат меди образует пентагидрат, то каждый моль полученного кристаллогидрата смог бы связать еще по 1 молекуле воды:

$$m(H_2O) = (9,820 \cdot 5 \cdot 18 : 160) - (14,250 - 9,820) = 1,094 \text{ г}$$

Также можно вычислить, исходя из найденной водности:

$$m(H_2O) = 14,250 : (160 + 18 \cdot 4) \cdot 18 = 1,106 \text{ г}$$

Небольшое различие в результатах обусловлено накоплением ошибки, связанной с округлением.

Поскольку этанол с водой образует азеотропную смесь с массовой долей спирта 95,57%, то простая дистилляция или ректификация не позволят получить абсолютный спирт. Для азеотропа состав газообразной и жидкой фаз одинаков – он испаряется как единое целое, и обогащение пара (а следовательно и дистиллята) более легколетучим компонентом не происходит.

Задача 5.

Запишем закон Фарадея:

$$m = (Q \cdot M) : (F \cdot z)$$

Выразим Q:

$$Q = m \cdot F \cdot z : M$$

Т.к. ток через обе ячейки протекал одинаковый и значит было одинаковым количество электричества Q, тогда:

$$(m(Ag) \cdot F) / M(Ag) = (m(M) \cdot F \cdot z(M)) / (M(M) \cdot \eta(M))$$

$$M(M) = (M(Ag) \cdot m(M) \cdot z(M)) : (m(Ag) \cdot \eta(M))$$

Мы выразили неизвестную нам молярную массу, однако нам остается неизвестно количество электронов, принимаемым ионом M^{z+} . Решим перебором.

$z = 1$: $M(M) = 32,5 \text{ г/моль}$ – такого металла нет (между серой и хлором)

$z = 2$: $M(M) = 65,0 \text{ г/моль}$ – цинк. Подходит

$z = 3$: $M(M) = 97,5 \text{ г/моль}$ – такого металла нет (между молибденом и технецием)

$z = 4$: $M(M) = 130 \text{ г/моль}$ – такого металла нет (между иодом и ксеноном)

$z = 5$: $M(M) = 162,5 \text{ г/моль}$ – такого металла нет (между лантаном и гафнием, оба из водных растворов электролизом выделить нельзя)

Как видно, условиям удовлетворяет только цинк.

Вычислим выход по току для никеля.

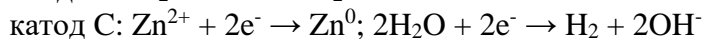
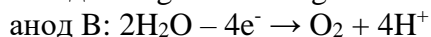
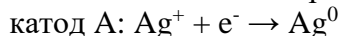
$$\eta(Ni) = m_{\text{практ.}}(Ni) : m_{\text{теор.}}(Ni)$$

$$m_{\text{теор.}}(Ni) = (Q \cdot M(Ni)) : (F \cdot z(Ni))$$

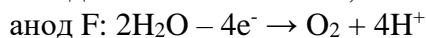
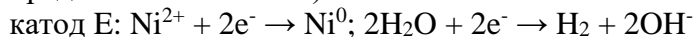
$$Q = m(Ag) \cdot F \cdot z(Ag) : M(Ag)$$

$$\eta(Ni) = (m_{\text{практ.}}(Ni) \cdot M(Ag) \cdot F \cdot z(Ni)) : (m(Ag) \cdot F \cdot z(Ag) \cdot M(Ni)) \cdot 100\% = 67,8\%$$

Запишем электрохимические уравнения:



анод D: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ (анион соли неизвестен, поэтому его поведение при электролизе предсказать не можем).



Как видно, восстановление цинка и никеля сопровождается также восстановлением воды и выделением водорода, поскольку оба этих металла в ряду напряжений стоят левее водорода (в отличие от серебра). Таким образом, часть электричества расходуется на процесс восстановления воды, обуславливая выход по току меньше 100%.