

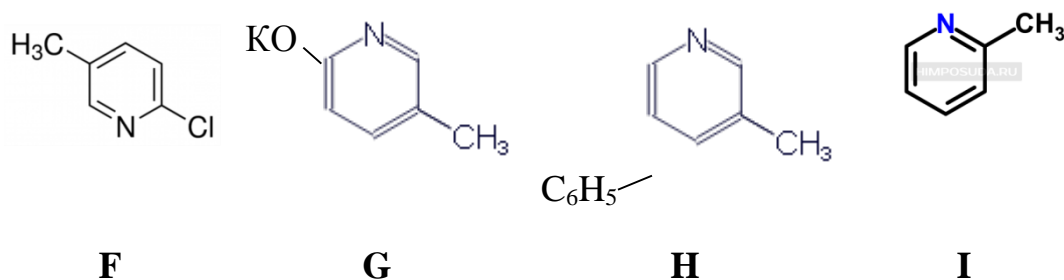
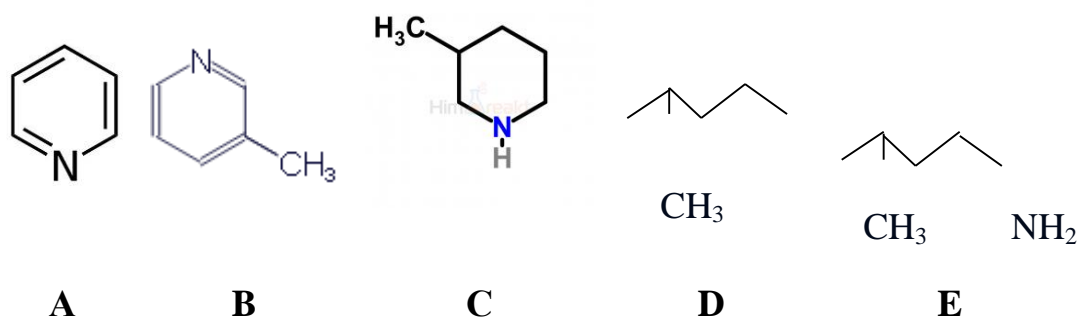
Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный этап 2018-2019 учебного года

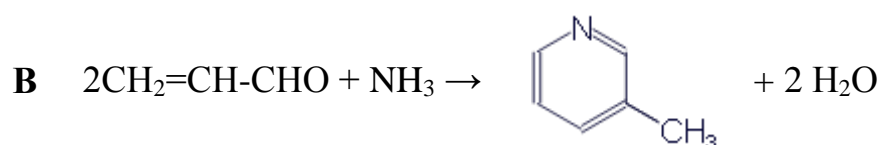
Решения задач

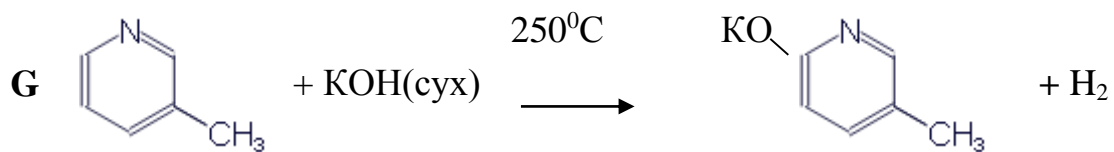
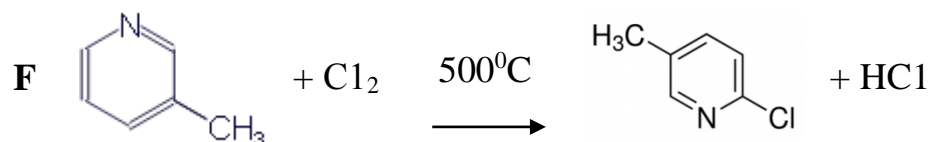
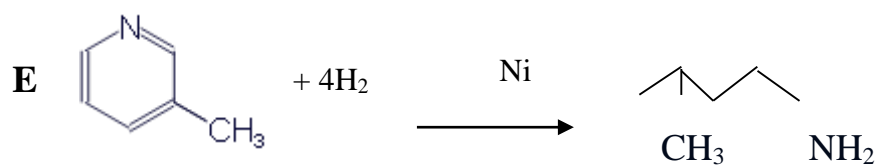
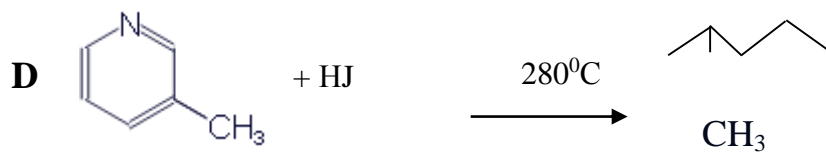
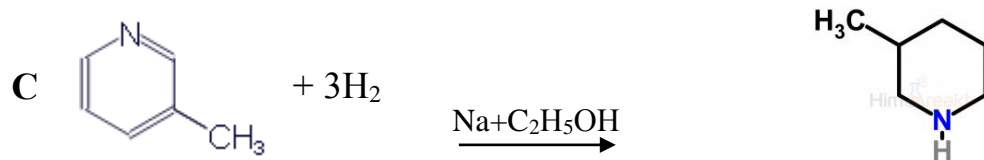
11 класс (общий балл - 80)

**Задача 11-1.** Определение искомых соединений в схеме удобнее всего начать с гетероциклического вещества **A**, зная, что ближайший гомолог **B** имеет брутто-формулу  $C_6H_7N$ . Значит, гомолог вещества **B** будет либо пятичленный, либо семичленный. **A** содержит 45,56 % углерода, получаем  $M(A) = 5 \cdot 12 / 0,759 = 79$  г/моль или  $M(A) = 7 \cdot 12 / 0,759 = 110,7$  г/моль, что соответствует только брутто-формуле  $C_5H_5N$  ( $M(C_5H_5N) = 79$  г/моль). Таким образом, гетероциклическое соединение **A** – пиридин, а **B** – его гомолог 3-метилпиридин ( $\beta$ -пиколин).

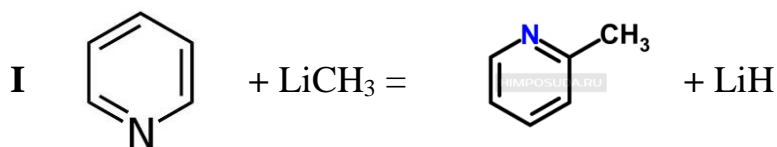


Уравнения реакций:



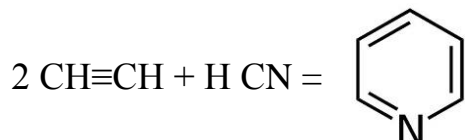


2.

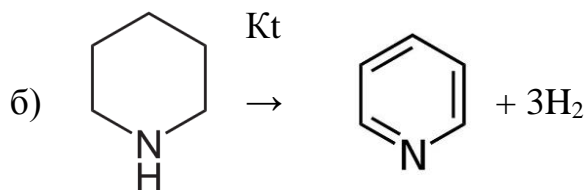
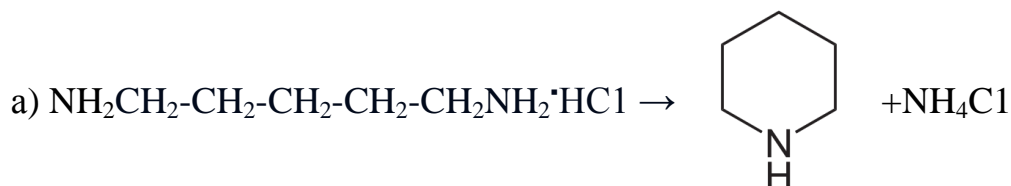


3.

1) из ацетилена и синильной кислоты;



2) из пентаметилендиамина солянокислого



**Система оценивания:**

Структурные формулы соединений А–I (структурная формула – 0,5 балла)	4,56
Написание уравнений реакций (реакция – 1 балл)	76
Получение α-пиколина I	2,56
1) из ацетилена и синильной кислоты (2 балла); 2) из пентаметилендиамина солянокислого (4 балла).	66

**Итого за задачу 20 баллов.**

**Задача 11-2.** (автор Маннанов Т.А.). Найдем вещество А.  $\Delta t = \varepsilon \cdot C_{\text{мол}}$ ;

$$C_{\text{мол}} = \frac{m(\text{вещества})}{M} * \frac{1}{m(\text{растворителя})}$$

$$m(\text{р-ля}) = \rho * V = 1.26 * 1000 \text{мл} = 1260 \text{г} = 1,260 \text{ кг}$$

$$1,5 = 2,37 * \frac{98,89}{M} * \frac{1}{1,260} \Rightarrow M = 124 \text{ г/моль}$$

Ни одно из простых одноатомных веществ не соответствует этой молярной массе, следовательно, вещество А – многоатомное вещество. Перебирая разное количество атомов, мы находим, что это P<sub>4</sub>, его молярная масса равна 124 г/моль. (0,5б)

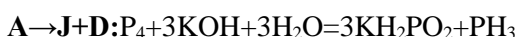
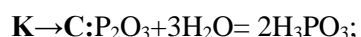
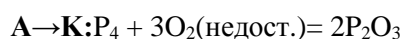
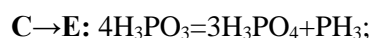
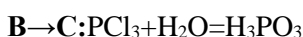
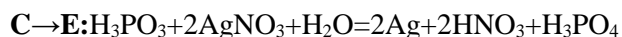
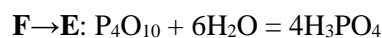
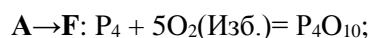
Аналогично найдем вещество F, его молярная масса равна 284. По уравнениям реакций можно понять, что это P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. (0,5б)

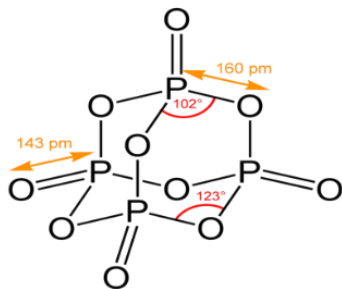
$$M(D) = (\rho * V_{\text{мол.}}) = 1,5178 * 22,4 = 34 \text{ г/моль} = M(\text{PH}_3)$$

Список веществ (каждое вещество оценивается в 0,5б\*14= 7б, за вещество А балл начисляется только за P<sub>4</sub>, для вещества F допускается формула P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):

А – P <sub>4</sub>	Н – Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
В – PCl <sub>3</sub>	И – K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>
С – H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Ж – KH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>
Д – PH <sub>3</sub>	К – P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Е – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Л – PCl <sub>5</sub>
F – P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	М – PF <sub>5</sub>
Г – Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Н – Na[PF <sub>6</sub> ]

Уравнения реакций (каждая реакция оценивается в 0,5 балла Всего 9 б):

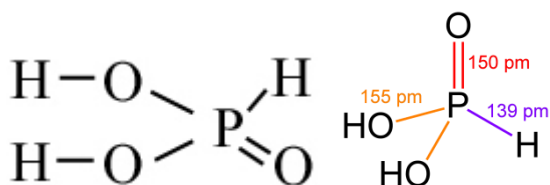




2. Примерная структурная формула вещества F (1 балл, допускается без длин связей и углов):

3. Поскольку вещество I (фосфит калия) является средней солью, то, так как это соль фосфористой кислоты, она является двухосновной. Значит, третий атом водорода чем-то отличается. Остается только предположить, что один из атомов водорода этой кислоты напрямую связан с фосфором, из-за этого только оставшиеся два атома водорода могут заменяться на калий. (1 балл)

Примерные структурные формулы  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (1 балл):

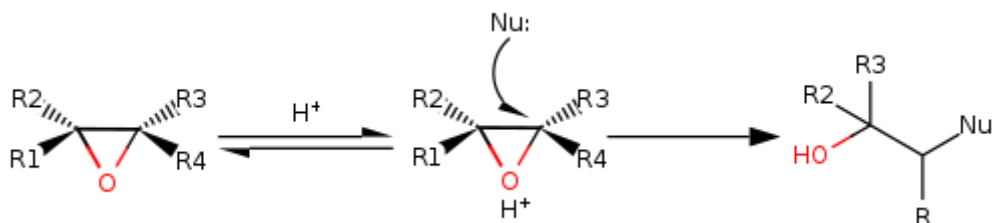


**Итого за задачу: 20 баллов**

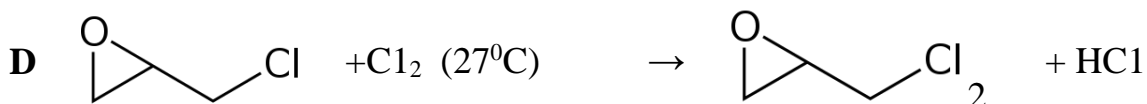
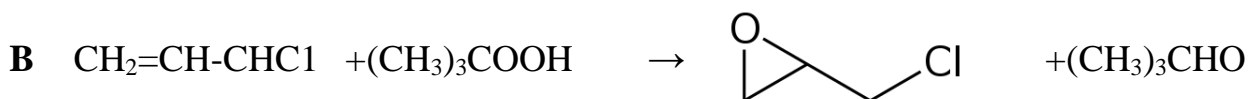
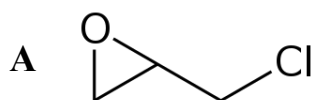
**Задача 11-3.** Определить структуру искомого соединения **A** удобнее всего начать по реакции дегидрохлорирования дихлоргидрина глицерина **C**. Вещество **A** – эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан), сырье для получения эпоксидных смол. Таким образом, получение **B** окислением по кратной связи не вызовет сложности. Почти все реакции вещества **A**, особенно под действием реагентов с подвижным атомом водорода ведут к раскрытию оксиранового цикла (**E-T**),

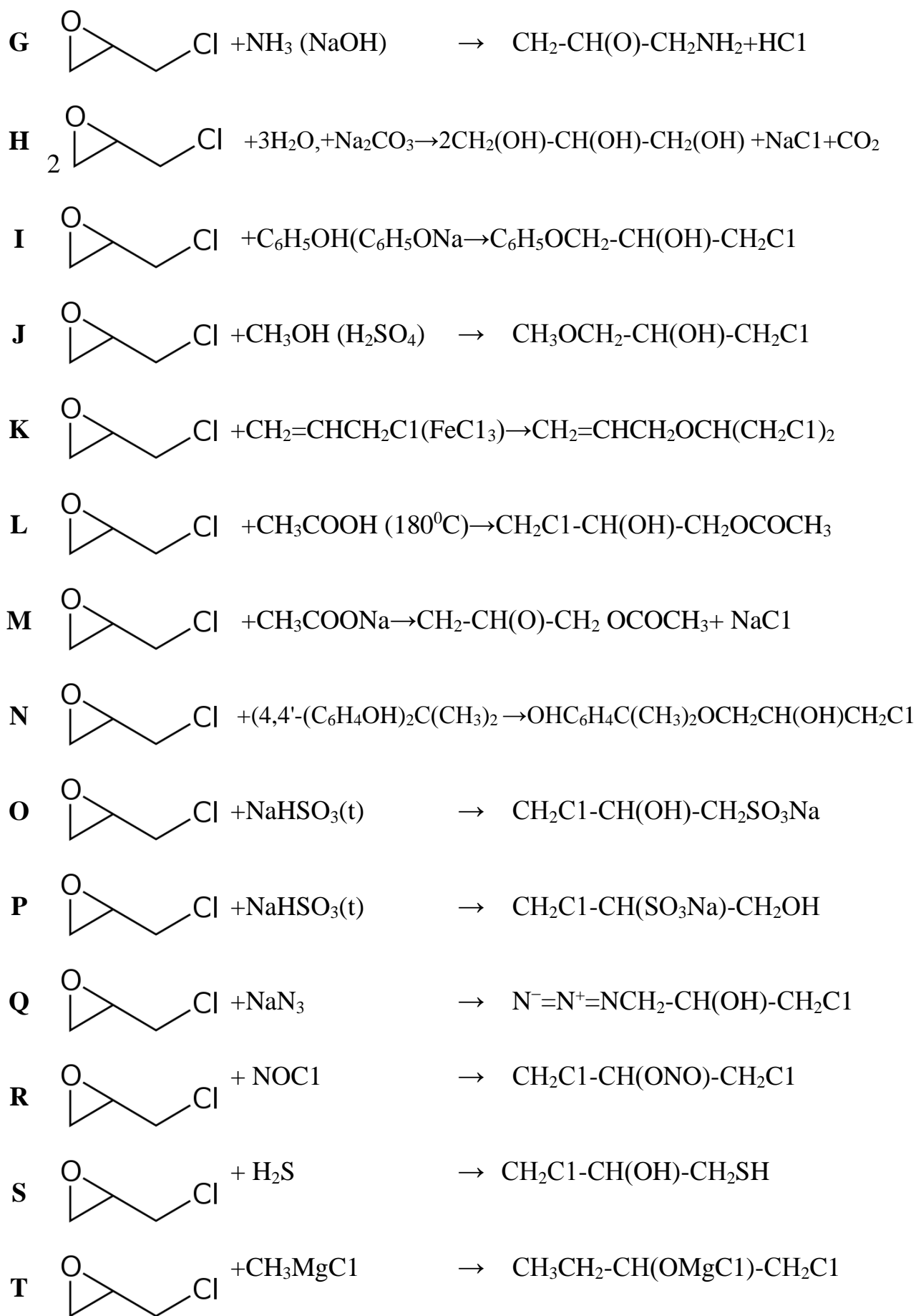
Раскрытие цикла под действием нуклеофилов происходит по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ , при этом, в случае наличия в эпоксидном кольце алкильных или арильных заместителей, атака нуклеофила направляется на наименее замещенный атом углерода, реакция идет стереоспецифично с сохранением конфигурации.

Нуклеофильное присоединение к эпоксидам может катализироваться электрофилами. Так, при кислотном катализе на первой быстрой и обратимой стадии реакции происходит протонирование атома кислорода с образованием оксониевого катиона. Дальнейший путь реакции зависит от стабильности образовавшегося оксониевого иона. Если оксониевый ион стабилен, то далее он подвергается нуклеофильной атаке по механизму  $S_N2$ :



В случае замещенных эпоксидов возможно раскрытие циклического оксониевого катиона с образованием стабильного третичного карбокатиона, который далее подвергается нуклеофильной атаке по механизму мономолекулярного замещения  $S_N1$ . В таком случае направление раскрытия эпоксидного кольца противоположно наблюдающемуся при механизме  $S_N2$ : присоединение нуклеофила идет по наиболее замещенному атому углерода этиленоксидного цикла.





Система оценивания:

Определение структурной формулы А	16
Уравнения реакций получения А из В и С (реакция -1 балла)	26
Уравнения реакций получения D–Т из А (1реакция – 1 балл)	17

**Итого за задачу 20 баллов.**

**Задача 11-4.** 1. Определим начальные и равновесные концентрации для всех участников реакции:



начальные концентрации (моль/л):      2      0      0

равновесные концентрации (моль/л):    2/3    4/3    4/3. (4 балла).

2. Тогда константа равновесия равна:  $K = 1.33 \cdot 1.33 / 0.67 = 2.667$  (2 балла).  
Константа равновесия имеет размерность, она зависит от типа реакции (1б),  
для данной реакции размерность константы равновесия: моль/л (1 балл).

3. Константа равновесия количественно определяет степень превращения исходных веществ в конечные продукты реакции до момента достижения равновесия (4 балла).

4. Для новых условий:  $A_{\text{газ}} = B_{\text{газ}} + C_{\text{газ}}$

начальные концентрации (моль/л):      2/3      0      0

равновесные концентрации (моль/л):    (2/3-x)    x    x    (4 балла).

Тогда константа равновесия имеет вид:

$K = x^2 / (0.667 - x) = 2.667$ . Решение уравнения для:  $x = 0,5525$  моль/л.

Тогда равновесные концентрации равны:  $[A]_{\text{равн}} = 0.1145$  моль/л,

$[B]_{\text{равн}} = [C]_{\text{равн}} = 0,5525$  моль/л (4 балла).

**Итого за задачу 20 баллов.**