

Ключи к заданиям муниципального этапа Всероссийской олимпиады школьников
по химии
2017-2018 учебный год
11 класс

Максимально возможное количество баллов: 50

11-1. (макс. 6 баллов)

Предложите лабораторный способ разделения на индивидуальные вещества смеси газов, состоящей из аммиака, углекислого газа, угарного газа, азота. Напишите уравнения соответствующих реакций.

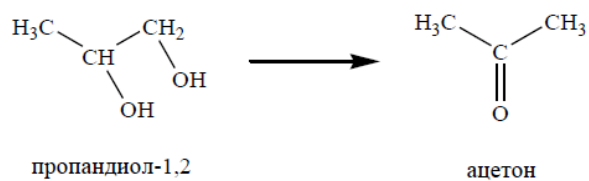
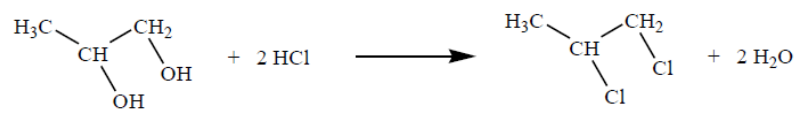
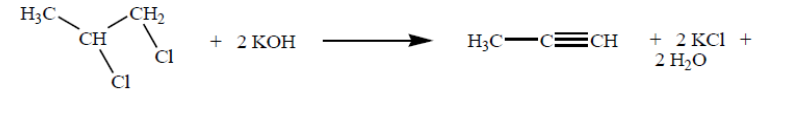
РЕШЕНИЕ.

1) Пропустить смесь через кислоту. $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ (остальные компоненты не реагируют) К раствору соли аммония добавить щелочь и нагреть. Выделится аммиак. Собрать выделившийся аммиак.	(2 балла)
2) Пропустить остаток через известковую воду. $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- + \text{Ca}^{2+} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (остальные компоненты не реагируют) Осадок отфильтровать, высушить, прокалить. Собрать выделившийся углекислый газ.	(2 балла)
3) Разделение CO и N ₂ можно провести следующим образом. $4\text{CO} + \text{Ni} = \text{Ni}(\text{CO})_4$ (N ₂ не реагирует) При более высокой температуре карбонил никеля разлагается с выделением угарного газа. Можно получить также карбонил железа, но при других условиях.	(2 балла)

11-2. (макс. 18 баллов)

Предложите реакции, с помощью которых можно осуществить следующую схему превращений: пропандиол-1,2 → ацетон → изомаляная (метилпропановая) кислота

РЕШЕНИЕ.

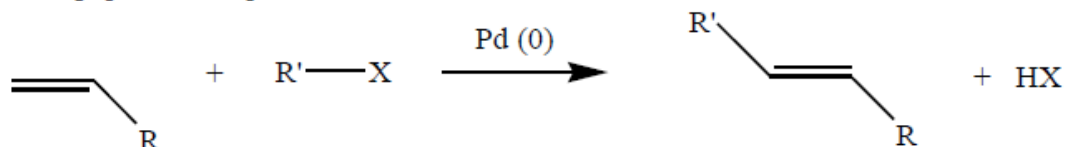
1) Превращение (пропандиол-1,2 → ацетон) можно осуществить в 3 стадии. 	(2 балла)
<i>Стадия 1. Замещение гидроксильных групп на галоген.</i> 	(2 балла)
<i>Стадия 2. Дегидрогалогенирование спиртовым раствором щелочи.</i> 	(2 балла)
<i>Стадия 3. Гидратация пропина (реакция Кучерова).</i> $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}^+} \text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ <p style="text-align: center;">Ацетон</p> <i>Возможны другие варианты ответа.</i>	(2 балла)

<p>2) Превращение (ацетон → изомасляная (метилпропановая) кислота) можно провести в 3 стадии. Последняя стадия может быть осуществлена двумя способами.</p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \\ \text{ацетон} & & \text{изомасляная кислота} \end{array} $	(2балла)
<p><i>Стадия 1. Восстановление ацетона.</i></p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_2 & \xrightarrow[\text{t}^\circ]{\text{Ni}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \end{array} $	(2балла)
<p><i>Стадия 2. Замена гидроксила спирта на галоген.</i></p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{HCl (сухой)} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \end{array} $ <p>В качестве реагентов можно использовать также PCl_5, PCl_3, SOCl_2.</p>	(2балла)
<p><i>Стадия 3. Трансформация атома галогена в COOH. Может быть осуществлена двумя способами:</i></p> <p><i>I способ – через нитрил</i></p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{KCN} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} + \text{KCl} \\ \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \text{NH}_4\text{Cl} \end{array} $	(2балла)
<p><i>II способ – через реактив Гриньяра</i></p> $ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{Mg} & \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{MgCl} \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{MgCl} \end{array} + \text{CO}_2 & \xrightarrow{\text{HCl (раствор)}} & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \text{MgCl}_2 \end{array} $	(2балла)

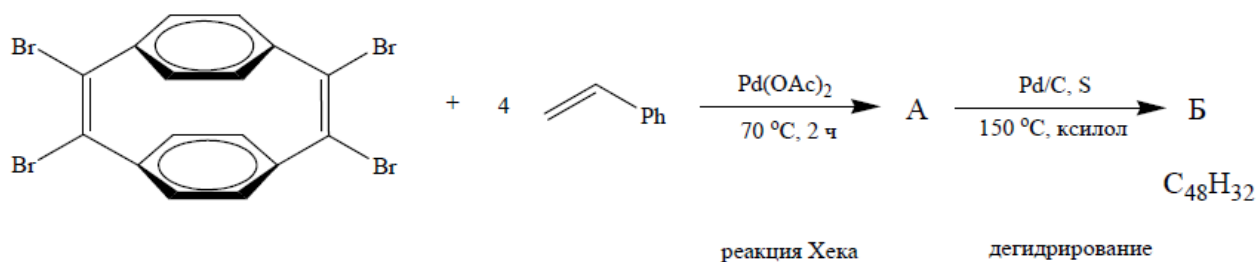
11-3. (маx. 6 баллов)

Нобелевская премия по химии в 2010 году присуждена американцу Ричарду Хеку, японцам Акире Судзуки и Эйити Негиси - авторам трех «именных» реакций кросс-сочетания с помощью палладиевых катализаторов.

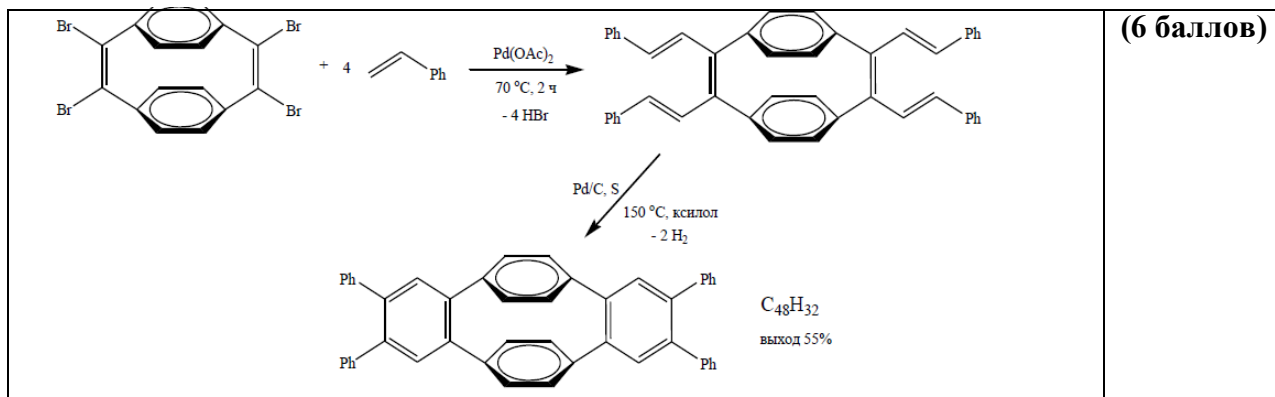
Реакция Хека формально проста:



С помощью модифицированной реакции Хека оказалось возможным получение соединения Б в мягких условиях и с хорошим выходом по следующей схеме:



Напишите уравнения реакций и структурные формулы соединений А и В.
РЕШЕНИЕ.



11-4. (маx. 5 баллов)

Восстановите левые части приведенных ниже уравнений химических реакций:

- ? → 2 Fe(OH)₃ + 3 Ca(NO₃)₂ + 6 SO₂
- ? → S + 2 FeS + 6 NaCl
- ? → 2 Cu(NO₃)₂ + 3 NO
- ? → 2 I₂ + 2 FeCl₃
- ? → NH₄H₂PO₄ + (NH₄)₂HPO₄

РЕШЕНИЕ.

2Fe(NO ₃) ₃ + 3 Ca(HSO ₃) ₂ = 2 Fe(OH) ₃ + 3 Ca(NO ₃) ₂ + 6 SO ₂	(1 балл)
2 FeCl ₃ + 3 Na ₂ S = S + 2 FeS + 6 NaCl	(1 балл)
Cu ₂ O + 7 NO ₂ = 2 Cu(NO ₃) ₂ + 3 NO	(1 балл)
2 FeI ₂ + 3 Cl ₂ = 2 I ₂ + 2 FeCl ₃	(1 балл)
3 NH ₃ + 2 H ₃ PO ₄ = NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	(1 балл)

11-5. (маx. 15 баллов)

Массовая доля металла в смеси хлорида и фторида, в которых этот металл проявляет степень окисления + 2, равна 0,1629. Вычислите массовую долю хлорид-иона в смеси солей.

РЕШЕНИЕ.

Пусть n(MeCl ₂ +MeF ₂) = 1 моль, n(Cl ⁻) = x моль, n(F ⁻) = (2-x) моль. Тогда n(Me ²⁺) = 1 моль.	(2балла)
$\omega(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})}{m(\text{MeF}_2 + \text{MeCl}_2)} = \frac{M(\text{Me}) \cdot 1}{M(\text{Me}) \cdot 1 + 35,5 \cdot x + 19 \cdot (2 - x)} = 0,1629$	(2балла)

$M(\text{Me}) = 0,1629 \cdot m(\text{Me}) + 5,78295x + 6,1902 - 0,1629 \cdot x$, откуда $x = \frac{M(\text{Me}) - 7,395}{3,2110}$	(2балла)
В этом случае масса металла $M(\text{Me}) > 7,395$, поэтому металл может быть бериллием.	(2балла)
Вычисляем количество вещества хлорид-иона в смеси: $x = n(\text{Cl}^-) = \frac{9 - 7,395}{3,2110} = 0,5 \text{ моль}$	(2балла)
Массовая доля хлорид-иона в смеси солей равна: $\omega(\text{Cl}^-) = \frac{35,5 \cdot 0,5}{9 \cdot 1 + 19 \cdot 1,5 + 35,5 \cdot 0,5} = \frac{17,75}{55,25} = \underline{0,321 (32,1 \%)}$	(2балла)
Для магния $M(\text{Mg})=24\text{г/моль}$ величина $x = n(\text{Cl}^-) = \frac{24 - 7,395}{3,2110} = 5,171$ моль, такое значение $n(\text{Cl}^-)$ приводит к отрицательному значению $n(\text{F}^-)$, чего не может быть. Следовательно, в состав смеси солей входит бериллий	(2балла)
ОТВЕТ: $\omega(\text{Cl}^-) = 0,321 (32,1 \%)$	(1балл)