

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ОТБОРОЧНОГО (РАЙОННОГО) ЭТАПА

Теоретический тур

11 класс

№ 1

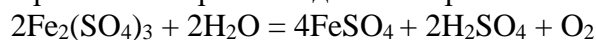
1 вариант

Водный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 1 моль/л объемом 200 мл подвергли электролизу на инертных электродах. Когда на аноде выделилось 1.12 л газа (25 °С, 1 атм), электролиз прекратили, а к раствору добавили 300 мл раствора едкого натра с концентрацией 3 моль/л. Полученную взвесь перенесли в чашку Петри, оставили на сутки на воздухе, затем отфильтровали и растворили выделенный осадок в избытке серной кислоты. Оцените, какое минимальное количество вещества кислоты для этого потребовалось. Приведите уравнения всех протекавших в ходе эксперимента реакций

Решение:

При электролизе раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на аноде происходит выделение кислорода, а на катоде – восстановление железа(III) до железа(II). На втором этапе электролиза железо(II) будет восстанавливаться на катоде до металлического железа, а на аноде по-прежнему будет выделяться кислород.

Уравнение первой стадии электролиза:

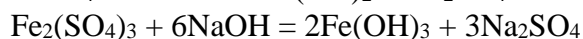
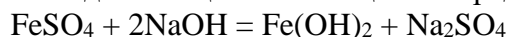


В растворе вначале содержалось 0,4 моль ионов Fe^{3+} . Подставив имеющиеся данные в условия в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

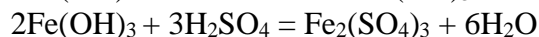
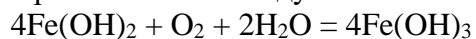
$$v(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0.00112}{8.314 \cdot 298} = 0.046 \text{ моль}$$

Следовательно, электролиз протекал только по первому этапу, притом не полностью, часть $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ осталась в растворе.

Осаждаемое щелочью вещество представляло собой смесь гидроксидов:



При стоянии на воздухе в чашке Петри протекал процесс окисления кислородом воздуха:



Для растворения осадка требуется 0,6 моль серной кислоты.

2 вариант

Водный раствор FeCl_3 с концентрацией 0.5 моль/л объемом 200 мл подвергли электролизу на инертных электродах с использованием полупроницаемой диафрагмы. Когда на аноде выделилось 1.12 л газа (30 °С, 1 атм) электролиз прекратили, а к раствору добавили 300 мл раствора едкого кали с концентрацией 3 моль/л. Полученную взвесь перенесли в чашку Петри, оставили на сутки на воздухе, затем отфильтровали и выделенный осадок растворили в избытке соляной кислоты. Оцените, какое минимальное количество вещества

хлороводорода для этого потребовалось? Приведите уравнения всех протекавших в ходе эксперимента реакций.

Решение:

При электролизе на аноде происходит выделение хлора, а на катоде – восстановление железа(III) до железа(II). На втором этапе электролиза железо(II) будет восстанавливаться на катоде до металлического железа, а на аноде по-прежнему будет выделяться хлор.

Уравнение первой стадии электролиза:

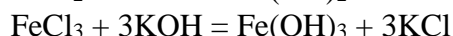
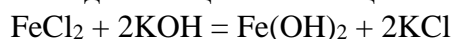


В растворе вначале содержалось 0,1 моль ионов Fe^{3+} . Подставив имеющиеся данные в условия в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

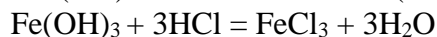
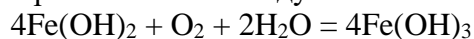
$$v(\text{Cl}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0.00112}{8.314 \cdot 303} = 0.045 \text{ моль}$$

Следовательно, электролиз протекал только по первому этапу, притом не полностью, часть FeCl_3 осталась в растворе.

Осаждаемое щелочью вещество представляло собой смесь гидроксидов:



При стоянии на воздухе в чашке Петри протекал процесс окисления кислородом воздуха:



Для растворения осадка требуется 0,3 моль хлороводорода.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Указание на двухступенчатый характер процесса электролиза – 1 балл | 1 балл |
| 2. Определение того, что электролиз шёл только по первой ступени – 1 балл | 1 балл |
| 3. Уравнение реакции электролиза – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 4. Реакции осаждения гидроксида – каждая по 0.5 балла | $0.5 \times 2 = 1$ балл |
| 5. Реакция окисления гидроксида в растворе – 1 балл | 1 балл |
| 6. Определение количества вещества – 0.5 балла | 0.5 балла |

ИТОГО: 5 баллов

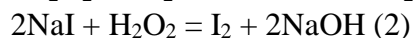
№ 2

1 вариант

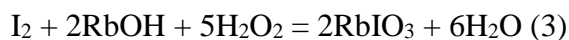
Навеску пероксида рубидия массой 5.0 г обработали холодным водным раствором иодида натрия, содержащим 5.0 г соли. После этого раствор довели до $\text{pH} = 3$ соляной кислотой. Определите массу выпавшего при этом осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение:

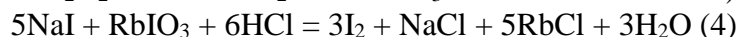
В указанной системе возможно протекание следующих реакций:



(или объединенное уравнение $\text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{RbOH} + 2\text{NaOH}$)



(возможен вариант с NaOH, а также с ионным уравнением реакции. Может быть записано единое уравнение, объединяющее уравнения 1-3:



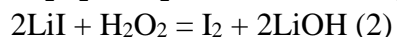
Анализируя изменения степени окисления кислорода и иода получаем, что из 1 моль перекиси рубидия получается 1/3 моль иодата, при этом расходуется 1/3 моль иодида натрия. В реакцию вступило 0,025 моль перекиси рубидия, количество иодида натрия составляло 0,033 моль (избыток), следовательно, образовалось 0,008 моль иодата и осталось 0,025 моль непрореагировавшего иодида натрия. При анализе уравнения (4) видно, что иодат оказался в избытке, следовательно, в осадок выпало $0,025 \cdot 3/5 = 0,015$ моль иода, что составляет 3,81 г.

2 вариант

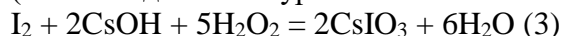
Навеску пероксида цезия массой 5.0 г обработали холодным водным раствором иодида лития, содержащим 5.0 г соли. После этого раствор довели до pH = 3 серной кислотой. Определите массу выпавшего при этом осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение:

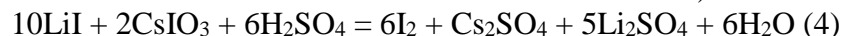
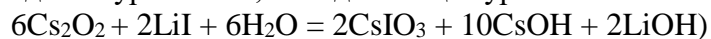
В указанной системе возможно протекание следующих реакций:



(или объединенное уравнение $\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{LiI} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{CsOH} + 2\text{LiOH}$)



(возможен вариант с LiOH, а также с ионным уравнением реакции. Может быть записано единое уравнение, объединяющее уравнения 1-3:



Анализируя изменения степени окисления кислорода и иода получаем, что из 1 моль перекиси цезия получается 1/3 моль иодата, при этом расходуется 1/3 моль иодида лития. В реакцию вступило 0,017 моль перекиси цезия, количество иодида лития составляло 0,037 моль (избыток), следовательно, образовалось 0,006 моль иодата и осталось 0,031 моль непрореагировавшего иодида лития. При анализе уравнения (4) видно, что иодид оказался в избытке, следовательно, в осадок выпало $0,006 \cdot 3 = 0,018$ моль иода, что составляет 4,57 г.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|---------|
| 1. Уравнения реакций 1-3 – по 1 баллу за каждое (или 3 балла за объединенное уравнение образования иодата) | 3 балла |
| 2. Уравнение реакции 4 (конпропорционирования иодида и иодата) – 1 балл | 1 балл |
| 3. Верная масса осадка с расчетом – 1 балл | 1 балл |

ИТОГО: 5 баллов

№ 3

1 вариант

В 1887 году Ф. Рауль сформулировал закон, согласно которому парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором (p_1) прямо пропорционально мольной доле растворителя x_1 : $p_1 = x_1 \cdot p_0$ (p_0 – давление насыщенного пара над *чистым* растворителем). При температуре 40 °С давление насыщенных паров над 330.88 мл чистого ацетона ($\rho = 0.7899$ г/мл) равно 422.0 мм. рт. ст., а при внесении 38.07 г вещества **X** парциальное давление ацетона над раствором стало 379.8 мм. рт. ст. Известно, что **X** образовано двумя различными неметаллами и имеет формулу вида AB_2 . *Выразите связь понижения парциального давления насыщенного пара растворителя при внесении неизвестного вещества с мольной долей этого вещества (x_2). Определите вещество X.*

Решение:

1. Так как в случае данной задачи раствор представляет двухкомпонентную систему, то $x_1 + x_2 = 1$. Выразим мольную долю растворителя: $x_1 = 1 - x_2$ и подставим в закон Рауля: $p_1 = (1 - x_2)p_0 = p_0 - x_2 p_0$. Преобразовав, получим: $(p_0 - p_1)/p_0 = x_2$, т.е. относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доли растворённого вещества.

2. Раскрыв понятие мольной доли: $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, выразим количество растворённого вещества: $n_2 = n_1 x_2 / (1 - x_2)$. Приняв, что $n = m/M$, получим: $\frac{m_2}{M_2} = \frac{m_1 x_2}{M_1 (1 - x_2)}$. Подставим в это выражение формулу из п. 2 и выразим молярную массу растворённого вещества:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 (1 - x_2)}{m_1 x_2} = \frac{m_2 M_1 \left(1 - \frac{p_0 - p_1}{p_0}\right) p_0}{m_1 (p_0 - p_1)} = \frac{m_2 M_1 p_1}{m_1 (p_0 - p_1)} = \frac{m_2 M_1 p_1}{\rho_1 V_1 (p_0 - p_1)}$$
$$M_2 = \frac{38.07 \text{ г} \cdot 58.08 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 379.8 \text{ мм рт. ст.}}{0.7899 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 330.88 \text{ мл} \cdot (422.0 \text{ мм рт. ст.} - 379.8 \text{ мм рт. ст.})} = 76.14 \text{ г/моль.}$$

3. Исходя из молярной массы, определим состав неизвестного вещества **X** — CS_2 , сероуглерод ($M = 76.14$ г/моль).

2 вариант

В 1887 году Ф. Рауль сформулировал закон, согласно которому парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором (p_1) прямо пропорционально мольной доле растворителя x_1 : $p_1 = x_1 \cdot p_0$ (p_0 – давление насыщенного пара над *чистым* растворителем). При температуре 20 °С давление насыщенных паров над 872.3 мл чистого тетрахлорметана ($\rho = 1.587$ г/мл) равно 89.56 мм. рт. ст., а при внесении 135.1 г вещества **Y** парциальное давление тетрахлорметана над раствором стало 80.60 мм. рт. ст. Известно, что **Y** образовано двумя различными неметаллами и имеет формулу вида A_2B_2 . *Выразите связь понижения парциального давления насыщенного пара растворителя при внесении неизвестного вещества с мольной долей этого вещества (x_2). Определите вещество Y.*

Решение:

1. Так как в случае данной задачи раствор представляет двухкомпонентную систему, то $x_1 + x_2 = 1$. Выразим мольную долю растворителя: $x_1 = 1 - x_2$ и подставим в закон Рауля: $p_1 = (1 - x_2)p_0 = p_0 - x_2p_0$. Преобразовав, получим: $(p_0 - p_1)/p_0 = x_2$, т.е. относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доли растворённого вещества.

2. Раскрыв понятие мольной доли: $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, выразим количество растворённого вещества: $n_2 = n_1x_2/(1 - x_2)$. Приняв, что $n = m/M$, получим: $\frac{m_2}{M_2} = \frac{m_1x_2}{M_1(1-x_2)}$. Подставим в это выражение формулу из п. 2 и выразим молярную массу растворённого вещества:

$$M_2 = \frac{m_2M_1(1-x_2)}{m_1x_2} = \frac{m_2M_1\left(1 - \frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)p_0}{m_1(p_0 - p_1)} = \frac{m_2M_1p_1}{m_1(p_0 - p_1)} = \frac{m_2M_1p_1}{\rho_1V_1(p_0 - p_1)}$$

$$M_2 = \frac{135.1 \text{ г} \cdot 153.8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 80.60 \text{ мм рт. ст.}}{1.587 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 872.3 \text{ мл} \cdot (89.56 \text{ мм рт. ст.} - 80.60 \text{ мм рт. ст.})} = 135.0 \text{ г/моль.}$$

3. Разделим молярную массу на 2: $M\left(\frac{X}{2}\right) = \frac{135.0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{2} = 67.5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ — на один мономер. Молярная масса представляет нецелое число, предположим, что в состав входит атом хлора: на него приходится 35.5, тогда остаток (32) приходится на серу. Таким образом, искомое соединение **X** — S_2Cl_2 , дитиодихлорид.

Рекомендации к оцениванию:

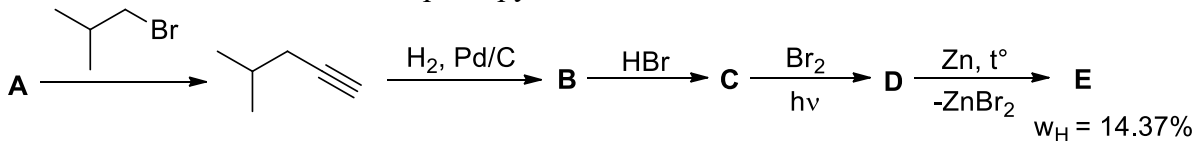
- | | |
|--|---------|
| 1. Выведена зависимость понижения парциального давления насыщенного пара растворителя от мольной доли растворенного вещества – 1 балл | 1 балл |
| 2. Определена молярная масса X – 3 балла | 3 балл |
| 3. На основании молярной массы определено вещество CS_2 (S_2Cl_2) – 1 балл (без расчёта молярной массы – 0.1 балла) | 1 балла |

ИТОГО: 5 баллов

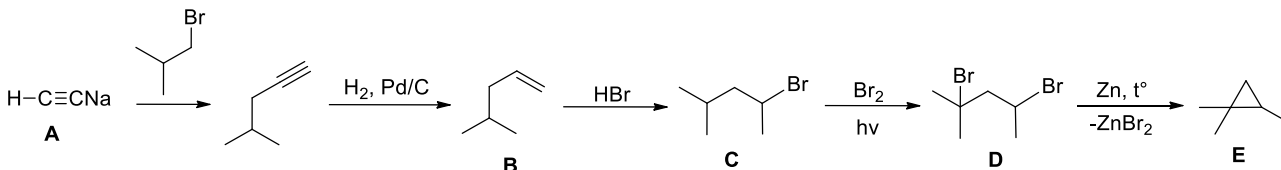
№ 4

1 вариант

Изобразите структурные формулы неизвестных соединений, обозначенных на схеме буквами **A – E**, если известно, что **E** не реагирует с KMnO_4 .



Решение:

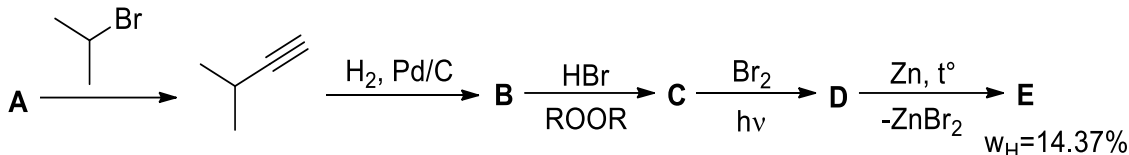


Нуклеофильное замещение атома брома на ацетиленовый фрагмент в изобутилбромиде происходит при взаимодействии с ацетиленидом натрия. Восстановление полученного 4-

метилпентина водородом на палладиевом катализаторе приводит к образованию 4-метилпент-1-ена, присоединение к которому бромоводорода по правилу Марковникова позволяет получить 2-бром-4-метилпентан. Бромирование на свету полученного бромалкана протекает преимущественно по третичному атому углерода и даёт 2,4-дибром-2-метилпентан. Полученный дибромид при нагревании в присутствии цинковой пыли (реакция Густавсона) циклизуется в 1,1,2-триметилциклопропан с элиминированием бромида цинка.

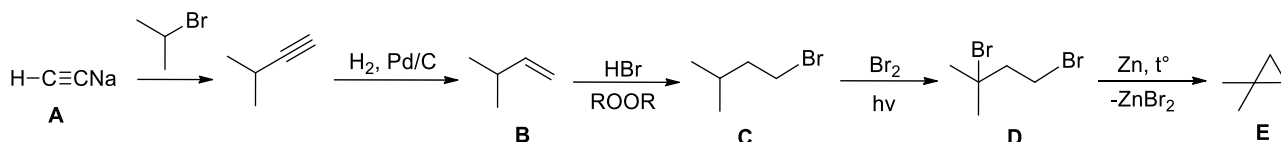
2 вариант

Изобразите структурные формулы неизвестных соединений, обозначенных на схеме буквами А – Е, если известно, что Е не реагирует с KMnO_4 .



Решение:

Нуклеофильное замещение атома брома на ацетиленовый фрагмент в изопропилбромиде происходит при взаимодействии с ацетиленидом натрия. Восстановление полученного 3-метилбутина водородом на палладиевом катализаторе приводит к образованию 3-метилбут-1-ена, присоединение к которому бромоводорода против правила Марковникова позволяет получить 1-бром-3-метилбутан. Бромирование на свету полученного бромалкана протекает преимущественно по третичному атому углерода и даёт 1,3-дибром-3-метилбутан. Полученный дибромид при нагревании в присутствии цинковой пыли (реакция Густавсона) циклизуется в 1,1,-диметилциклопропан с элиминированием бромида цинка.



Рекомендации к оцениванию:

Верные структурные формулы соединений А–Е – каждая по 1 баллу $1 \times 5 = 5$ баллов

ИТОГО: 5 баллов

№ 5

1 вариант

Вещество А подвергли щелочному гидролизу. В ходе разделения реакционной смеси выделили жидкость В, содержащую 41% кислорода по массе, и водный щелочной раствор оксалата натрия. При сгорании жидкости В образовалось только 0.072 г воды и 53.76 мл (н.у.) углекислого газа.

1. Установите, что представляет собой жидкость В, а также изобразите структурную формулу соединения А.

2. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза, приведенной в условии. Изменится ли состав продуктов в случае кислого гидролиза? Ваш ответ обоснуйте.

Решение:

Поскольку вещество **A** подвергается гидролизу, в продуктах которого присутствует оксалат натрия, логично предположить, что **A** является сложным эфиром щавелевой кислоты.

Представив состав жидкости **B** как $C_xH_yO_z$, определим ее молекулярную формулу по продуктам сгорания.

По массе воды можно определить содержание водорода:

в 18 г H_2O — 2 г H
в 0.072 г H_2O — **0.008 г H**

По объему углекислого газа можно определить содержание углерода:

в 22.4 л CO_2 — 12 г C
в 0.05376 л CO_2 — **0.0288 г C**

Общая масса, приходящаяся на эти два элемента $m(C) + m(H) = 0.0288 + 0.008 = 0.0368$ г, что составляет $\omega(C + H) = 100 - \omega(O) = 100 - 41 = 59\%$.

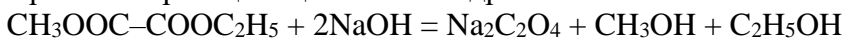
Тогда $m(O) = \frac{0.0368}{59} \cdot 41 = 0.0256$ г.

$x : y : z = \frac{0.0288}{12} : \frac{0.008}{1} : \frac{0.0256}{16} = 0.0024 : 0.008 : 0.0016 = 1.5 : 5 : 1 = 3 : 10 : 2$

Таким образом, простейшая формула **B** — $C_3H_{10}O_2$. Очевидно, что соединение предельное, однако, такой состав противоречит представлениям о валентностях элементов. Значит, жидкость **B** представляет собой смесь веществ. Единственный вариант с такой «общей» формулой — смесь метанола (CH_3OH) и этанола (C_2H_5OH). Следовательно, вещество **A** — смешанный сложный эфир щавелевой кислоты:

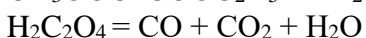
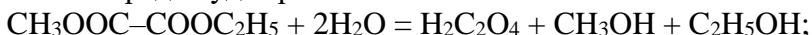


Уравнение реакции щелочного гидролиза:



В случае кислого гидролиза:

- вместо оксалата натрия будет образовываться щавелевая кислота, которая при нагревании в кислой среде будет разлагаться:



- помимо смеси двух спиртов при нагревании возможно образование в незначительном количестве трех простых эфиров: $CH_3OC_2H_5$, CH_3OCH_3 , $C_2H_5OC_2H_5$.

2 вариант

Вещество **A** подвергли щелочному гидролизу. В ходе разделения реакционной смеси выделили жидкость **B**, содержащую 41% кислорода, и водный щелочной раствор оксалата калия. При сгорании **B** образовалось только 158.4 мг углекислого газа и 0.1344 л паров воды (н.у.).

1. Установите, что представляет собой жидкость **B**, а также изобразите структурную формулу соединения **A**.

2. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза, приведенной в условии. Изменится ли состав продуктов в случае кислого гидролиза? Ваш ответ обоснуйте.

Решение:

Поскольку вещество **A** подвергается гидролизу, в продуктах которого присутствует оксалат калия, логично предположить, что **A** является сложным эфиром щавелевой кислоты.

Представив состав жидкости **В** как $C_xH_yO_z$, определим ее молекулярную формулу по продуктам сгорания.

По массе углекислого газа можно определить содержание углерода:

в 44 г CO_2 – 12 г С
в 0.1584 г CO_2 – **0.0432 г С**

По объему паров воды можно определить содержание водорода:

в 22,4 л H_2O – 2 г Н
в 0.1344 л H_2O – **0.012 г Н**

Общая масса, приходящаяся на эти два элемента $m(C) + m(H) = 0.0432 + 0.012 = 0.0552$ г, что составляет $\omega(C + H) = 100 - \omega(O) = 100 - 41 = 59\%$.

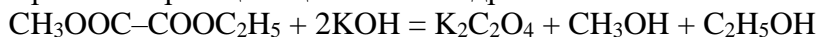
Тогда $m(O) = \frac{0.0552}{59} \cdot 41 = 0.0384$ г.

$x : y : z = \frac{0.0432}{12} : \frac{0.012}{1} : \frac{0.0384}{16} = 0.0036 : 0.012 : 0.0024 = 1.5 : 5 : 1 = 3 : 10 : 2$

Таким образом, простейшая формула **В** – $C_3H_{10}O_2$. Очевидно, что соединение предельное, однако, такой состав противоречит представлениям о валентностях элементов. Значит, жидкость **В** представляет собой смесь веществ. Единственный вариант с такой «общей» формулой – смесь метанола (CH_3OH) и этанола (C_2H_5OH). Следовательно, вещество **А** – смешанный сложный эфир щавелевой кислоты:

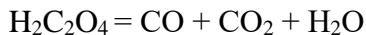
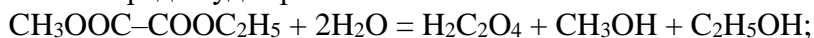


Уравнение реакции щелочного гидролиза:



В случае кислого гидролиза:

- вместо оксалата натрия будет образовываться щавелевая кислота, которая при нагревании в кислой среде будет разлагаться:



- помимо смеси двух спиртов при нагревании возможно образование в незначительном количестве трех простых эфиров: $CH_3OC_2H_5$, CH_3OCH_3 , $C_2H_5OC_2H_5$.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|---------------------|
| 1. Указание на сложный эфир щавелевой кислоты – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 2. Установление молекулярной формулы В – 1 балл | 1 балл |
| 3. Вывод, что В – смесь двух спиртов – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 4. Структурная формула А – 1 балл | 1 балл |
| 5. Уравнение щелочного гидролиза – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 6. Указание на изменение в составе продуктов кислого гидролиза: | 0.5 × 3 = 1.5 балла |
| - щавелевая кислота (формула или название) – 0.5 балла | |
| - указание на разложение щавелевой кислоты – 0.5 балла | |
| - указание на образование любого простого эфира – 0.5 балла | |

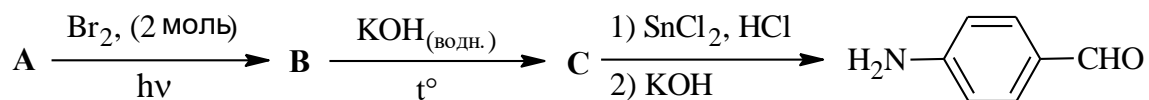
ИТОГО: 5 баллов

№ 6

1 вариант

Солянокислый раствор двуххлористого олова применяется в органическом синтезе в качестве селективного реагента для восстановления нитрогруппы.

1. Расшифруйте вещества **А** – **С** в следующей схеме, запишите их структурные формулы:

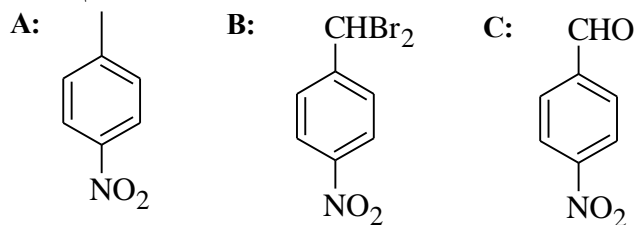


2. Напишите уравнения четырех реакций, отраженных на схеме.

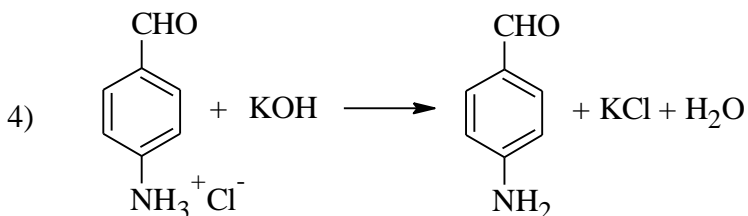
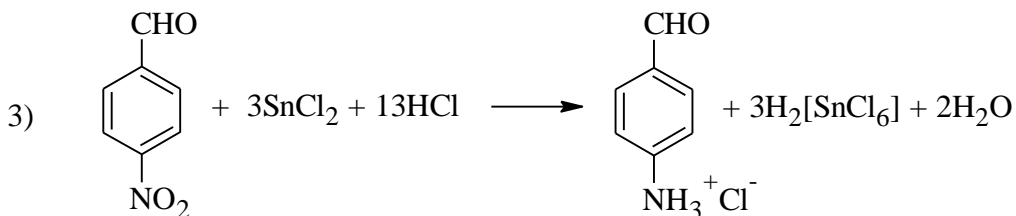
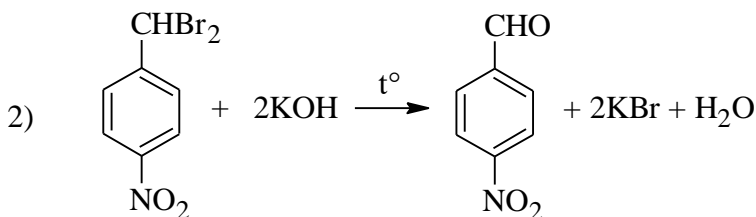
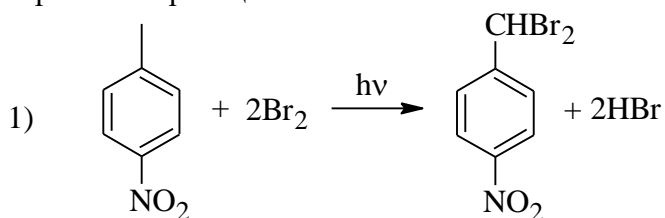
3. Какие еще соединения могут использоваться для восстановления нитрогруппы? Приведите не менее двух примеров.

Решение:

1. Структурные формулы веществ А – С:



2. Уравнения реакций:

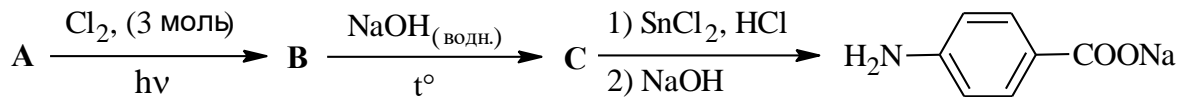


3. Для восстановления нитрогруппы также могут использоваться каталитическое восстановление водородом, Na_2S и другие реагенты.

2 вариант

Солянокислый раствор двухлористого олова применяется в органическом синтезе в качестве селективного реагента для восстановления нитрогруппы.

1. Расшифруйте вещества **A** – **C** в следующей схеме, запишите их структурные формулы:

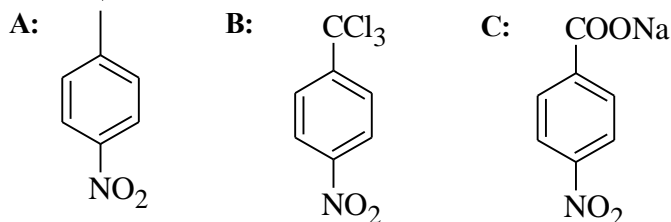


2. Напишите уравнения четырех реакций, отраженных на схеме.

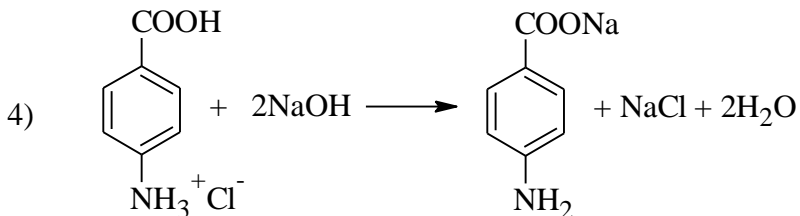
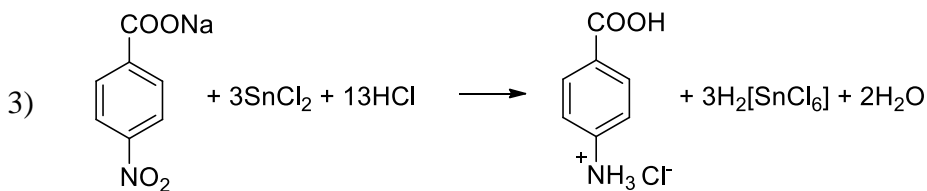
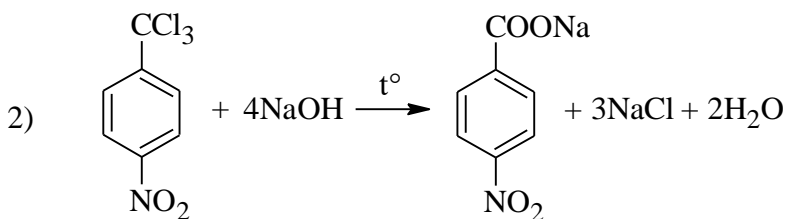
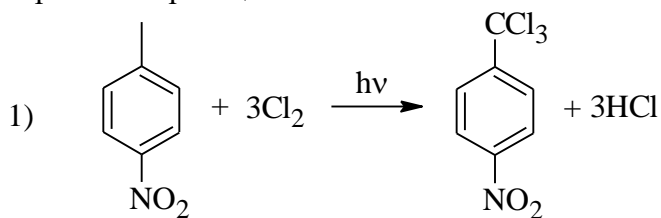
3. Какие еще соединения могут использоваться для восстановления нитрогруппы? Приведите не менее двух примеров.

Решение:

1. Структурные формулы веществ **A** – **C**:



2. Уравнения реакций:



3. Для восстановления нитрогруппы также могут использоваться каталитическое восстановление водородом, Na_2S и другие реагенты.

Рекомендации к оцениванию:

1. Структурные формулы А – С по 0,5 балла $0.5 \times 3 = 1.5$ балла
2. Уравнения реакций по 0.75 балла. Засчитывать уравнение реакции 3 с образованием SnO₂, SnOCl₂, SnCl₄ вместо H₂[SnCl₆]. $0.75 \times 4 = 3$ балла
3. Примеры соединений (до двух) по 0,25 балла $0.25 \times 2 = 0.5$ балла

ИТОГО: 5 баллов