

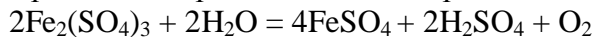
11 класс

I вариант

№ 1

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:

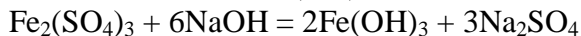
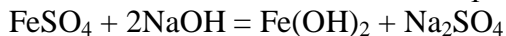


В растворе вначале содержалось 0,4 моль ионов Fe^{3+} . Подставив имеющиеся данные в условия в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

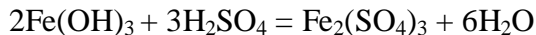
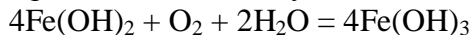
$$v(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0.00112}{8.314 \cdot 298} = 0.046 \text{ моль}$$

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.

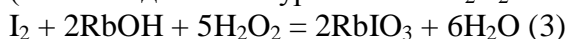
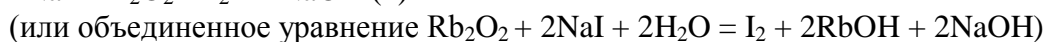
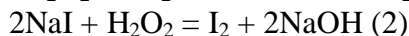
Рекомендации к оцениванию

1. Указание на двухступенчатый характер процесса электролиза 1 балл
2. Определение того, что электролиз шёл только по первой ступени 1 балл

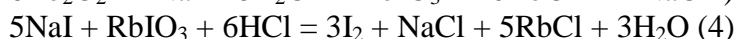
- | | |
|---|---------------------------|
| 3. Уравнение реакции электролиза | 0.5 балла |
| 4. Реакции осаждения гидроксида – каждая по 0.5 балла | $0.5 \times 2 = 1$ баллов |
| 5. Реакция окисления гидроксида в растворе | 1 балл |
| 6. Определение количества вещества | 0.5 балла |
| ИТОГО: | 5 баллов |

№ 2

В указанной системе возможно протекание следующих реакций:



(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.

Рекомендации к оцениванию

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Уравнения реакций 1-3 – по 1 баллу за каждое (или 3 балла за объединенное уравнение образования иодата). | $1 \times 3 = 3$ баллов |
| 2. Уравнение реакции 4 | 1 балл |
| 3. Верная масса осадка с расчетом | 1 балл |

ИТОГО: 5 баллов

№ 3

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:

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

$$M_2 = \frac{38.07 \text{ г} \cdot 58.08 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 379.8 \text{ мм рт. ст.}}{0.7899 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 330.88 \text{ мл} \cdot (422.0 \text{ мм рт. ст.} - 379.8 \text{ мм рт. ст.})} = 76.14 \text{ г/моль.}$$

3) Исходя из молярной массы, определим состав неизвестного вещества **X** — CS₂, сероуглерод ($M = 76.14$ г/моль).

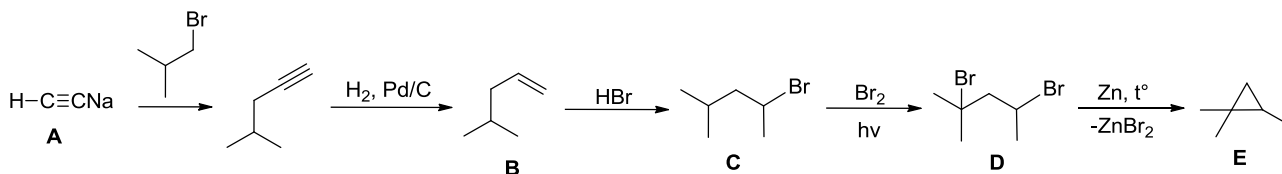
Рекомендации к оцениванию

- | | |
|---|--------|
| 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 балла
 3. На основании молярной массы определено вещество CS_2 (S_2Cl_2) – 1 балл (без расчёта молярной массы – 0.1 балла) 1 балл

ИТОГО: 5 баллов

№ 4



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.

Рекомендации к оцениванию

1. Верные структурные формулы соединений **A–E** – каждая по 1 баллу 1 × 5 = 5 баллов
ИТОГО: 5 баллов

№ 5

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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, 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:

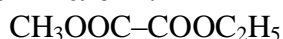
в 22.4 л CO_2 – 12 г C
 в 0.05376 л CO_2 – **0.0288 г C**

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

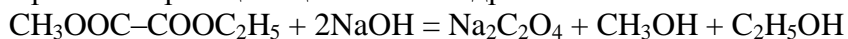
Тогда $m(\text{O}) = \frac{0.0368}{59} \cdot 41 = 0.0256$ г.

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

Таким образом, простейшая формула **B** – $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2$. 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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Следовательно, вещество **A** – смешанный сложный эфир щавелевой кислоты:

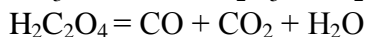
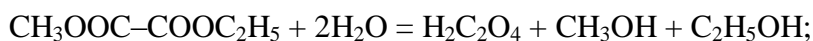


Уравнение реакции щелочного гидролиза:



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: $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, CH_3OCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$.

Рекомендации к оцениванию

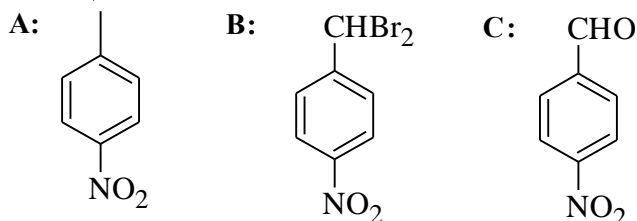
- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Указание на сложный эфир щавелевой кислоты – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 2. Установление молекулярной формулы B – 1 балл | 1 балла |
| 3. Вывод, что B – смесь двух спиртов – 0.5 балла | 0.5 балл |
| 4. Структурная формула A – 1 балл | 1 балла |
| 5. Уравнение щелочного гидролиза – 0.5 балла | 0.5 |
| 6. Указание на изменение в составе продуктов кислого гидролиза: | $0.5 \times 3 = 1.5$ 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:

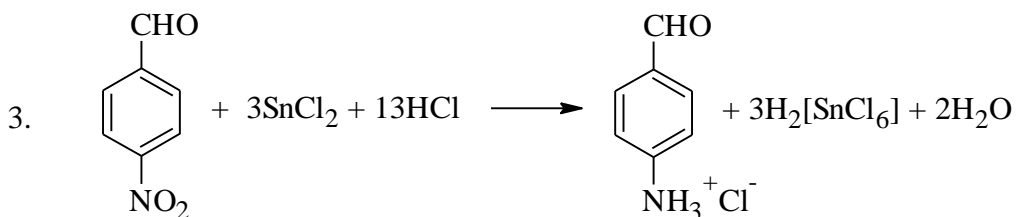
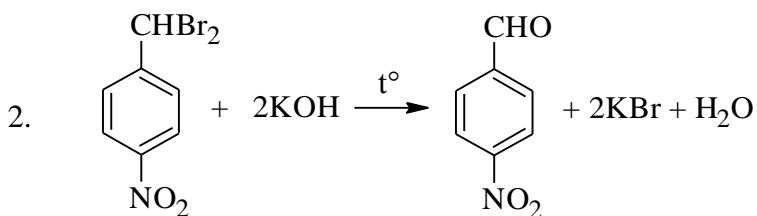
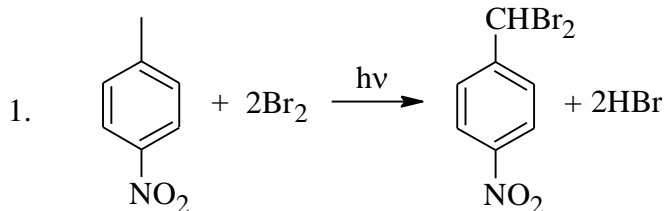
5 баллов

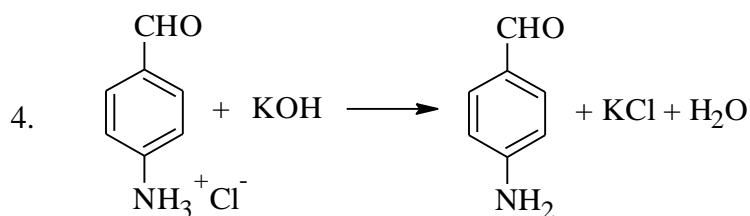
№ 6

1) 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 SnO_2 , SnOCl_2 , SnCl_4 вместо $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. | $0.75 \times 4 = 3$ балла |
| 3. Примеры соединений (до двух) по 0,25 балла | $0.25 \times 2 = 0.5$ балла |

ИТОГО: **5 баллов**

II вариант

№ 1

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:

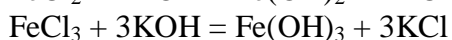
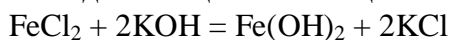


В растворе вначале содержалось 0,1 моль ионов Fe^{3+} . Подставив имеющиеся данные в условия в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

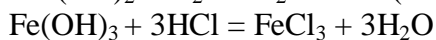
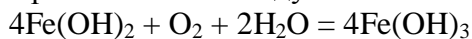
$$v(\text{Cl}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0.00112}{8.314 \cdot 303} = 0.045 \text{ моль}$$

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.

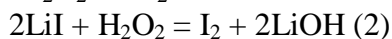
Рекомендации к оцениванию

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

ИТОГО: **5 баллов**

№ 2

В указанной системе возможно протекание следующих реакций:



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

$\text{I}_2 + 2\text{CsOH} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CsIO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)

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

$6\text{Cs}_2\text{O}_2 + 2\text{LiI} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{CsIO}_3 + 10\text{CsOH} + 2\text{LiOH}$)

$10\text{LiI} + 2\text{CsIO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{I}_2 + \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 5\text{Li}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (4)

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). 1 × 3 = 3 баллов
2. Уравнение реакции 4 1 балл
3. Верная масса осадка с расчетом 1 балл

ИТОГО: 5 баллов

№ 3

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

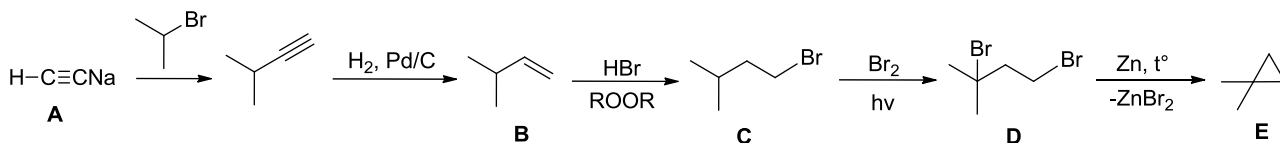
1. Выведена зависимость понижения парциального давления насыщенного пара растворителя от мольной доли растворенного вещества – 1 балл 1 балл
2. Определена молярная масса **X** – 3 балла 3 балла
3. На основании молярной массы определено вещество CS_2 (S_2Cl_2) – 1 балл (без расчёта молярной массы – 0.1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

ИТОГО: 5 баллов

№ 4

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

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

№ 5

Поскольку вещество А подвергается гидролизу, в продуктах которого присутствует оксалат калия, логично предположить, что А 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:

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 44 \text{ г } CO_2 & - & 12 \text{ г } C \\ \text{в } 0.1584 \text{ г } CO_2 & - & \mathbf{0.0432 \text{ г } C} \end{array}$$

По объему паров воды можно определить содержание водорода:

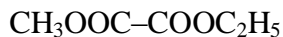
$$\begin{array}{rcl} \text{в } 22,4 \text{ л } H_2O & - & 2 \text{ г } H \\ \text{в } 0.1344 \text{ л } H_2O & - & \mathbf{0.012 \text{ г } H} \end{array}$$

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

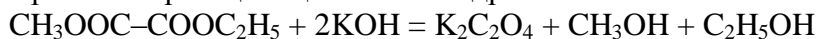
$$\text{Тогда } m(O) = \frac{0.0552}{59} \cdot 41 = 0.0384 \text{ г.}$$

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

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:

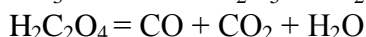
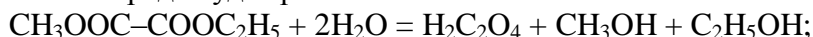


Уравнение реакции щелочного гидролиза:



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 балла
 3. Вывод, что В – смесь двух спиртов – 0.5 балла 0.5 балл

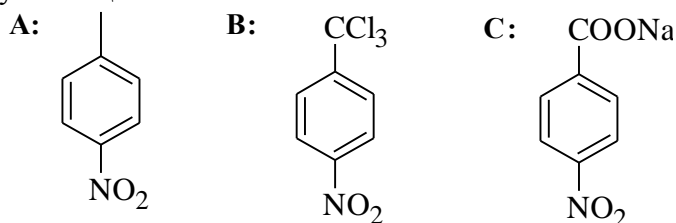
4. Структурная формула А – 1 балл 1 балла
 5. Уравнение щелочного гидролиза – 0.5 балла 0.5 балла
 6. Указание на изменение в составе продуктов кислого гидролиза: 0.5 × 3 = 1.5 балла
 щавелевая кислота (формула или название) – 0.5 балла
 указание на разложение щавелевой кислоты – 0.5 балла
 указание на образование любого простого эфира – 0.5 балла

ИТОГО:

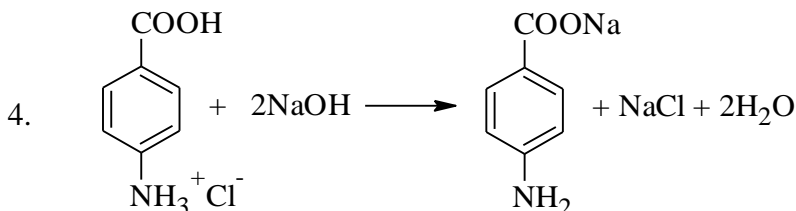
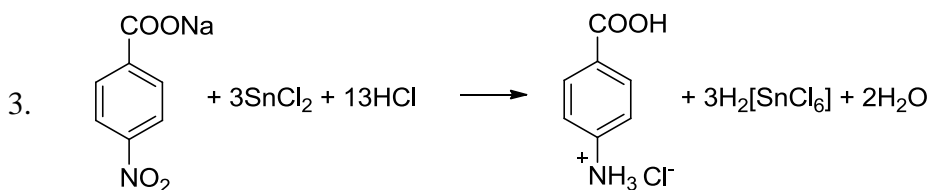
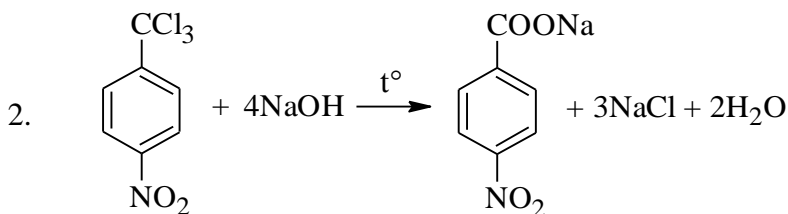
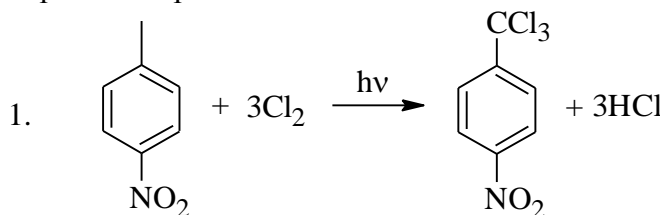
5 баллов

№ 6

1) Структурные формулы веществ А – С:



2) Уравнения реакций:



3) Для восстановления нитрогруппы также могут использоваться каталитическое восстановление водородом, Na₂S и другие реагенты.

Рекомендации к оцениванию

1. Структурные формулы А – С по 0,5 балла 0.5 × 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 × 4 = 3 балла
 3. Примеры соединений (до двух) по 0,25 балла 0.25 × 2 = 0.5 балла

ИТОГО:

5 баллов