**РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ОТБОРОЧНОГО (РАЙОННОГО) ЭТАПА**

**Теоретический тур**

**11 класс**

**№ 1**

**1 вариант**

Водный раствор Fe2(SO4)3 c концентрацией 1 моль/л объемом 200 мл подвергли электролизу на инертных электродах. Когда на аноде выделилось 1.12 л газа (25 оС, 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 Fe2(SO4)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:

2Fe2(SO4)3 + 2H2O = 4FeSO4 + 2H2SO4 + O2

В растворе вначале содержалось 0,4 моль ионов Fe3+. Подставив имеющие данные в условии в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

Следовательно, электролиз протекал только по первому этапу, притом не полностью, часть Fe2(SO4)3 осталась в растворе.

Осаждаемое щелочью вещество представляло собой смесь гидроксидов:

FeSO4 + 2NaOH = Fe(OH)2 + Na2SO4

Fe2(SO4)3 + 6NaOH = 2Fe(OH)3 + 3Na2SO4

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

4Fe(OH)2 + O2 + 2H2O = 4Fe(OH)3

2Fe(OH)3 + 3H2SO4 = Fe2(SO4)3 + 6H2O

Для растворения осадка требуется 0,6 моль серной кислоты.

**2 вариант**

Водный раствор FeCl3 c 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 оС, 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:

2FeСl3 = 2FeCl2 + Cl2

В растворе вначале содержалось 0,1 моль ионов Fe3+. Подставив имеющие данные в условии в систематических единицах в уравнение Менделеева-Клапейрона, можно вычислить количество газа:

Следовательно, электролиз протекал только по первому этапу, притом не полностью, часть FeCl3 осталась в растворе.

Осаждаемое щелочью вещество представляло собой смесь гидроксидов:

FeCl2 + 2KOH = Fe(OH)2 + 2KCl

FeCl3 + 3KOH = Fe(OH)3 + 3KCl

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

4Fe(OH)2 + O2 + 2H2O = 4Fe(OH)3

Fe(OH)3 + 3HCl = FeCl3 + 3H2O

Для растворения осадка требуется 0,3 моль хлороводорода.

**Рекомендации к оцениванию:**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Указание на двухступенчатый характер процесса электролиза – 1 балл | *1 балл* |
| 1. Определение того, что электролиз шёл только по первой ступени – 1 балл | *1 балл* |
| 1. Уравнение реакции электролиза – 0.5 балла | *0.5 балла* |
| 1. Реакции осаждения гидроксида – каждая по 0.5 балла | *0.5 × 2 = 1 балл* |
| 1. Реакция окисления гидроксида в растворе – 1 балл | *1 балл* |
| 1. 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 рН = 3 соляной кислотой. Определите массу выпавшего при этом осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

**Решение:**

В указанной системе возможно протекание следующих реакций:

Rb2O2 + 2H2O = 2RbOH + 2H2O2 (1)

2NaI + H2O2 = I2 + 2NaOH (2)

(или объединенное уравнение Rb2O2 + 2NaI + 2H2O = I2 + 2RbOH + 2NaOH)

I2 + 2RbOH + 5H2O2 = 2RbIO3 + 6H2O (3)

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

6Rb2O2 + 2NaI + 6H2O = 2RbIO3 + 10RbOH + 2NaOH)

5NaI + RbIO3 + 6HCl = 3I2 + NaCl + 5RbCl + 3H2O (4)

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\*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 рН = 3 серной кислотой. Определите массу выпавшего при этом осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

**Решение:**

В указанной системе возможно протекание следующих реакций:

Cs2O2 + 2H2O = 2CsOH + 2H2O2 (1)

2LiI + H2O2 = I2 + 2LiOH (2)

(или объединенное уравнение Cs2O2 + 2LiI + 2H2O = I2 + 2CsOH + 2LiOH)

I2 + 2CsOH + 5H2O2 = 2CsIO3 + 6H2O (3)

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

6Cs2O2 + 2LiI + 6H2O = 2CsIO3 + 10CsOH + 2LiOH)

10LiI + 2CsIO3 + 6H2SO4 = 6I2 + Cs2SO4 + 5Li2SO4 + 6H2O (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\*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* |
| 1. Уравнение реакции 4 (конпропорционирования иодида и иодата) – 1 балл | *1 балл* |
| 1. 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 (р1) прямо пропорционально мольной доле растворителя *x*1: p1 = *x*1∙po (ро – давление насыщенного пара над *чистым* растворителем). При температуре 40 оС давление насыщенных паров над 330.88 мл чистого ацетона (ρ = 0.7899 г/мл) равно 422.0 мм. рт. ст., а при внесении 38.07 г вещества **Х** парциальное давление ацетона над раствором стало 379.8 мм. рт. ст. Известно, что **X** образовано двумя различными неметаллами и имеет формулу вида АB2. *Выразите связь понижения парциального давления насыщенного пара растворителя при внесении неизвестного вещества с мольной долей этого вещества (х2). Определите вещество* ***X****.*

**Решение:**

1.Так как в случае данной задачи раствор представляет двухкомпонентную систему, то . Выразим мольную долю растворителя: и подставим в закон Рауля: . Преобразовав, получим: , т.е. относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доли растворённого вещества.

2.Раскрыв понятие мольной доли: , выразим количество растворённого вещества: . Приняв, что , получим: . Подставим в это выражение формулу из п. 2 и выразим молярную массу растворённого вещества:

3.Исходя из молярной массы, определим состав неизвестного вещества **X** — СS2, сероуглерод ().

**2 вариант**

В 1887 году Ф. Рауль сформулировал закон, согласно которому парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором (р1) прямо пропорционально мольной доле растворителя *x*1: p1 = *x*1∙po (ро – давление насыщенного пара над *чистым* растворителем). При температуре 20 оС давление насыщенных паров над 872.3 мл чистого тетрахлорметана (ρ = 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 А2B2. *Выразите связь понижения парциального давления насыщенного пара растворителя при внесении неизвестного вещества с мольной долей этого вещества (х2). Определите вещество* ***Y****.*

**Решение:**

1.Так как в случае данной задачи раствор представляет двухкомпонентную систему, то . Выразим мольную долю растворителя: и подставим в закон Рауля: . Преобразовав, получим: , т.е. относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доли растворённого вещества.

2.Раскрыв понятие мольной доли: , выразим количество растворённого вещества: . Приняв, что , получим: . Подставим в это выражение формулу из п. 2 и выразим молярную массу растворённого вещества:

3. Разделим молярную массу на 2:  — 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** — S2Cl2, дитиодихлорид.

**Рекомендации к оцениванию:**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Выведена зависимость понижения парциального давления  насыщенного пара растворителя от мольной доли растворенного вещества – 1 балл | *1 балл* |
| 1. Определена молярная масса **Х** – 3 балла | *3 балл* |
| 1. На основании молярной массы определено вещество CS2 (S2Cl2) – 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 **А** – **Е**, если известно, что **Е** не реагирует с KMnO4.



**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 KMnO4.



**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 × 5 = 5 баллов* |
| **ИТОГО:** | *5 баллов* |

**№ 5**

**1 вариант**

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

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 натрия, логично предположить, что **A** является сложным эфиром щавелевой кислоты.

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

По массе воды можно определить содержание водорода:

в 18 г H2O – 2 г H

в 0.072 г H2O – **0.008 г H**

По объему углекислого газа можно определить содержание углерода:

в 22.4 л CO2 – 12 г C

в 0.05376 л CO2 – **0.0288 г C**

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

Тогда m(O) = = 0.0256 г.

x : y : z = = 0.0024 : 0.008 : 0.0016 = 1.5 : 5 : 1 = 3 : 10 : 2

Таким образом, простейшая формула **B** – C3H10O2. 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 (CH3OH) и этанола (C2H5OH). Следовательно, вещество **A** – смешанный сложный эфир щавелевой кислоты:

CH3OOC–COOC2H5

Уравнение реакции щелочного гидролиза:

CH3OOC–COOC2H5 + 2NaOH = Na2C2O4 + CH3OH + C2H5OH

В случае кислого гидролиза:

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

CH3OOC–COOC2H5 + 2H2O = H2C2O4 + CH3OH + C2H5OH;

H2C2O4 = СО + СО2 + Н2О

- помимо смеси двух спиртов при нагревании возможно образование в незначительном количестве трех простых эфиров: CH3OC2H5, CH3OCH3, C2H5OC2H5.

**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 **B** как CxHyOz, определим ее молекулярную формулу по продуктам сгорания.

По массе углекислого газа можно определить содержание углерода:

в 44 г CO2 – 12 г C

в 0.1584 г CO2 – **0.0432 г C**

По объему паров воды можно определить содержание водорода:

в 22,4 л H2O – 2 г H

в 0.1344 л H2O – **0.012 г H**

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

Тогда m(O) = = 0.0384 г.

x : y : z = = 0.0036 : 0.012 : 0.0024 = 1.5 : 5 : 1 = 3 : 10 : 2

Таким образом, простейшая формула **B** – C3H10O2. 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 (CH3OH) и этанола (C2H5OH). Следовательно, вещество **A** – смешанный сложный эфир щавелевой кислоты:

CH3OOC–COOC2H5

Уравнение реакции щелочного гидролиза:

CH3OOC–COOC2H5 + 2KOH = K2C2O4 + CH3OH + C2H5OH

В случае кислого гидролиза:

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

CH3OOC–COOC2H5 + 2H2O = H2C2O4 + CH3OH + C2H5OH;

H2C2O4 = СО + СО2 + Н2О

- помимо смеси двух спиртов при нагревании возможно образование в незначительном количестве трех простых эфиров: CH3OC2H5, CH3OCH3, C2H5OC2H5.

**Рекомендации к оцениванию:**

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

**№ 6**

**1 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:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) |  |
|  |  |
| 2) |  |
|  |  |
| 3) |  |
|  |  |
| 4) |  |

3. Для восстановления нитрогруппы также могут использоваться каталитическое восстановление водородом, Na2S 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:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) |  |
|  |  |
| 2) |  |
|  |  |
| 3) |  |
|  |  |
| 4) |  |

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

**Рекомендации к оцениванию:**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Структурные формулы **A** – **C** по 0,5 балла | *0.5 × 3 = 1.5 балла* |
| 1. Уравнения реакций по 0.75 балла. Засчитывать уравнение реакции 3 с образованием SnO2, SnOCl2, SnCl4 вместо H2[SnCl6]. | *0.75 × 4 = 3 балла* |
| 1. Примеры соединений (до двух) по 0,25 балла | *0.25 × 2 = 0.5 балла* |
| **ИТОГО:** | *5 баллов* |