

11 класс
Решения и критерии:

Задача 1

Определить элемент **С** можно из состава хлоридов.

Если **С** имеет степень окисления +1,

$$\omega(C) = \frac{M(C)}{M(C) + M(Cl)}, \text{ откуда } 0,4406 = \frac{M(C)}{M(C) + 35,5}; M(C) = 27,9$$

Если **С** имеет степень окисления +2, то из того же соотношения получаем:

$$M(C) = 55,91.$$

Если степень окисления +3, то:

$$0,3443 = \frac{M(C)}{M(C) + 3M(Cl)},$$

откуда $M(C) = 55,9$.

С– Fe

D– FeCl₂, хлорид железа(II)

E– FeCl₃, хлорид железа(III)

Состав соединений **A** и **B** можно вычислить из массовых долей элементов.

Соединение **A**:

$$n(K):n(Fe):N(C):n(N) = \frac{35,64}{39,1} : \frac{16,97}{55,85} : \frac{21,88}{12} : \frac{25,51}{14} = 3: 1: 6: 6$$

A – K₃[Fe(CN)₆]

Соединение **B**:

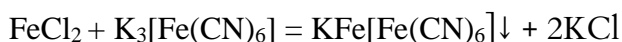
$$n(K):n(Fe):N(C):n(N) = \frac{42,39}{39,1} : \frac{15,21}{55,85} : \frac{19,57}{12} : \frac{22,83}{14} = 4: 1: 6: 6$$

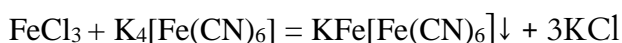
B – K₄[Fe(CN)₆]

Исторические названия соединений **A** и **B**– красная кровяная соль и желтая кровяная соль соответственно.

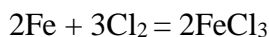
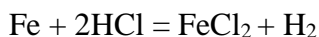
Состав **F** устанавливается аналогично из массовой доли железа - KFe[Fe(CN)₆]

Взаимодействие хлоридов **D** и **E** с веществами **A** и **B** соответственно:

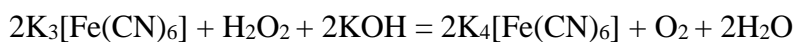




Получение веществ **D** и **E** из элемента **C**:



Реакции **A** с пероксидом водорода и хлорида **E** с йодидом калия соответственно:



Критерии оценивания:

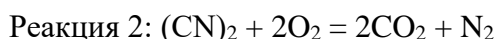
1. Формулы соединений **A-F** **по 2 балла**
2. Названия соединений **A** и **B** **по 1 баллу**
3. Уравнения реакций 1-4
(Уравнения с неверными коэффициентами оценивать **по 1 баллу** половиной баллов)
4. Уравнения получения веществ **D** и **E** из элемента **C**
Уравнения с неверными коэффициентами оценивать половиной **По 1 баллу** баллов)

Итого: 20 баллов

Задача 2

При горении углерода в атмосфере азота в электрической дуге образуется дициан, название созвучно с именем Тициана Вечеллио. При взаимодействии с водным раствором аммиака дициан ведёт себя подобно галогенам, образуя с щелочами смесь солей – цианида и цианата. Кроваво-красное окрашивание с тиоцианатами является качественной реакцией на ионы железа (III).

A – N_2 , азот. **B** – $(\text{CN})_2$, дициан или циан. **B** – NH_4CN , цианид аммония. **Г** – NH_4OCN – цианат аммония. **Д** – NH_4SCN , тиоцианат аммония или роданид аммония.



Реакция 3: $(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{CN} + \text{NH}_4\text{OCN} + \text{H}_2\text{O}$

Реакция 4: $\text{NH}_4\text{CN} + \text{S} = \text{NH}_4\text{SCN}$

Реакция 5: $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ также принимается ответ в виде $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{(x-3)-}$, где $x = 1-6$

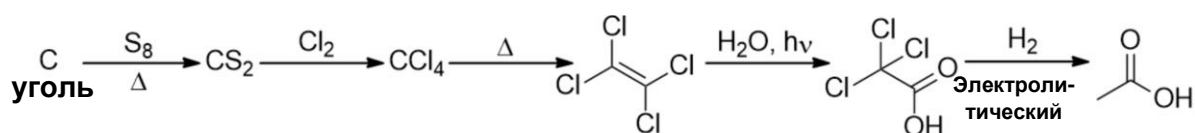
Реакция 6: $\text{NH}_4\text{OCN} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Критерии оценивания:

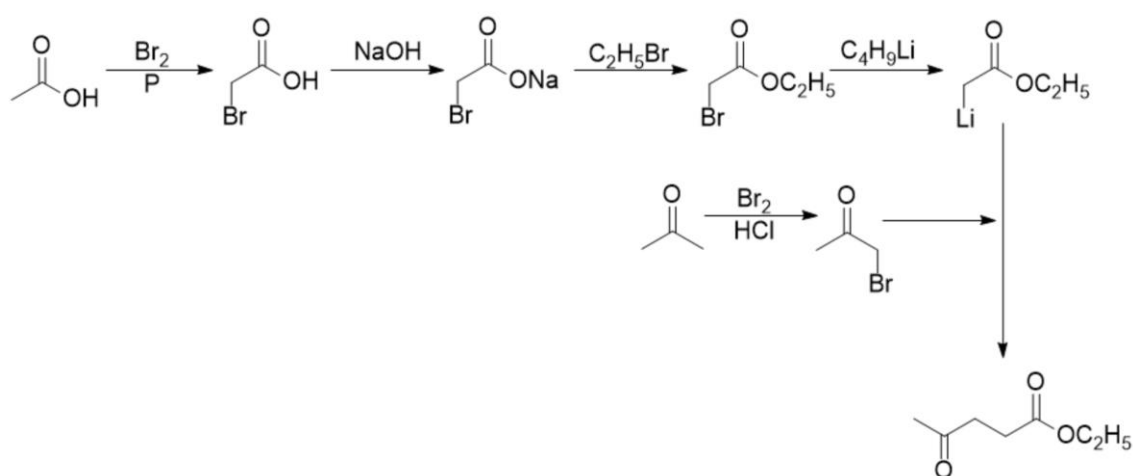
1. Формулы соединений Б-Д	по 1,5 балла
Формула соединения А	1 балл
2. Названия соединений Б-Д	по 1,5 балла
Название соединения А	1 балл
3. Уравнения <i>реакций 1-6</i>	
(Уравнения с неверными коэффициентами оценивать по 1 баллу половиной баллов)	
Итого:	20 баллов

Задача 3

В ходе взаимодействия углерода с серой образуется сероуглерод **A** – CS_2 . В ходе дальнейшего хлорирования образуется хлорид углерода, который с учётом валентности можно представить в виде **B** – CCl_4 . При выводе формулы вещества **C** следует использовать массовую долю хлора в соединении. Таким образом, соединение **C** можно представить в виде формулы CCl_n , так как никакой другой элемент не вводится в молекулы в ходе реакций. Из массовой доли хлора можно вывести формулу вещества **C** как $(\text{CCl}_2)_n$. Однако, с учётом валентности углерода, следует заметить, что данное превращение возможно только с учётом димеризации молекулы, что приводит к формуле вещества **C** – C_2Cl_4 . При гидролизе вещества **C** происходит миграция атома хлора и образование карбоновой группы, что указывает на формулу **D** – CCl_3COOH . Дальнейшее восстановление водородом приводит к образованию **X** – уксусной кислоты. В итоге, полученная цепочка превращений выглядит следующим образом:



В ходе бромирования уксусной кислоты в присутствии красного фосфора наблюдается присоединение брома в α -положение. Дальнейшая обработка гидроксидом натрия приводит к образованию соли. Обработка бромэтаном приводит к образованию сложного эфира. Бутиллитий замещает бром в α -положении на литий. При расшифровке побочной цепочки с ацетоном, в ходе бромирования ацетона получается бромацетон, который при взаимодействии с веществом **Н** образует дополнительную С-С связь с уходом бромида лития из среды реакции:



Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. Указаны формула веществ X, A-D | по 2 балла |
| 2. Указаны формула веществ E, F | по 1 баллу |
| Указаны формула веществ G-I, Y | по 2 балла |

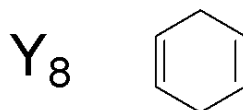
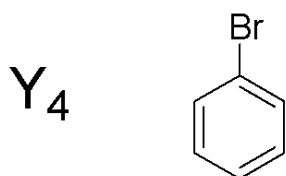
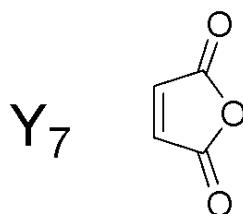
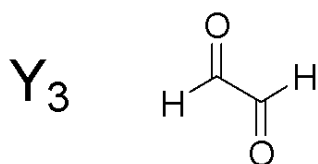
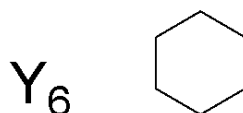
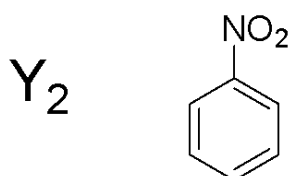
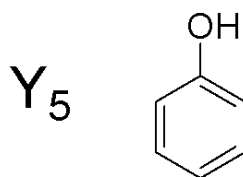
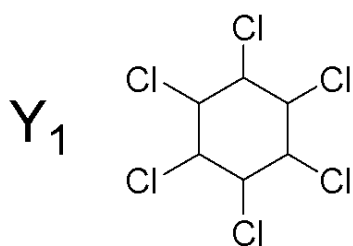
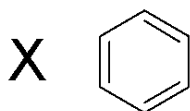
Итого: 20 баллов

Задача 4

Описанные свойства соединения **X** и массовая доля углерода в нем указывают на бензол.

Соединение **Y₁** – гексахлорциклогексан или линдан получается при радикальном хлорировании бензола на свету. **Y₂** – нитробензол, продукт нитрования бензола нитрующей смесью. **Y₃** – глиоксаль или щавелевый альдегид получается при восстановительном озонлизе бензола. **Y₄** – бромбензол, продукт электрофильного ароматического замещения. В качестве катализатора выступает образующийся бромид железа(III). **Y₅** – фенол,

получающийся окислением бензола реактивом Фентона. Фиолетовое окрашивание обусловлено образованием фенолята железа. Y_6 – циклогексан – продукт полного гидрирования бензола в жестких условиях. Y_7 – малеиновый ангидрид, выступающий в качестве диенофила в реакции Дильса-Альдера. Y_8 – 1,4-циклогексадиен, получающийся восстановлением бензола по Бёрчу.



Критерии оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Структурная формула соединения X | 2 балла |
| 2. Название соединения X | 2 балла |
| 3. Структурные формулы соединений $Y_1 - Y_8$ | по 2 балла |

Итого: **20 баллов**

Задача 5

1.

$$m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$\ln\left(\frac{800}{1000}\right) = -k \cdot t, \quad \text{тогда } t = \ln(10/8)/k \approx 297,5 \text{ с или 5 мин}$$

2.

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k \cdot t, \quad \text{тогда } t = \ln(2)/k \approx 924,2 \text{ с или 15,4 мин}$$

$$\ln\left(\frac{2}{3}\right) = -k \cdot t, \quad \text{тогда } t = \ln(1,5)/k \approx 540,6 \text{ с или 9 мин}$$

3.

$$\frac{r(T_1)}{r(T_2)} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} = 2,3^{\frac{25 - (-5)}{10}} \approx 12,2 \text{ раза}$$

4.

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} = 2,3^{\frac{40 - 20}{10}} \approx 5,29,$$

$$k(T_1) = 5,29 * 7,5 * 10^{-4} = 4 * 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$\ln \ln \left(\frac{70}{100}\right) = -k(T_1) \cdot t, \quad \text{тогда } t = \ln(100/70)/k(T_1) \approx 89 \text{ с}$$

Критерии оценивания:

1. Расчет времени, за которое можно съесть 200 г мороженого **3 балла**
2. Расчет времени поедания 50% и трети порции **По 2,5 балла**
3. Расчет отношения скоростей при температурах 25°C и 5°C **4 балла**
4. Расчет времени, за которое возможно съесть 30% порции при 40°C **8 баллов**
(За расчет значения константы при температуре 40°C ставить половину баллов)

Итого:

20 баллов

Задача 6

	РЕШЕНИЕ	Баллы
1.	$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ <p style="text-align: center;">0,001 М 0,002 М</p>	1
	<p>Водный раствор йода несмотря на крайне малую растворимость йода в воде (менее 0,3 г/л) имеет интенсивную желтую окраску. При добавлении раствора тиосульфата натрия окраска бледнеет и, когда окраска становится еле заметной, добавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала. Исчезновение ярко-синей окраски комплекса йода с амилозой означает достижение точки эквивалентности</p>	1
	$c_{0\text{водн}} = \frac{9,75 \cdot 0,002}{2 \cdot 10} = 9,75 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)} = 0,248 \text{ г/л}$ $c_{\text{водн}} = \frac{3,75 \cdot 0,002}{2 \cdot 10} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)} = 0,095 \text{ г/л}$	2
2.	<p>Составим уравнение материального баланса экстракций</p> $c_{0\text{водн}} \oplus V_{\text{водн}} = c_{\text{водн}} \oplus V_{\text{водн}} + c_{\text{орг}} \oplus V_{\text{орг}} = c_{\text{водн}} \oplus V_{\text{водн}} + D \oplus c_{\text{водн}} \oplus V_{\text{орг}} = c_{\text{водн}} (V_{\text{водн}} + D \oplus V_{\text{орг}})$ <p>где $c_{0\text{водн}}$ начальная концентрация в водной фазе; $c_{\text{водн}}$ равновесная концентрация в воде; $c_{\text{орг}}$ равновесная концентрация в CCl_4, причем $c_{\text{орг}} = D \oplus c_{\text{в}}$. Отсюда следуют выражения:</p> $D = \left(\frac{c_{0\text{водн}}}{c_{\text{водн}}} - 1 \right) \cdot \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{орг}}} \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{в}} = \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + D \cdot V_{\text{орг}}}$	2
	$D = \left(\frac{9,75}{3,75} - 1 \right) \cdot \frac{1}{0,02} = 80,0 \quad \alpha_{\text{в}} = \frac{c_{\text{водн}}}{c_{0\text{водн}}} = \frac{3,75}{9,75} = 0,385; \quad R = 1 \quad \alpha_{\text{в}} = 0,615$	2
3.	<p>При однократной экстракции в водной фазе остается одна и та же доля растворенного вещества ($\alpha_{\text{в}}$). При многократной экстракции (при условии одинакового объемного соотношения фаз) доля вещества, оставшегося в воде – $\alpha_{\text{водн}}^n$. Поэтому R составляет:</p> $R = 1 \quad \alpha_{\text{водн}}^n = 1 - \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + D \cdot V_{\text{орг}}} \right)^n, \quad \text{где } n \text{ число экстракций}$	2

	<p>При пятикратной экстракции порциями по 4 мл $R = 1 - \left(\frac{1}{1+80 \cdot 0,004}\right)^5 = 0,750$</p> <p>$R$ увеличивается в $\frac{R_5}{R_1} = \frac{0,75}{0,615} = 1,22$ раз или на 22 %</p>	
4.	<p>При извлечении более 97 % йода в воде должно остаться менее 3 % йода:</p> <p>$\left(\frac{1}{1+80 \cdot 0,02}\right)^n < 0,03$ откуда $n > 3,67$ необходима четырёхкратная 2 экстракция по 20 мл</p>	
	<p>При однократной экстракции для извлечения > 97 % йода необходим объем CCl_4:</p> <p>$\frac{1}{1+80 \cdot V_{орг}} < 0,03$ $V_{орг} > 404$ мл (более, чем в 5 раз больше, чем при 1 пятикратной)</p>	
5.	<p>Общая масса йода в двух фазах $m(I_2) = V_{водн} \cdot c_{водн} + V_{орг} \cdot c_{орг}$ после установления равновесия в воде: $c_{водн} = \frac{V_{водн} \cdot c_{водн} + V_{орг} \cdot c_{орг}}{V_{водн} + D \cdot V_{орг}} = \frac{100 \cdot 0,1 + 5 \cdot 20}{100 + 80 \cdot 5} = \frac{110}{500} = 0,22$ (мг/мл) 2</p> <p>$c_{орг} = c_{водн} \cdot D = 0,22 \cdot 80 = 17,6$ (мг/мл)</p>	
6.	<p>Если в воде содержится щелочь в достаточном количестве, йод из органического экстрагента нацело реэкстрагируется в воду благодаря протеканию реакции: 1</p> <p>$3I_2 + 6NaOH = NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$</p>	
	<p>Найдем количества веществ в воде:</p> <p>$\nu(I_2) = \frac{12,7 \cdot 60}{254} = 3$ (ммоль); $\nu(NaOH) = 0,15 \cdot 50 = 7,5$ (ммоль) – щелочь в избытке</p> <p>$\nu(NaIO_3) = \nu(I_2)/3 = 3/3 = 1$ (ммоль) $c(NaIO_3) = 1/50 = 0,02$ ммоль/мл $= 0,02$ моль/л 4</p> <p>$\nu(NaI) = \nu(I_2) \cdot 5/3 = 3 \cdot 5/3 = 5$ (ммоль) $c(NaI) = 5/50 = 0,1$ ммоль/мл = $0,1$ моль/л</p> <p>$\nu(NaOH) = 7,5 - 6 = 1,5$ (ммоль) $c(NaOH) = 1,5/50 = 0,03$ ммоль/мл $= 0,03$ моль/л</p> <p>В CCl_4 йода не осталось $c_{орг}(I_2) = 0$</p>	
	Итого	20