

Министерство образования и науки УР
АОУ ДПО УР «Институт развития образования»
Муниципальный этап ВСОШ по химии 2021-2022 учебный год
г. Ижевск
11 класс

Максимальное количество баллов – 89 баллов

Решение задачи № 1.

1. Очевидно, что изомерными бутадиенами могут быть только бутадиен-1,3 и бутадиен-1,2 – т.е. сопряженный диен и кумулированный.

.....1 балл

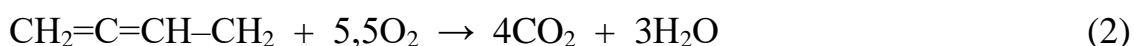
2. В бутадиене-1,2 избыток электронной плотности на трех атомах углерода приводит к большому напряжению молекулы и меньшей ее устойчивости. Т.е. более стабильным является бутадиен-1,3, сопряженная π -система всегда приводит к выигрышу по энергии, в данном случае на 55 кДж.

Т.е. $Q_{\text{обр, (бутадиена 1,3)}} = -165 \text{ кДж/моль}$

$Q_{\text{обр, (бутадиена 1,2)}} = -110 \text{ кДж/моль}$

.....1 балл

3. Запишем уравнения реакций, описанных в задаче:



.....1 балл

По уравнению Менделеева-Клапейрона найдем общее количество водорода в реакциях 3 и 4:

$$n = PV/RT$$

Для этого переведем все единицы в систему СИ:

$P = 120000 \text{ Па}$, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $V = 14,32 \text{ л} = 0,01432 \text{ м}^3$, $T = 323 \text{ К}$, тогда $n(\text{H}_2) = 0,64 \text{ моль}$

.....1 балл

Поскольку водорода в каждой реакции затрачивается в 2 раза больше, чем диена, то суммарное количество моль диенов равно 0,32 моль. А так как смесь была эквимольная, то каждого изомера было поровну, по 0,16 моль.

.....2 балла

Обозначим выделяющуюся теплоту в реакции (1) – Q_1 , а теплоту в реакции (2) – Q_2 . Эти теплоты реакций 1 и 2 можно выразить по закону Гесса через теплоты образования веществ:

$$Q_1 = 4Q(\text{CO}_2) + 3Q(\text{H}_2\text{O}) - Q(1,3\text{-диена})$$

$$Q_2 = 4Q(\text{CO}_2) + 3Q(\text{H}_2\text{O}) - Q(1,2\text{-диена})$$

Откуда

$$Q_1 = 2464,1 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_2 = 2409,1 \text{ кДж/моль, тогда}$$

$$0,16Q_1 + 0,16Q_2 = 779,7 \text{ кДж} - \text{количество выделившейся теплоты.}$$

.....2 балла

4. Как видно, бутадиены имеют отрицательную теплоту образования, т.е. являются эндотермическими соединениями. В качестве других примеров таких соединений можно назвать ОЗОН, ОКСИДЫ АЗОТА, ЦИАНОВОДОРОД, ФУЛЛЕРЕНА, АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ, АРЕНА. Любые два вещества из этого списка считать верными ответами.

.....2 балла

5. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Общее количество газа, растворившегося в воде, равно $8 \cdot 0,16 = 1,28$ моль.

$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1,28$ моль, тогда молярная концентрация кислоты

$$C = 1,28 : 2 = 0,64 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{H}^+) = C \cdot \alpha = 0,64 \cdot 0,001 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg C(\text{H}^+) = 3,2$$

.....2 балла

6. Уравнение реакции $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$

Было	$P_0 = 0,83$	
Прореагировало	$2P$	
Стало	$P_0 - 2P$	P

Пусть в результате димеризации образовалось некоторое количество моль продукта, что соответствует его парциальному давлению P . Тогда давление бутадиена уменьшится на величину $2P$.

Т.е. суммарное давление в системе $P_{\text{общее}}$ будет равно $(P_0 - 2P + P) = P_0 - P$. Тогда по каждому столбцу таблицы можно найти величину P , а через нее давление бутадиена $P_{\text{бутадиена}} = P_0 - 2P$.

t, мин	0	6	15	30	90,0	150
$P_{\text{общее}}$, атм	0,83	0,80	0,75	0,70	0,57	0,49
$P_{\text{бутадиена}}$, атм		0,77	0,67	0,57	0,31	0,15

.....2 балла

7. Начальное количество бутадиена находим по уравнению Менделеева-Клапейрона $n = PV/RT$, для этого переведем все единицы в систему СИ:

$P = 0,83 \text{ атм} = 84099,75 \text{ Па}$, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $V = 0,1 \text{ м}^3$, $T = 600 \text{ К}$, тогда $n(\text{бутадиена}) = 1,69 \text{ моль}$, можно $1,70 \text{ моль}$.

Аналогично находим оставшееся количество бутадиена – через 2,5 часа после начала процесса:

$$P = 0,15 \text{ атм} = 15198,75 \text{ Па}$$

тогда $n(\text{бутадиена}) = 0,30 \text{ моль}$

$$\text{Степень превращения } X, \% = \frac{1,7 - 0,3}{1,7} = 82,4\%$$

.....2 балла

Итого за задачу.....16 баллов

Решение задачи № 2.

1. Исходя из данных элементного анализа и значения относительной плотности по воздуху, приходим к формуле C_5H_8 ($M = 68 \text{ г/моль}$). Данные о химических свойствах (осадок с $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3$ и гидрирование до изопентана) приводят к выводу о том, что **A – 3-метилбутин-1**

Расчет верной формулы A – 1 балл; верная структура A – 1 балл

.....Верное название A – 0,5 балла

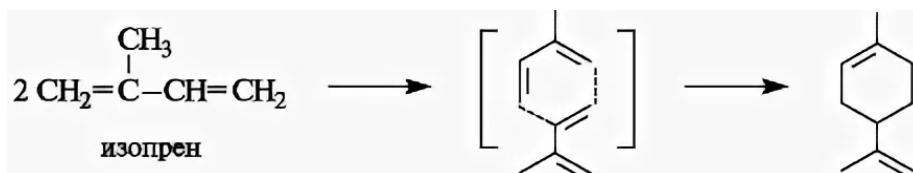
2. По условию отсутствия в структуре $\text{C}_{\text{трет-Н}}$ монохлорид **B – 3-метил-3-хлоробутин-1** $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CH}$. Действие спиртового раствора щелочи приводит к веществу **C – CH₂=C(CH₃)-C≡CH – 2-метилбутен-1-ин-3**

Верная структура B – 2 балла; верная структура C – 2 балла;

.....верное систематическое название C – 1,5 балла

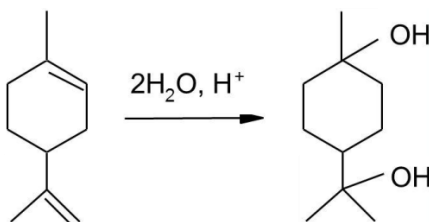
3. Селективное гидрирование **C** по тройной связи дает известное вещество **D-изопрен** (2-метилбутадиен-1,3).....Верное строение D – 2 балла

4. Димеризация изопрена по Дильсу-Альдеру приводит к димеру (лимонену):



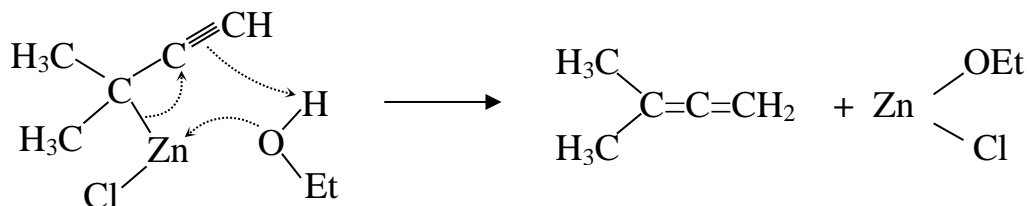
Образование 1,4-продукта идет по менее замещенной двойной связи молекулы, выступающей в роли диенофила (совокупное действие электронных и пространственных факторов).

При гидратации по обеим C=C-связям соблюдается правило Марковникова:



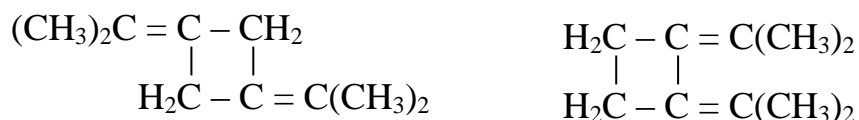
Верное строение димера – 3 балла (за любой его циклический изомер – 1 балл)
Верное строение продукта полной гидратации – 2 балла

5. Восстановление монохлорида **В** цинком в этанольном растворе идет через образование цинкорганического соединения и приводит к **Е**– 3-метилбутадиену-1,2 (механизм приводить не нужно!):



Для определения **Е** нет принципиальной необходимости знать данную реакцию, его структура логично вытекает из условия об ацикличности и изомерах **А** и **Д**, установленных ранее.

Фотохимическая димеризация **Е** (идет как [2+2]-процесс) может протекать разными способами, что приводит к образованию изомерных продуктов:



Преимущественно образуется первый продукт, что объясняют действием пространственных факторов.

Верная структура **Е** – 2 балла
 Верная структура димера – 2 балла (за его изомер – 1 балл)
 Указание на действие пространственных факторов – 1 балл

Итого за задачу.....20 баллов

Решение задачи № 3

1. Исходя из условия задачи, можно предположить, что металл, образующийся после прокаливании исходной смеси карбонатов – серебро.....**0,5 балла**



2. Рассчитаем количества вещества серебра, количество и массу карбоната серебра:

$$n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{0,8651 \text{ г}}{107,87 \text{ г/моль}} = 0,00802 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 0,5 \times 0,00802 \text{ моль} = 0,00401 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 275,75 \text{ г/моль} \times 0,00401 \text{ моль} = 1,1058 \text{ г}$$

.....**1,5 балла**

3. Следовательно, при прокаливании 3-х средних карбонатов на 2 карбоната остается:

$$(3,6448 - 1,1058) \text{ г} = 2,5390 \text{ г} \dots\dots\dots \mathbf{0,5 \text{ балла}}$$

4. Найдем массу твердого вещества, образовавшегося после прокаливании, и растворившегося в растворе соляной кислоты:

$$(1,5324 - 0,8651) \text{ г} = 0,6673 \text{ г}$$

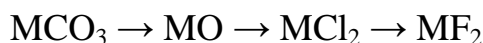
Вероятно, это масса оксида(ов) двухвалентного(ых) металла(ов)**1,0 балла**

При прокаливании масса смеси уменьшается с 3,6448 г до 0,6673 г (без учета массы серебра), т.е. $\approx 5,46$ раза. Ни один средний карбонат не даст такого уменьшения массы при разложении, например, при разложении карбоната лития масса 1 моль его уменьшается с 67 г до 23 г, т.е. в 2,91 раза. Все это позволяет предположить наличие в смеси карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

.....**1,0 балл**

$$m(\text{оксида}) = 0,6673 \text{ г} = m(\text{МО})$$

5. Составим схему превращения третьего карбоната:



.....**0,5 балла**

По закону эквивалентов находим металл, приняв:

а) молярную массу эквивалента металла $M_{\text{экв}}(\text{M}) = x \text{ г/моль}$ ($M_{\text{экв}}(\text{M}) = \frac{1}{2} \times M(\text{M})$ для двухвалентного металла);

б) молярную массу эквивалента оксида двухвалентного металла $M_{\text{экв}}(\text{МО}) = M_{\text{экв}}(\text{M}) + M_{\text{экв}}(\text{O}) = (x + 8) \text{ г/моль}$;

в) молярную массу эквивалента фторида двухвалентного металла
 $M_{\text{ЭКВ}}(\text{MF}_2) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{M}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{F}) = (x + 19) \text{ г/моль}$.

.....**1,0 балл**

$$\frac{m(\text{MO})}{m(\text{MF}_2)} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(\text{MO})}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{MF}_2)} \Rightarrow \frac{0,6673 \text{ г}}{0,9291 \text{ г}} = \frac{x + 8}{x + 19}$$

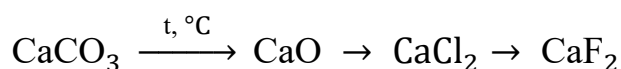
$$0,6673(x+19) = 0,9291(x+8)$$

$$0,2618x = 5,2459$$

$$x = 20,04 \text{ г/моль}$$

Следовательно, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{M}) = 20,04 \text{ г/моль}$, а металл – кальций.**2,0 балла**

6. Найдем массу CaCO_3 .



$$n(\text{CaF}_2) = n(\text{CaCO}_3) = \frac{0,9291 \text{ г}}{78,074 \text{ г/моль}} = 0,0119 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 100,08 \text{ г/моль} \times 0,0119 \text{ моль} = 1,1910 \text{ г} \dots\dots\dots \mathbf{1,0 \text{ балл}}$$

7. Рассчитаем массу карбоната аммония:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = (3,6448 - 1,1058 - 1,1910) \text{ г} = 1,3480 \text{ г} \dots\dots\dots \mathbf{0,5 \text{ балл}}$$

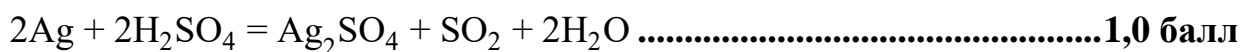
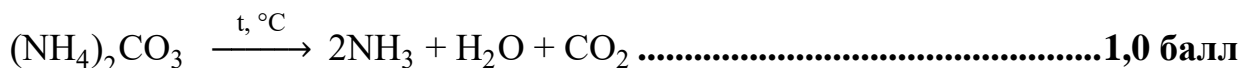
Таким образом, состав смеси:

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3 - 1,1058 \text{ г}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - 1,3480 \text{ г}$$

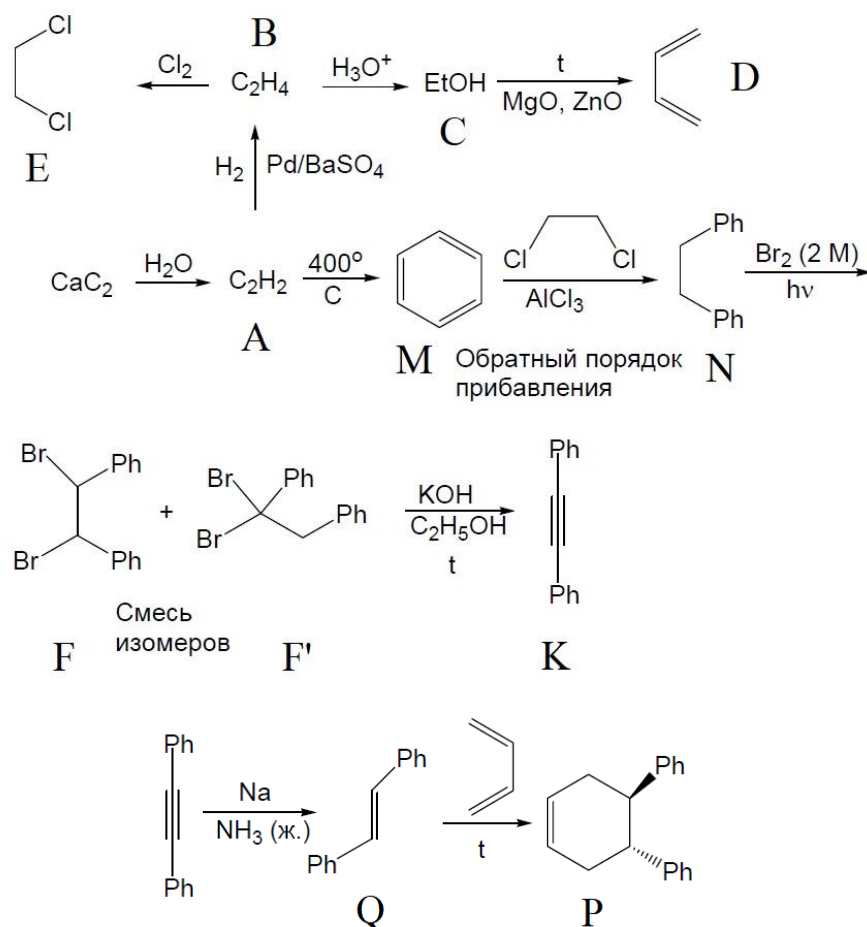
$$\text{CaCO}_3 - 1,1910 \text{ г}$$

8. Уравнения реакций:



Итого за задачу.....15 баллов

Решение задачи № 4.



A – 1 балл

E – 1 балл

B – 1 балл

M – 1 балл

C – 1 балл

N – 2 балла

D – 1 балл

K – 3 балла

F – 2 балла (выбирается из двух произвольно)

F' – 2 балла (выбирается из двух произвольно)

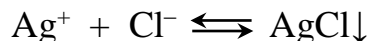
Q – 2 балла, если Q указан в виде *транс*-изомера,
цис-/без указания стереохимии – 1 балл

P – 3 балла, если P указан в виде *транс*-изомера,
цис-/без указания стереохимии – 1 балл

Итого за задачу.....20 баллов

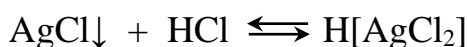
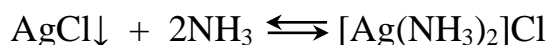
Решение задачи № 5.

1. Так как при действии на раствор соли нитрата серебра в азотнокислой среде образовался белый осадок, хорошо растворимый в аммиаке, можно предположить, что это хлорид серебра, т.е. в состав анализируемой соли входят хлорид-ионы:



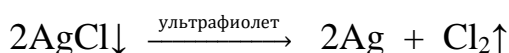
.....1 балл

2. Растворение осадка хлорида серебра в аммиаке и концентрированном растворе соляной кислоты можно представить следующими уравнениями:



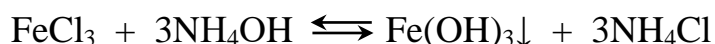
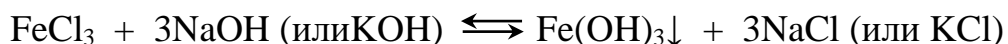
.....2 балла

3. Осадок хлорида серебра на воздухе приобретает сначала сиреневатый оттенок, затем сероватый и, наконец, черный, что связано с разложением его под действием ультрафиолета:



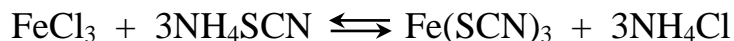
.....1 балл

4. Так как при действии на исходный раствор раствором щелочи или аммиака образуется красно-коричневый осадок, не растворимый в избытке указанных реагентов, можно предположить, что катионов в составе соли являются ионы трехзарядного железа, а соль представляет собой хлорид железа(III):



.....2 балла

5. При введении в этот раствор роданида аммония произошло интенсивное покраснение вследствие протекания реакции комплексообразования:

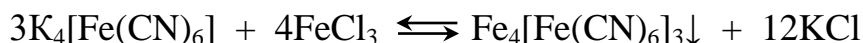


или

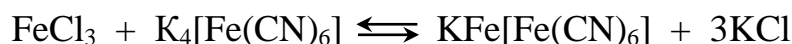


.....1 балл

6. При введении в этот раствор желтой кровяной соли образуется осадок синего цвета вследствие образования осадка берлинской лазури:

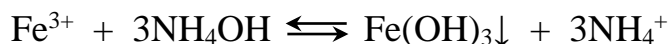
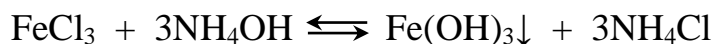


или

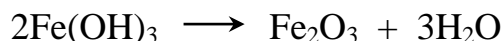


.....1 балл

7. Запишем уравнения реакций, протекающих при количественном определении железа(III):



.....2 балла



.....1балл

8. Проведем расчеты, необходимые для определения содержания хлорида железа(III) в анализируемом препарате. Согласно уравнениям реакций количество вещества оксида железа(III) в два раза меньше количества вещества хлорида железа, т.е.

$$n(\text{FeCl}_3) = 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Преобразовав представленное уравнение, выразим из него массу хлорида железа(III) с учетом остаточной массы фильтра после озоления:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M(\text{FeCl}_3)} &= 2 \cdot \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \\ m(\text{FeCl}_3) &= 2 \cdot \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{FeCl}_3) = \\ &= 2 \cdot \frac{(0,5138 - 0,0002) \text{ г}}{159,69 \text{ г/моль}} \cdot 162,20 \text{ г/моль} = 1,0433 \text{ г} \end{aligned}$$

.....2 балла

9. Рассчитаем массовую долю FeCl_3 в анализируемом препарате:

$$\omega(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{m(\text{препарата})} \cdot 100\% = \frac{1,0433 \text{ г}}{1,0482 \text{ г}} \cdot 100\% = 99,53\%$$

.....1балл

Итого за задачу.....18 баллов