

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1 (автор А.И. Жиров)

См. решение задачи 10-1

Задача 11-2 (автор А.А. Дроздов)

Анализ операций с первой порцией раствора позволяет предположить наличие в исходном веществе меди (под действием щелочи выпал синий осадок, который стал черным в результате нагревания) и хрома (желтый цвет раствора в щелочной среде соответствует только хромату). В случае, если это предположение верно, белый осадок – это иодид меди (I), а зеленый остаток от прокаливания – оксид хрома (III). Данное предположение подтверждается результатами анализа.

$$\text{CuI} \quad \omega(\text{Cu}) = 64/191 = 0,3351, \quad n(\text{CuI}) = n(\text{Cu}) = 2,865/191 = 0,015 \text{ моль}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \omega(\text{Cr}) = 104/152 = 0,6842, \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,28/152 = 0,015 \text{ моль}; \quad n(\text{Cr}) = 0,03 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cr}) = 2n(\text{Cu}).$$

Так как раствор был разделен на три равные части, всего в навеске

$$n(\text{Cu}) = 0,015 \cdot 3 = 0,045 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cr}) = 0,03 \cdot 3 = 0,09 \text{ моль}$$

Предполагая в формуле **X** один атом меди, получаем $n(\text{вещества}) = 0,045 \text{ моль}$,

$$M(\text{вещества}) = 14,22/0,045 = 316 \text{ г/моль}. \quad M(\text{CuCr}_2\text{O}_7) = 280 \text{ г/моль}.$$

$$316 - 280 = 36 = 2 \cdot 18$$

Очевидно, формула **X** – **CuCr₂O₇·2H₂O**



Коричневый раствор – смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Операции с первой порцией раствора:



Синий осадок



Желтый раствор



Операции со второй порцией раствора:



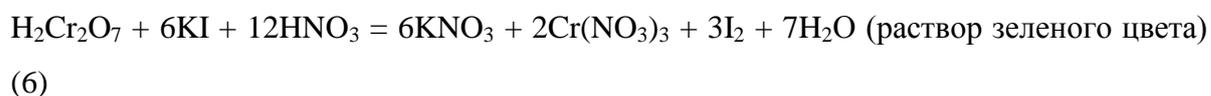
Коричневый осадок – смесь CuI и I₂

При кипячении часть иода переходит в газовую фазу (фиолетовые пары).

После промывки коричневого осадка тиосульфатом натрия иод удаляется и остается CuI белого цвета.



Дихромат-ионы восстанавливаются иодидом до ионов хрома (III):

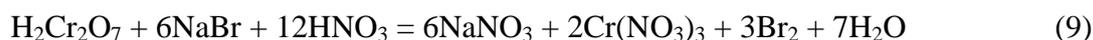


Оставшийся белый осадок (CuI) полностью растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием бесцветного раствора.



Операции с третьей порцией раствора:

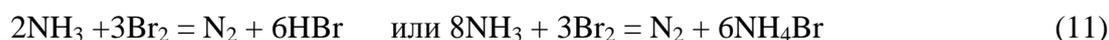
Бромид натрия восстанавливает дихромат-ионы, но не восстанавливает (в отличие от иодида) ионы меди (II).



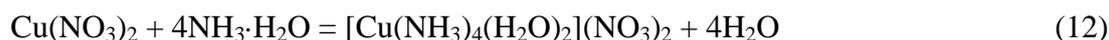
Аммиак осаждает хром(III) в виде гидроксида серо-зеленого цвета:



И восстанавливает остатки брома:

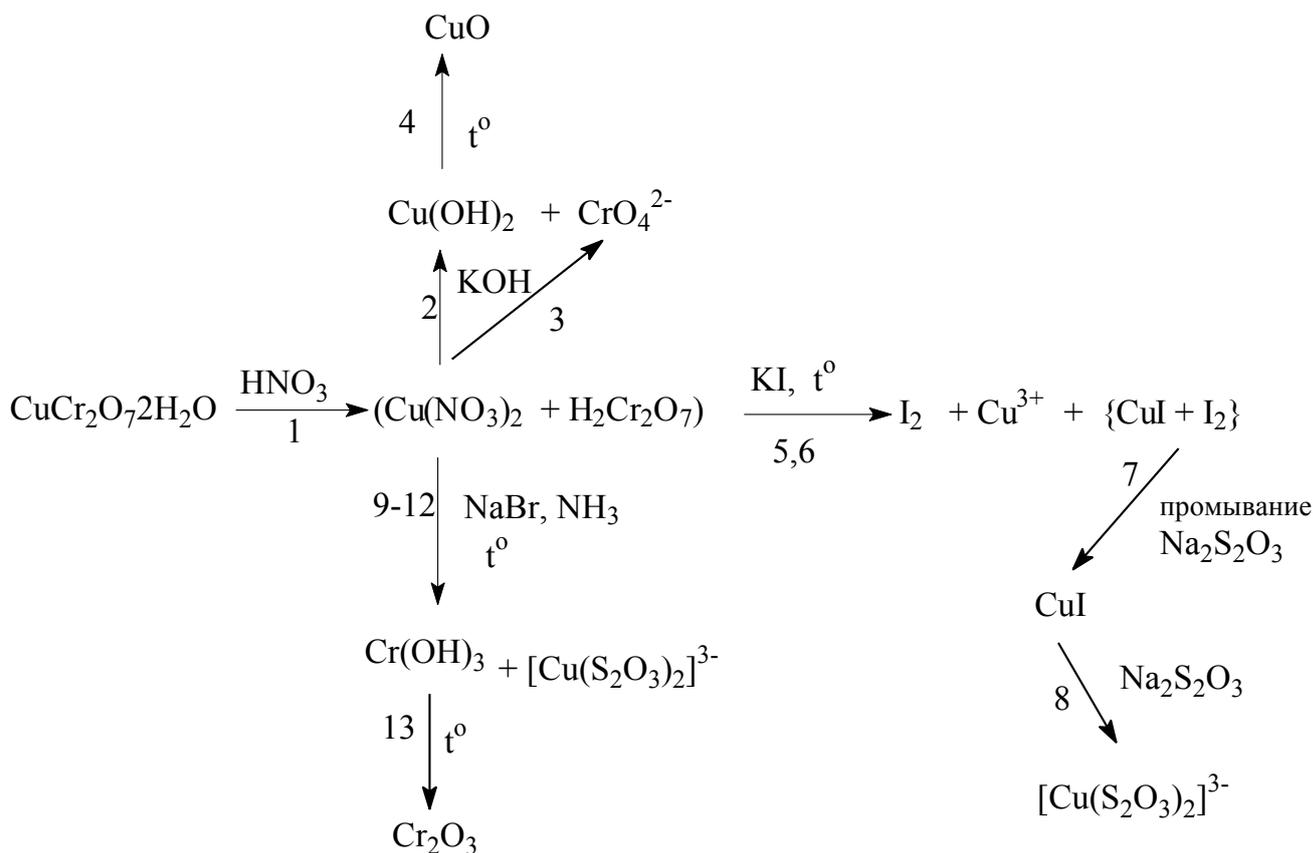


Ионы меди связываются аммиаком в комплекс синего цвета:



При прокаливании гидроксида хрома образуется оксид зеленого цвета:





Система оценивания:

За правильное определение каждого элемента (хрома и меди) – по 2 балла

2 элемента x 2 б = 4 б

За расчет количества вещества меди

0,5 б

За расчет количества вещества хрома

0,5 б

За определение формулы вещества X

3 б

За каждое уравнение реакции (кроме дегидратации гидроксидов) – по 1 б

11 уравнений x 1 б = 11 б

За каждое уравнение реакции дегидратации гидроксидов (ур-я 4 и 13) – по 0,5 б

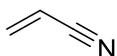
2 уравнения x 0,5 б = 1 б

ИТОГО:

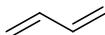
20 баллов

Задача 11-3 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

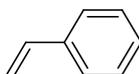
1.



акрилонитрил



бутадиен



стирол

2. Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый оптимальный).

В образце массой 100 г содержится $(100 - 87,67 - 7,99) = 4,34$ г азота (0,31 моля). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом азота, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0,31 моля звеньев акрилонитрила. Это 16,43 г, в том числе 11,16 г углерода и 0,93 г водорода. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 76,51 г С и 7,06 г Н. Пусть x – число моль звеньев бутадиена, y – число моль звеньев стирола. Тогда

$$76,51 = 48x + 96y$$

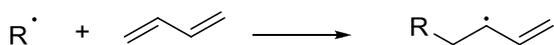
$$7,06 = 6x + 8y.$$

Решая эту систему, получим $x = 0,34$ моль, $y = 0,627$ моль. Соответствующие массы равны: 18,36 г (бутадиен), 65,21 г (стирол).

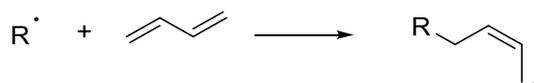
Окончательно:

Мономер	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	16,43%	18,36%	65,21%
Мольная доля	24,3%	26,6%	49,1%

3. 1,2-присоединение:



1,4-присоединение (*цис*- и *транс*-):



4. Обозначив соответствующие мономеры А, Б, С, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АА, АБ, АС, БА, ББ, БС, СА, СБ, СС. Таким образом, если реакции роста цепи являются регио- и стереоселективными, возможны 9 пар последовательных звеньев. Включение звена бутадиена может протекать как 1,2-присоединение, как *цис*-1,4-присоединение и как *транс*-1,4-присоединение. Таким образом, возможны следующие варианты: АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1А, Б2А, Б3А, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б1, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б1, Б3Б2, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СА, СБ1, СБ2, СБ3, СС. Всего 25 возможных пар последовательных звеньев.

Этот ответ является абсолютно верным, если мы знаем ответ на «классический вопрос»: где у предмета начало, а где – конец. С другой стороны в уже образованной молекуле полимера «начало» и «конец» могут быть одинаковыми. Тогда, например, диада

АС неотличима от диады СА. Если рассматривать вопрос с этой точки зрения, то правильным будет другой ответ: АА, АБ, АС, ББ, БС, СС при полной регио- и стереоселективности, т.е. 6 возможных диад, и АА, АБ₁, АБ₂, АБ₃, АС, Б₁Б₁, Б₁Б₂, Б₁Б₃, Б₂Б₂, Б₂Б₃, Б₃Б₃, Б₁С, Б₂С, Б₃С, СС, т. е. 15 возможных пар при разных типах включения бутадиена.

Школьник имеет право отвечать на этот вопрос как исходя из предположения, что «начало» и «конец» молекулы полимера известны, так и исходя из того, что они равны (или неизвестно, какой из концов молекулы полимера является началом). Поэтому в качестве правильного ответа рекомендуется принимать как «9 и 25», так и «6 и 15».

5. Для того, чтобы сополимер, состоящий из мономеров, свойства гомополимеров которых сильно различаются, мог проявлять свойства, характерные для каждого из гомополимеров, в сополимерном материале должны существовать отдельные микрофазы, содержащие мономерные звенья одного типа. Это возможно только при блочном распределении звеньев.

Система оценивания:

1. 3 мономера по 1 баллу.	3 балла.
2. 3 массовых доли по 1 баллу, 3 мольных доли по 1 баллу.	6 баллов.
3. 3 уравнения по 2 балла.	6 баллов.
4. 2 балла за число диад при полной селективности процесса полимеризации (9 диад либо 6 диад) и 2 балла за число диад при отсутствии селективности.	4 балла.
5.	1 балл.
ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-4 (автор С.Г. Бахтин)

1. Для $I n_C : n_H = 4/12 : 1/1 = 0.33 : 1 = 1 : 3$. Это этан CH_3-CH_3 . Тогда $M_{II} = 30/1.154 = 26$, что соответствует ацетилену $HC\equiv CH$. В C_2H_6 углерод имеет sp^3 -гибридизацию, а в $C_2H_2 - sp$.

2. Прологарифмируем зависимость:

$$\ln L = \ln a - bK$$

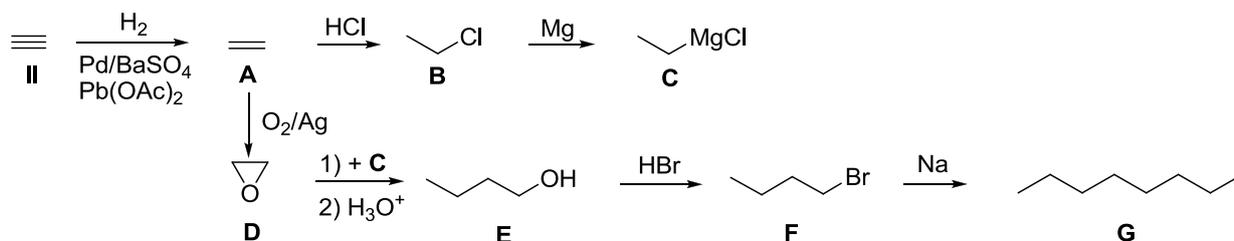
Подставим в формулу значения переменных для C_2H_6 ($K = 1$) и C_2H_2 ($K = 3$) и решим систему:

$$\ln a - b = \ln 1.54$$

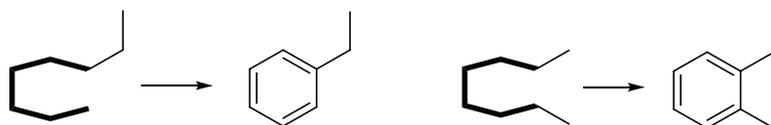
$$\ln a - 3b = \ln 1.20$$

Отсюда $a = 1.745$; $b = 0.125$. Используя эти данные, находим, что для бензола $K \sim 1.76$, т.е. кратность соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной связями, но ближе к двойной.

3.

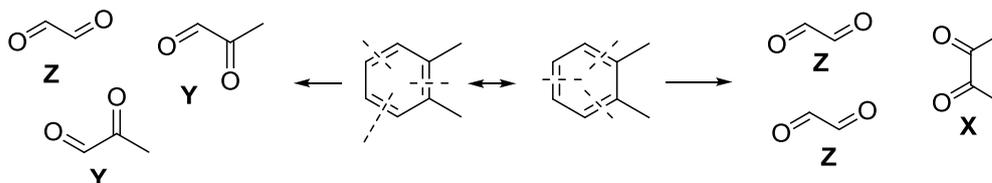


Образование бензольного цикла из **G** может протекать двумя способами:



Отметим, что эта реакция используется и в промышленности (риформинг), причем из *n*-октана действительно образуется смесь этилбензола и *o*-ксилола.

Углеводородом **III** может быть только *o*-ксилол, поскольку при восстановительном озонировании этилбензола образуется смесь **двух** продуктов в соотношении 2:1, а для *o*-ксилола благодаря «осцилляции связей» имеем следующее:



Если две предельные структуры реализуются в равной степени (т. е. вклад двух мезомерных форм в структуру молекулы одинаков), то из двух молекул **III** мы получим 1 молекулу бутандиона-2,3 (**X**), две молекулы 2-оксопропаналя (**Y**) и три молекулы этандиоля (щавелевого альдегида, **Z**). Соответственно, **IV** – этилбензол.

4. Соотношение $n_{Al} : n_O = 29.51/27 : 34.97/16 = 1.1 : 2.2$. В соединениях кислород обычно проявляет степень окисления -2 , а алюминий $+3$. Используем принцип электронейтральности для «молекулы» катализатора:

$$1.1 \cdot (+3) + 2.2 \cdot (-2) + (35.52/A_X) \cdot m = 0$$

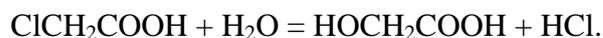
где A_X – атомная масса X, а m = заряд X. $A_X = 32.5m$. При $m = 2$ $A_X = 65$, X = Zn. По мольному соотношению находим, что формула катализатора $ZnAl_2O_4$ ($ZnO \cdot Al_2O_3$).

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. 2 формулы по 1 баллу. Два ответа про гибридизацию по 1 баллу. | 4 балла. |
| 2. Коэффициенты a и b . По 1 баллу. Значение K – 1 балл. | 3 балла. |
| 3. 12 структур по 1 баллу. | 12 баллов. |
| 4. | 1 балл. |
| ИТОГО: | 20 баллов. |

Задача 11-5 (автор С.И. Каргов)

1. Пусть в начальный момент времени на титрование хлоруксусной кислоты требуется n_0 мл щёлочи, а в момент времени t требуется $(n_0 - x)$ мл:



Тогда общее количество щёлочи, требуемое на титрование всех трёх кислот, будет равно $n = n_0 - x + 2x = (n_0 + x)$ мл. Отсюда $x = n - n_0$, и $n_0 - x = 2n_0 - n$.

Концентрация кислоты пропорциональна количеству щёлочи, пошедшему на титрование. Поэтому в формулу вместо концентраций можно подставлять соответствующие объёмы щёлочи.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{2n_0 - n}.$$

Подставляя данные из таблицы, рассчитываем значения константы скорости при разных значениях t :

$$k_{600} = \frac{1}{600} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 15.8} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{900} = \frac{1}{900} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 17.0} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{1800} = \frac{1}{1800} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 19.8} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{2100} = \frac{1}{2100} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 20.5} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости равно $k = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

2. Если кислоты находятся в смеси в равных количествах, то $n_0 - x = x$, или $x = n_0/2$. Подставляя это значение в формулу, получаем

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - \frac{n_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = 1630 \text{ мин.}$$

3. Период полураспада по определению равен времени, за которое прореагирует половина исходного количества хлоруксусной кислоты, т. е. $x = n_0/2$, как и в пункте 2. Следовательно, период полураспада хлоруксусной кислоты равен 1630 мин.

Результат можно также получить прямым расчётом по формуле $k \cdot t = \ln \frac{C_0}{C}$ при $C = C_0/2$.

4. Если в смеси останется 25 % начального количества хлоруксусной кислоты, то $n_0 - x = n_0/4$. Следовательно,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0/4} = 2 \frac{1}{k} \ln 2 = 3260 \text{ мин.}$$

Система оценивания:

1. За правильный расчёт	12 баллов
2. За правильный расчёт	3 балла
3. За правильный результат	2 балла
4. За правильный расчёт	3 балла
ИТОГО:	20 баллов