**Задание 1. (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).**

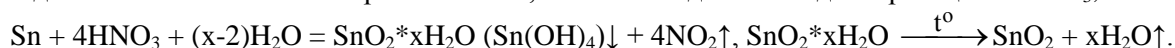
1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,



Количество исходной меди равняется количеству образовавшегося оксида: $n(\text{Cu}) = n(\text{CuO})$, следовательно, $m(\text{Cu}) = (\text{Mr}(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuO})) / \text{Mr}(\text{CuO}) = 63,55 \cdot 6,053 / 79,55 = 4,836 \text{ г}$.

$$\omega(\text{Cu}) = 4,836 / 4,986 = 0,9699 \text{ или } 96,99 \%, \text{ металл А - медь.}$$

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок. Единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 , - олово:



Проверим свою догадку.

Количество олова равняется количеству оксида олова(IV):

$$n(\text{Sn}) = n(\text{SnO}_2), m(\text{Sn}) = (\text{Mr}(\text{Sn}) \cdot m(\text{SnO}_2)) / \text{Mr}(\text{SnO}_2) = 0,032 \cdot 118,71 / 150,71 = 0,025 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Sn}) = 0,025 / 4,986 = 0,005 \text{ или } 0,5 \%, \text{ металл В - олово.}$$

Поскольку в осадках третьего металла не оказалось, это значит, что гидроксид третьего металла амфотерен, и растворяется в щелочи. Из перечисленных металлов только гидроксиды алюминия, цинка и бериллия способны растворяться в растворе гидроксида натрия.

$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{В}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г}.$$

После пропускания углекислого газа через раствор, очищенный от SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокаливании гидроксид амфотерного металла превратится в оксид, т.е. $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$, где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла.

$$n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x), n(\text{B}) = 0,1247 / \text{Mr}(\text{B}), n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,155 / (2 \cdot \text{Mr}(\text{B}) + x \cdot 16).$$

Составляем уравнение: $0,1247 / \text{Mr}(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot \text{Mr}(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606 \text{Mr}(\text{B})$, откуда $\text{Mr}(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $\text{Mr}(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4 \text{ г/моль}$, металл **Б** - цинк.

Уравнения реакций, в которых участвовал цинк: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (можно принять и N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$); $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^0} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Плотность сплава медали будем искать по формуле $\rho(\text{сплава}) = m/V(\text{медали})$.

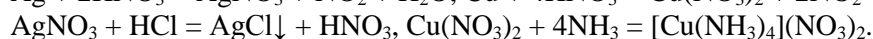
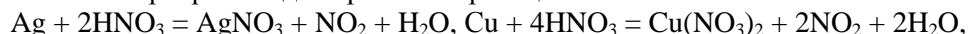
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

$$\rho = 4m / \pi d^2 h = 4 \cdot 412 / (3,14 \cdot (8,5)^2 \cdot 0,7) = 10,38 \text{ г/см}^3.$$

$$\rho(\text{сплава}) = \omega(\text{Ag}) \cdot \rho(\text{Ag}) + \omega(\text{Cu}) \cdot \rho(\text{Cu}), \omega(\text{Ag}) = 1 - \omega(\text{Cu}).$$

$$10,38 = 10,5 \cdot (1 - \omega(\text{Cu})) + 8,9 \cdot \omega(\text{Cu}), \omega(\text{Cu}) = 0,075 \text{ или } 7,5 \%, \omega(\text{Ag}) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%.$$

3. Масса не растворившегося в азотной кислоте металла является массой золота, содержащегося в сплаве: $m(\text{Au}) = 0,065 \text{ г}$. Белый творожистый осадок, образующийся при действии соляной кислоты, - хлорид серебра, а бледно-синий раствор, становящийся ярко-синим при действии аммиака - раствор солей меди. Итак, металлы - серебро и медь. Уравнения реакций:



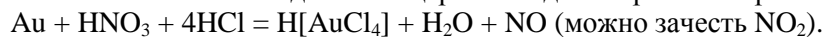
Отсюда можем рассчитать массу серебра в сплаве: $m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot \text{Mr}(\text{Ag}) / \text{Mr}(\text{AgCl})$.

$$m(\text{Ag}) = 6,145 \cdot 107,87 / 143,32 = 4,625 \text{ г}. \text{ Остальное - медь: } m(\text{Cu}) = m(\text{образца}) - (m(\text{Au}) + m(\text{Ag})).$$

$$m(\text{Cu}) = 5,000 - (0,065 + 4,625) = 0,310 \text{ г}. \omega(\text{Au}) = (0,065 / 5,000) = 0,013 \text{ или } 1,3 \%.$$

$$\omega(\text{Ag}) = (4,625 / 5,000) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%. \omega(\text{Cu}) = (0,310 / 5,000) = 0,062 \text{ или } 6,2 \%.$$

4. Самая известная жидкость - "царская водка". Уравнение реакции растворения золота:



Царская водка - смесь конц. соляной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1.

5. Девиз - быстрее, выше, сильнее. Россия привезла из Лондона 24 золотые медали.

Система оценивания:

1. Металлы 0,5 б * 3, уравнения реакций 1 б * 9
2. Плотность сплава 0,5 б, массовые доли 0,5 б
3. Металлы 0,5 б * 2, уравнения реакций 1 б * 3 (медь уже была), массовые доли 1 б
4. Жидкость 0,5 б, уравнение 1 б, соотношение 0,5 б
5. Девиз 1 б, точное число 1,5 б (22-26 1 б, 19-29 0,5 б, другое число 0 б)

$$1,5 \text{ б} + 9 \text{ б} = 10,5 \text{ б};$$

$$0,5 \text{ б} + 0,5 \text{ б} = 1 \text{ б};$$

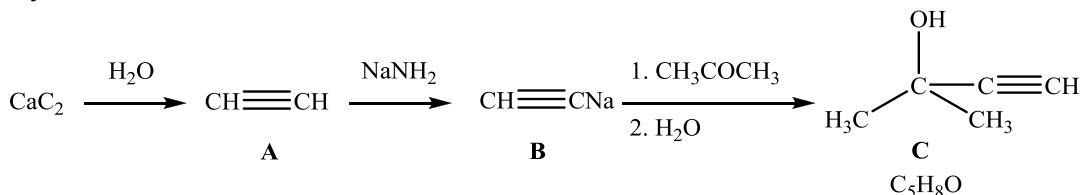
$$1 \text{ б} + 3 \text{ б} + 1 \text{ б} = 5 \text{ б};$$

$$0,5 \text{ б} + 1 \text{ б} + 0,5 \text{ б} = 2 \text{ б};$$

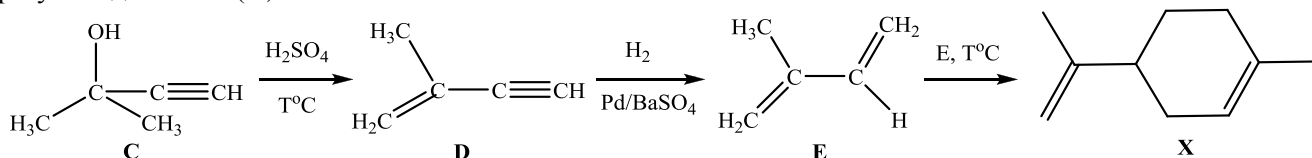
$$1 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 2,5 \text{ б};$$

Итого 21 б.**Задание 2. (Авторы Сапарбаев Э.С., Конев В.Н.).**

1. При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен (A), который, реагируя с 1 молем амида натрия, образует ацетиленид натрия (B). Натриевая соль ацетилена (B) является хорошим нуклеофилом, и легко присоединяется по карбонильному атому углерода молекулы ацетона, образуя 2-метилбутин-3-ол-2 (C) после гидролиза получившегося алкоголята.



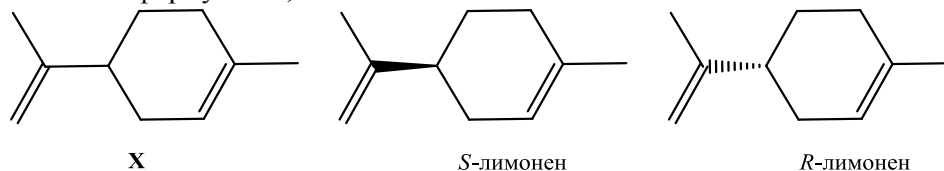
Нагревание спирта (C) с серной кислотой приводит к дегидратации с образованием соединения 2-метилбутен-1-ин-3 (D). Восстановление водородом вещества (D) на отравленном катализаторе приводит к гидрированию лишь тройной связи, при этом образуется изопрен (E). Термическая димеризация изопрена (E) представляет собой типичный пример реакции Дильса-Альдера (т.н. диеновый синтез), в результате которого образуется дипентен (X).



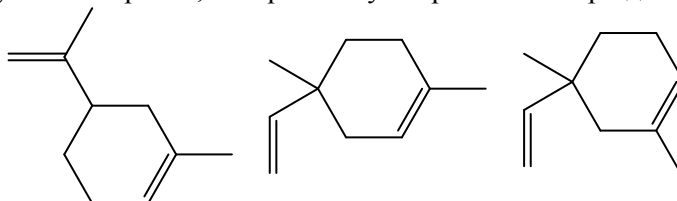
2. Изопрен относится к классу диенов, поскольку содержит 2 кратные связи. Диены в свою очередь подразделяют на следующие типы: кумулированные, сопряженные и изолированные.

3. У группы соединений, изомерных X, есть собственное название – монотерпены.

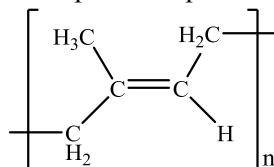
4. Пространственные формулы R-, и S-лимонена:



5. Структурные формулы изомеров X, которые могут образоваться при димеризации изопрена:



6. Структурный фрагмент одного из полимерных стереоизомеров полиизопрена (изопренового каучука):

**Система оценивания:**

1. Структурные формулы веществ A-E
2. Указание класса соединений (диены, алкадиены)
Указание типов диенов
3. Указание собственного названия диенов этого класса (терпены)

$$1,5 \text{ б.} \times 5 = 7,5 \text{ баллов}$$

1 балл

$$0,5 \text{ б.} \times 3 = 1,5 \text{ балла}$$

1 балл

4. Пространственные формулы энантимеров X

(с указанием соответствия R- и S-изомера)

1 б. × 2 = 2 балла

5. Структурные формулы двух возможных димеров E

1 б. × 2 = 2 балла

6. Структурный фрагмент полимера (изопренового каучука)

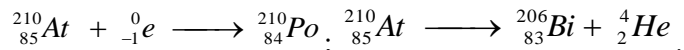
1 балл

Итого 16 баллов

Задание 3. (Авторы Задесенец А.В., Емельянов В.А.).

1. Хлорос – зеленый, иодэс – фиолетовый, похожий на фиалку (по одной, не очень распространенной версии, «подобный ржавчине»), бромос – зловонный, фторос – разрушающий. Для фтора в некоторых языках применяются производные от названия fluogum – текучий.

2. Этот «родственник» – астат. Все его изотопы неустойчивы. Уравнения реакций:



За 16,6/8,3 = 2 периода полураспада содержание изотопа уменьшится в $2^2 = 4$ раза.

3. В полипропиленовой ампуле должен находиться фтор, поскольку со стеклом он реагирует, разрушая его. Плотность при н.у. больше, чем у воды (1 г/см³), могут иметь только бром и иод, но никак не фтор с хлором, газообразные при н.у. У твердого иода, имеющего более тяжелые атомы, плотность должна быть больше, чем у жидкого брома. Методом исключения хлору достается 1-я ампула. Таким образом, в 3-й ампуле фтор, в 1-й – хлор, во 2-й – иод, в 4-й – бром.

4. Вычислим массы, а затем количество брома и иода:

$m(\text{Br}_2) = V \cdot \rho = 5 \cdot 3,12 = 15,6$ г, $m(\text{I}_2) = 5 \cdot 4,93 = 24,65$ г. $\nu(\text{Br}_2) = m/M = 15,6/160 = 0,0975$ моля, $\nu(\text{I}_2) = 24,65/254 = 0,0970$ моля.

Для газообразных хлора и фтора - количество одинаково:

$\nu = 5 \cdot 10^{-3}/22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4}$ моль. $m(\text{Cl}_2) = \nu \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016$ г, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085$ г.

5. Фтор может образовывать соединения с другими элементами только в степени окисления –1. В соответствии с электронной конфигурацией у иода четыре нечетных положительных степени окисления. То есть возможны 4 соединения: IF, IF₃, IF₅ и IF₇. Пространственное строение и геометрия молекул:



6. $\text{IF} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}$ или $3\text{IF} + 6\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 2\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$;

$3\text{IF}_3 + 12\text{NaOH} \rightarrow 9\text{NaF} + 2\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + 6\text{H}_2\text{O}$;

$\text{IF}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow 5\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

$\text{IF}_7 + 10\text{NaOH} \rightarrow 7\text{NaF} + \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{NaI} + 4\text{H}_2\text{O}$;

Система оценивания:

1. Перевод названий элементов 4 * 0,5 б

2 б;

2. Уравнения реакций 1 б * 2, расчет 1 б

2 б + 1 б = 3 б;

3. Правильное соотношение вещества и номера 0,5 б * 4

2 б;

4. Расчет масс хлора и фтора 0,5 б * 2, количества брома и иода 0,5 б * 2

1 б + 1 б = 2 б;

5. Формулы соединений 0,5 б * 4, строение 0,5 б * 4, геометрия 0,5 б * 4

2 б + 2 б + 2 б = 6 б;

6. Уравнения реакций 1 б * 4

4 б;

Итого 19 баллов

Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Коваленко К.А.).

1. Электронные конфигурации:

Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; F: $1s^2 2s^2 2p^5$; F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$.

2. Описанная в условии задачи решётка называется гранцентрированной кубической. В такой решётке ионы кальция располагаются в вершинах куба (всего 8) и в центре каждой грани (всего 6). При этом каждый катион в вершине одновременно принадлежит 8 элементарным ячейкам (т. е. каждой из них на 1/8), а катион в центре грани — двум элементарным ячейкам. Значит, на одну ячейку приходится: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ катиона кальция. Следовательно, число формульных единиц CaF_2 на элементарную ячейку равно 4. Заметим, что все анионы фтора, приведённые на рисунке (видно, что их 8), находятся внутри куба элементарной ячейки. То

есть, на одну ячейку приходится 8 анионов фтора, откуда также можно было сделать вывод о числе формульных единиц, равном 4.

Объём одной элементарной ячейки кубической решётки равен $V = a^3$. В одной элементарной ячейке 4 CaF_2 имеют массу $m = 4 \cdot M(\text{CaF}_2) / N_A$. Тогда плотность фторида кальция равна:

$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot 78,075 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (0,546 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3} = 3,18 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 = 3,18 \text{ г/см}^3.$$

3. Минерал называется *флюорит* или *полевой шпат*. Название минерала происходит от *лат.* флюо, что означает поток, течь, и связано с одним из его применений. Флюорит довольно широко используется в качестве флюса в металлургии для уменьшения температур плавления металлов (для этих целей подходит флюорит уже с чистотой 60–85%). Более чистый флюорит (85–95%) используется при изготовлении глазури для керамики. Флюорит самой высокой чистоты (более 97%) используется для получения фтороводорода и плавиковой кислоты. Из чистого флюорита также изготавливают оптические линзы, поскольку данный материал характеризуется более низкой аберрацией, чем обычное стекло (это важно для телескопов и микроскопов высокого разрешения). Кроме того, линзы из флюорита прозрачны и в ультрафиолетовом диапазоне, что позволяет использовать его во флуоресцентной микроскопии, находящей широкое применение для исследования биологических объектов.

4. Молярная масса карбоната кальция $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$, тогда $n(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ г}/100 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$. Следовательно, при растворении 1 моль CaCO_3 выделится $1,56/0,01 = 156 \text{ кДж}$ теплоты. Термохимическое уравнение реакции:



Тепловой эффект химической реакции рассчитывается как разность теплот образования продуктов и реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$Q_r = Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) - 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}).$$

Тогда теплота образования $Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) = Q_r - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) + 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}) = 156 - 393 - 286 + 1207 + 2 \cdot 303 = 1290 \text{ кДж/моль}$.

5. Одна из возможных формулировок закона Германа Ивановича Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от её пути, т. е. от числа и характера промежуточных стадий, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции (иначе говоря, определяется только начальным и конечным состоянием системы)».

6. В процессе II Ca (тв) превращается в Ca (г). Такой процесс называется сублимацией или возгонкой. Соответственно значение энергии называется *энергией (теплотой) сублимации*.

В процессе III происходит отрыв одного электрона от атома Ca . Процесс называется ионизацией, а значение энергии — *первый потенциал ионизации*.

В процессе IV происходит отрыв второго электрона, соответственно, значение энергии называется *второй потенциал ионизации*.

В процессе V происходит разрыв связи F–F и диссоциация молекулы F_2 на атомы. Значение энергии для такого процесса называют *энергией диссоциации* или *энергией связи* в молекуле.

7. Поскольку кристаллическая решетка CaF_2 состоит из ионов, то *энергией кристаллической решётки* для этого соединения называется значение энергии для процесса образования CaF_2 (кр) из ионов: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$ (кр) (процесс VII). Именно состояния $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ не хватает на нашей диаграмме (состояние Ж). Для перехода в это состояние из состояния Е ($\text{Ca}^{2+} + 2e + 2\text{F}$ (г)) необходимо присоединить по одному электрону к каждому атому фтора: F (г) + $e \rightarrow \text{F}^-$ (процесс VI). Значение энергии для этого процесса называется *сродством к электрону*.

8. Энергию кристаллической решётки легко рассчитать с использованием закона Гесса, глядя на энергетическую диаграмму (не забыть, что сродство к электрону фтора нужно удвоить, так как в таблице энергия приведена на моль). Из состояния Ж в состояние Б можно попасть двумя путями: осуществив процесс VII или двигаясь в обратную сторону – выделившаяся энергия будет одинаковой. Следовательно, получаем: $E_{\text{VII}} = -2 \cdot E_{\text{VI}}$ (против стрелки) $-E_{\text{V}} - E_{\text{IV}} - E_{\text{III}} - E_{\text{II}} + E_{\text{I}} = -2 \cdot 337 + 159 + 1145 + 589 + 161 + 1290 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Тот же результат получится, если решать задачу графически. Из диаграммы видно, что сумма значений энергий для процессов VI и VII равна сумме значений энергий для процессов I–V, взятых по модулю: $|E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| = 2 \cdot |E_{\text{VI}}| + |E_{\text{VII}}|$, тогда $|E_{\text{VII}}| = |E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| - 2 \cdot |E_{\text{VI}}| = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 - 2 \cdot 337 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|----------------------|
| 1. Электронные конфигурации частиц $4 \cdot 0,5 \text{ б}$ | 2 б; |
| 2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность CaF_2 2 б | 2 б + 2 б = 4 б; |
| 3. Название минерала 0,5 б, две области применения $2 \cdot 0,5 \text{ б}$ | 0,5 б + 1 б = 1,5 б; |

4. Термохимическое уравнение 2,5 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчет теплового эффекта 0,5 б, запись его в уравнение 0,5 б)

Расчет теплоты образования CaF_2 1,5 б 2,5 б + 1,5 б = 4 б;

5. Формулировка закона, не искажающая смысл 2 б (по 1 б за 1-ю и 2-ю половину) 2 б;

6. Названия значений энергий для процессов II–V 0,5 б * 4 2 б;

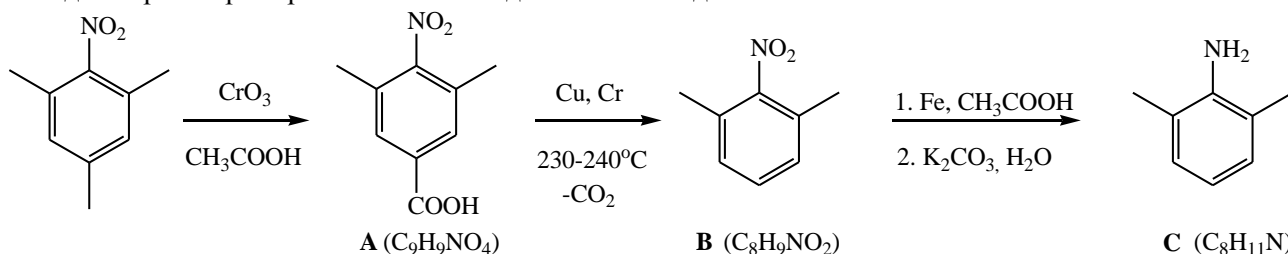
7. Состояние Ж 0,5 б, уравнения процессов VI и VII 0,5 б * 2, названия значений энергий для процессов VI и VII 0,5 б * 2 0,5 б + 1 б + 1 б = 2,5 б;

8. Расчёт энергии кристаллической решётки 2 б (если не учтена «двойка», то 1,5 б) 2 б;

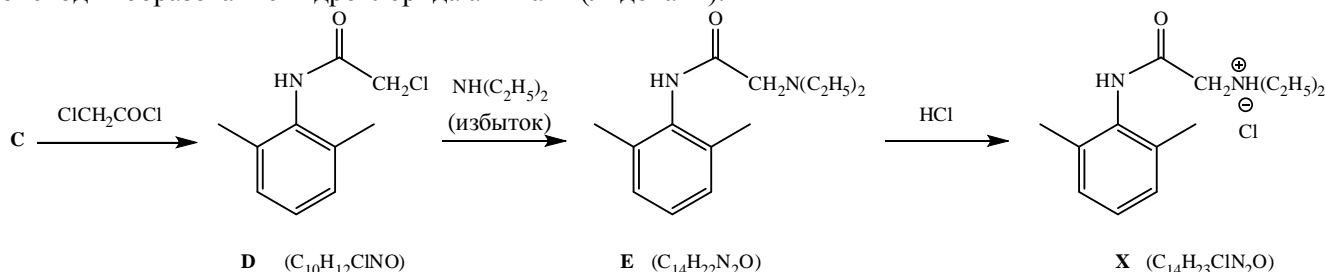
Итого 20 баллов

Задание 5. (Авторы Конев В.Н., Ильин М.А.)

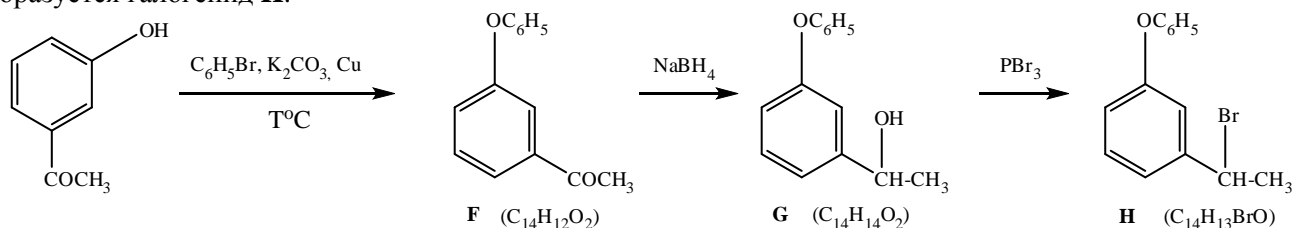
1. Соединение **A** получается окислением 2,4,6-триметилнитробензола хромовым ангидридом, при этом молекулярная формула продукта указывает на то, что окислению подвергается только одна метильная группа. Дополнительно известно, что в соединении **A** все ароматические протоны эквивалентны, следовательно, веществом **A** является 3,5-диметил-4-нитробензойная кислота. На следующей стадии происходит термическое декарбоксилирование, катализаторами данного превращения являются порошки хрома и меди. При отщеплении углекислого газа от кислоты **A** образуется 2,6-диметилнитробензол **B**. При растворении железа в уксусной кислоте образуется водород, который в момент выделения является очень сильным гидрирующим агентом. Восстановление нитрогруппы вещества **B** приводит к соли амина **C**. После прибавления к реакционной смеси водного раствора карбоната калия выделяется свободный амин **C**.



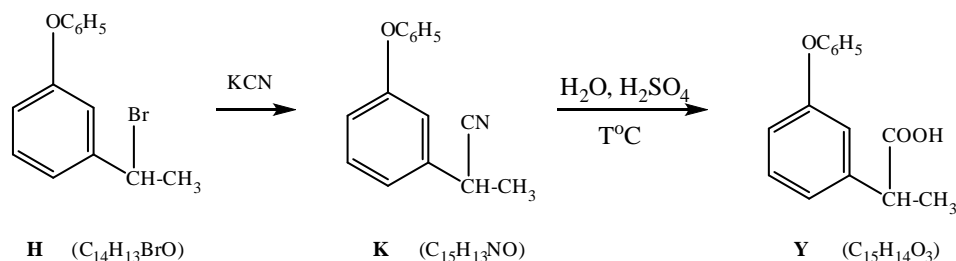
Следующая стадия представляет собой пример реакции нуклеофильного замещения. В связи с тем, что карбонильный атом углерода в хлорангидриде хлоруксусной кислоты имеет больший положительный заряд, реакция идет преимущественно с образованием амида **D**. При действии на него избытка диэтиламина (избыток необходим для связывания хлороводорода) происходит образование амина **E**. На заключительной стадии происходит образование гидрохлорида амина **X** (лидокаин).



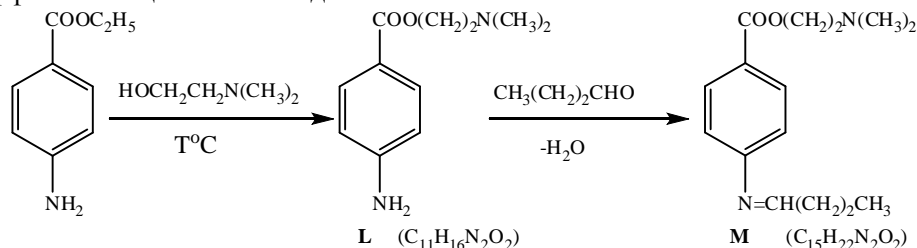
Для синтеза фенпрофена используется 3-ацетилфенол. Сравнив его молекулярную формулу и молекулярную формулу продукта реакции на первой стадии можно отметить, что при этом произошло удаление HBr , и добавился фрагмент " C_6H_5 ". Вероятно, образовался простой эфир **F**. На следующей стадии борогидрид натрия восстанавливает карбонильную группу до спиртовой с образованием вещества **G**. Взаимодействие спиртов с трибромидом фосфора относится к реакциям нуклеофильного замещения. Так при обработке спирта **G** образуется галогенид **H**.



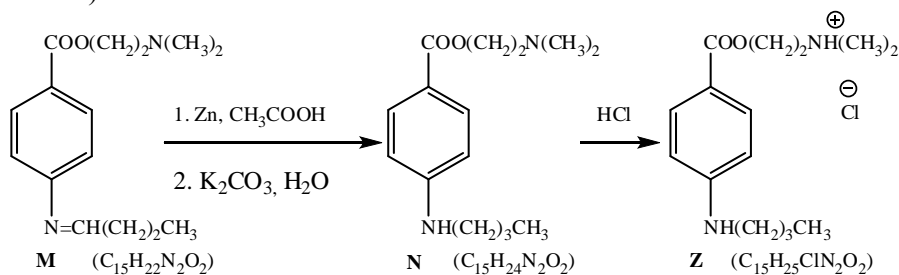
Следующая стадия также является реакцией нуклеофильного замещения, цианид-анион замещает атом брома вещества **H** с образованием нитрила **K**. На заключительной стадии происходит кислотнo-катализируемый гидролиз нитрила **K** до кислоты **Y**.



Исходным соединением для синтеза дикаина служит этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты, при взаимодействии которого с *N,N*-диметилэтаноломином происходит реакция переэтерификации, с образованием эфира **L**. Взаимодействие **L** с альдегидом может идти только по ароматической аминогруппе с образованием основания Шиффа **M** и отщеплением воды.



Сравнение молекулярных формул **M** и **N** приводит к выводу, что происходит восстановление кратной C=N связи. Таким образом, при восстановлении иминовой связи азометина **M** образуется амин **N**. На следующей стадии при взаимодействии **N** с хлороводородом образуется дикаин **Z**. Следует отметить, что хлороводород реагирует по алифатическому, а не ароматическому амину (ароматические амины менее основны, чем их алифатические аналоги).

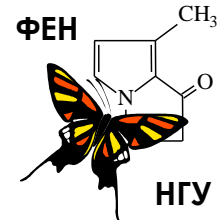


2. Следует отметить, что среди перечисленных лекарственных веществ только фенпрофен способен существовать в виде энантиомеров, и в результате его синтеза по описанной схеме получается рацемическая смесь.

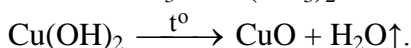
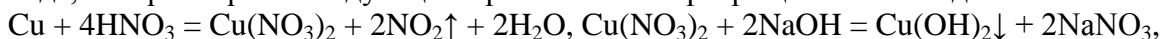
3. Органические амины **E** и **N** мало растворимы в воде, в отличие от их солей. Поэтому для приготовления водных растворов лидокаина и дикаина используют соли аминов **E** и **N** (в данном случае, так называемые гидрохлориды).

Система оценивания (11 класс):

1. Структурные формулы веществ *A-N*, *X*, *Y*, *Z* 1,5 б. × 15 = 22,5 балла
2. Выбор фенпрофена 1 б, если указаны 2 вещества, то 0,5 б, если все 3, то 0 б 1 балл
3. Объяснение использования гидрохлоридов 0,5 балла
- Всего 24 балла

**Задание 1. (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).**

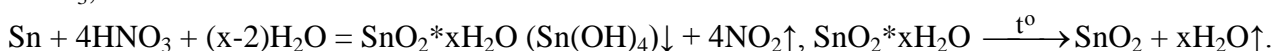
1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид:



Количество исходной меди равняется количеству образовавшегося оксида: $n(\text{Cu}) = n(\text{CuO})$, следовательно, $m(\text{Cu}) = (\text{Mr}(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuO})) / \text{Mr}(\text{CuO}) = 63,55 \cdot 6,053 / 79,55 = 4,836 \text{ г}$.

$$\omega(\text{Cu}) = 4,836 / 4,986 = 0,9699 \text{ или } 96,99 \%, \text{ металл А - медь.}$$

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок. Единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 , - олово:



Проверим свою догадку.

Количество олова равняется количеству оксида олова(IV):

$$n(\text{Sn}) = n(\text{SnO}_2), m(\text{Sn}) = (\text{Mr}(\text{Sn}) \cdot m(\text{SnO}_2)) / \text{Mr}(\text{SnO}_2) = 0,032 \cdot 118,71 / 150,71 = 0,025 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Sn}) = 0,025 / 4,986 = 0,005 \text{ или } 0,5 \%, \text{ металл В - олово.}$$

Поскольку в осадках третьего металла не оказалось, это значит, что гидроксид третьего металла амфотерен, и растворяется в щелочи. Из перечисленных металлов только гидроксиды алюминия, цинка и бериллия способны растворяться в растворе гидроксида натрия.

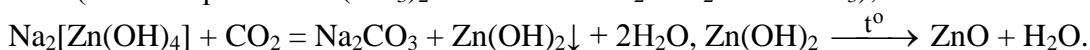
$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{В}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г}.$$

После пропускания углекислого газа через раствор, очищенный от SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокалывания гидроксид амфотерного металла превратится в оксид, т.е. $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$, где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла.

$$n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x), n(\text{B}) = 0,1247 / \text{Mr}(\text{B}), n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,155 / (2 \cdot \text{Mr}(\text{B}) + x \cdot 16).$$

Составляем уравнение: $0,1247 / \text{Mr}(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot \text{Mr}(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606 \text{Mr}(\text{B})$, откуда $\text{Mr}(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $\text{Mr}(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4 \text{ г/моль}$, металл В - цинк.

Уравнения реакций, в которых участвовал цинк: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (можно принять и N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$);



2. Плотность сплава медали будем искать по формуле $\rho(\text{сплава}) = m/V(\text{медали})$.

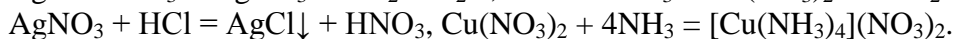
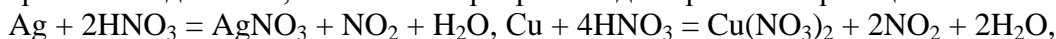
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

$$\rho = 4m / \pi d^2 h = 4 \cdot 412 / (3,14 \cdot (8,5)^2 \cdot 0,7) = 10,38 \text{ г/см}^3.$$

$$\rho(\text{сплава}) = \omega(\text{Ag}) \cdot \rho(\text{Ag}) + \omega(\text{Cu}) \cdot \rho(\text{Cu}), \omega(\text{Ag}) = 1 - \omega(\text{Cu}).$$

$$10,38 = 10,5 \cdot (1 - \omega(\text{Cu})) + 8,9 \cdot \omega(\text{Cu}), \omega(\text{Cu}) = 0,075 \text{ или } 7,5 \%, \omega(\text{Ag}) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%.$$

3. Масса не растворившегося в азотной кислоте металла является массой золота, содержащегося в сплаве: $m(\text{Au}) = 0,065 \text{ г}$. Белый творожистый осадок, образующийся при действии соляной кислоты, - хлорид серебра, а бледно-синий раствор, становящийся ярко-синим при действии аммиака - раствор солей меди. Итак, металлы - серебро и медь. Уравнения реакций:



Отсюда можем рассчитать массу серебра в сплаве: $m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot \text{Mr}(\text{Ag}) / \text{Mr}(\text{AgCl})$.

$m(\text{Ag}) = 6,145 \cdot 107,87 / 143,32 = 4,625$ г. Остальное – медь: $m(\text{Cu}) = m(\text{образца}) - (m(\text{Au}) + m(\text{Ag}))$.

$m(\text{Cu}) = 5,000 - (0,065 + 4,625) = 0,310$ г. $\omega(\text{Au}) = (0,065 / 5,000) = 0,013$ или 1,3 %.

$\omega(\text{Ag}) = (4,625 / 5,000) = 0,925$ или 92,5 %. $\omega(\text{Cu}) = (0,310 / 5,000) = 0,062$ или 6,2 %.

4. Самая известная жидкость - "царская водка". Уравнение реакции растворения золота:

$\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ (можно зачесть NO_2).

Царская водка - смесь конц. соляной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1.

5. Девиз - быстрее, выше, сильнее. Россия привезла из Лондона 24 золотые медали.

Система оценивания:

1. Металлы 0,5 б * 3, уравнения реакций 1 б * 9

1,5 б + 9 б = 10,5 б;

2. Плотность сплава 0,5 б, массовые доли 0,5 б

0,5 б + 0,5 б = 1 б;

3. Металлы 0,5 б * 2, уравнения реакций 1 б * 3 (медь уже была), массовые доли 1 б

1 б + 3 б + 1 б = 5 б;

4. Жидкость 0,5 б, уравнение 1 б, соотношение 0,5 б

0,5 б + 1 б + 0,5 б = 2 б;

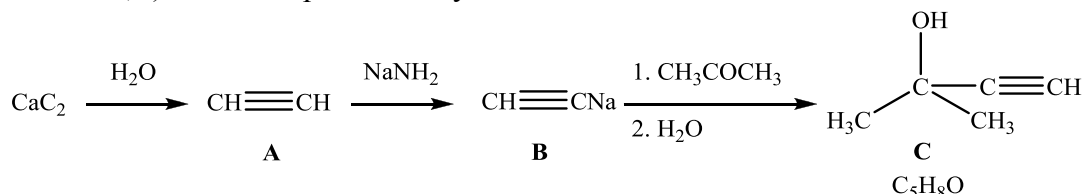
5. Девиз 1 б, точное число 1,5 б (22-26 1 б, 19-29 0,5 б, другое число 0 б)

1 б + 1,5 б = 2,5 б;

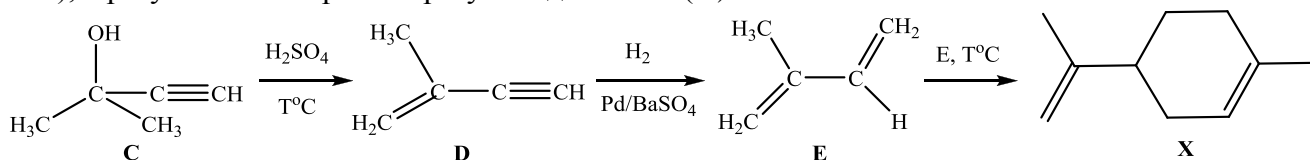
Итого 21 б.

Задание 2. (Авторы Сапарбаев Э.С., Конев В.Н.)

1. При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен (А), который, реагируя с 1 молем амида натрия, образует ацетиленид натрия (В). Натриевая соль ацетилена (В) является хорошим нуклеофилом, и легко присоединяется по карбонильному атому углерода молекулы ацетона, образуя 2-метилбутин-3-ол-2 (С) после гидролиза полученного спирта.

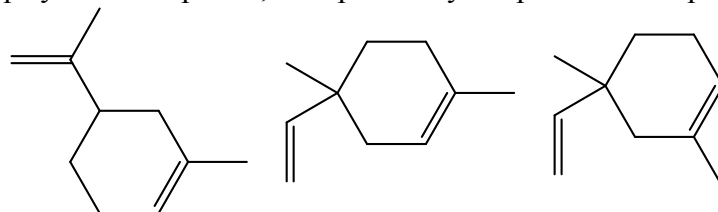


Нагревание спирта (С) с серной кислотой приводит к дегидратации с образованием соединения 2-метилбутен-1-ин-3 (D). Восстановление водородом вещества (D) на отравленном катализаторе приводит к гидрированию лишь тройной связи, при этом образуется изопрен (E). Термическая димеризация изопрена (E) представляет собой типичный пример реакции Дильса-Альдера (т.н. диеновый синтез), в результате которого образуется дипентен (X).

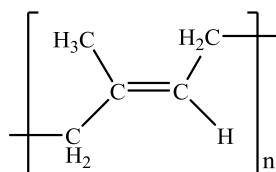


2. Изопрен относится к классу диенов, поскольку содержит 2 кратные связи. Диены в свою очередь подразделяют на следующие типы: кумулированные, сопряженные и изолированные.

3. Структурные формулы изомеров X, которые могут образоваться при димеризации изопрена:



4. Структурный фрагмент одного из полимерных стереоизомеров полиизопрена (изопренового каучука):



Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ А-Е	2 б. × 5 = 10 баллов
2. Указание класса соединений (диены, алкадиены)	1 балл
Указание типов диенов	0,5 б. × 3 = 1,5 балла
3. Структурные формулы двух возможных димеров Е	1,5 б. × 2 = 3 балла
4. Структурный фрагмент полимера (изопренового каучука)	1,5 балла
Итого	17 баллов

Задание 3. (Авторы Задесенец А.В., Емельянов В.А.).

1. Хлорос – зеленый, иодэс – фиолетовый, похожий на фиалку (по одной, не очень распространенной версии, «подобный ржавчине»), бромос – зловонный, фторос – разрушающий. Для фтора в некоторых языках применяются производные от названия fluoium – текучий.

2. Этот «родственник» – астат. Все его изотопы неустойчивы. Для таких элементов в ПС приведено массовое число самого долгоживущего изотопа. Уравнения реакций: ${}_{85}^{210}\text{At} + {}_{-1}^0\text{e} \longrightarrow {}_{84}^{210}\text{Po}$; ${}_{85}^{210}\text{At} \longrightarrow {}_{83}^{206}\text{Bi} + {}_2^4\text{He}$. За $16,6/8,3 = 2$ периода полураспада содержание изотопа уменьшится в $2^2 = 4$ раза.

3. В полипропиленовой ампуле должен находиться фтор, поскольку со стеклом он реагирует, разрушая его. Плотность при н.у. больше, чем у воды (1 г/см^3), могут иметь только бром и иод, но никак не фтор с хлором, газообразные при н.у. У твердого иода, имеющего более тяжелые атомы, плотность должна быть больше, чем у жидкого брома. Методом исключения хлору достается 1-я ампула. Таким образом, в 3-й ампуле фтор, в 1-й – хлор, во 2-й – иод, в 4-й – бром.

4. Вычислим массы, а затем количество брома и иода:

$m(\text{Br}_2) = V \cdot \rho = 5 \cdot 3,12 = 15,6 \text{ г}$, $m(\text{I}_2) = 5 \cdot 4,93 = 24,65 \text{ г}$. $\nu(\text{Br}_2) = m/M = 15,6/160 = 0,0975$ моля, $\nu(\text{I}_2) = 24,65/254 = 0,0970$ моля.

Для газообразных хлора и фтора - количество одинаково:

$\nu = 5 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4}$ моль. $m(\text{Cl}_2) = \nu \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016 \text{ г}$, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085 \text{ г}$.

5. Фтор может образовывать соединения с другими элементами только в степени окисления –1. В соответствии с электронной конфигурацией у иода четыре нечетных положительных степени окисления. То есть возможны 4 соединения: IF , IF_3 , IF_5 и IF_7 . Пространственное строение и геометрия молекул:



6. $\text{IF} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}$ или $3\text{IF} + 6\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 2\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$;

$3\text{IF}_3 + 12\text{NaOH} \rightarrow 9\text{NaF} + 2\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{IF}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow 5\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

$\text{IF}_7 + 10\text{NaOH} \rightarrow 7\text{NaF} + \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{NaI} + 4\text{H}_2\text{O}$;

Система оценивания:

1. Перевод названий элементов 4 * 0,5 б	2 б;
2. Уравнения реакций 1 б * 2, расчет 1 б	2 б + 1 б = 3 б;
3. Правильное соотношение вещества и номера 0,5 б * 4	2 б;
4. Расчет масс хлора и фтора 0,5 б * 2, количества брома и иода 0,5 б * 2	1 б + 1 б = 2 б;
5. Формулы соединений 0,5 б * 4, строение 0,5 б * 4, геометрия 0,5 б * 4	2 б + 2 б + 2 б = 6 б;
6. Уравнения реакций 1 б * 4	4 б;
Итого	19 б.

Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Коваленко К.А.).

1. Электронные конфигурации:

Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; F: $1s^2 2s^2 2p^5$; F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$.

2. Описанная в условии задачи решётка называется гранцентрированной кубической. В такой решётке ионы кальция располагаются в вершинах куба (всего 8) и в центре каждой грани (всего 6). При этом каждый катион в вершине одновременно принадлежит 8 элементарным ячейкам (т. е. каждой из них на $1/8$), а катион в центре грани — двум элементарным ячейкам. Значит, на одну ячейку приходится: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ катиона кальция. Следовательно, число формульных единиц CaF_2 на элементарную ячейку равно 4. Заметим, что все анионы фтора, приведённые на рисунке (видно, что их 8), находятся внутри куба элементарной ячейки. То есть, на одну ячейку приходится 8 анионов фтора, откуда также можно было сделать вывод о числе формульных единиц, равном 4.

Объём одной элементарной ячейки кубической решётки равен $V = a^3$. В одной элементарной ячейке 4 CaF_2 имеют массу $m = 4 \cdot M(CaF_2) / N_A$. Тогда плотность фторида кальция равна:

$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot 78,075 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (0,546 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3} = 3,18 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 = 3,18 \text{ г/см}^3.$$

3. Минерал называется *флюорит* или *полевой шпат*. Название минерала происходит от *лат.* fluo, что означает поток, течь, и связано с одним из его применений. Флюорит довольно широко используется в качестве флюса в металлургии для уменьшения температур плавления металлов (для этих целей подходит флюорит уже с чистотой 60–85%). Более чистый флюорит (85–95%) используется при изготовлении глазури для керамики. Флюорит самой высокой чистоты (более 97%) используется для получения фтороводорода и плавиковой кислоты. Из чистого флюорита также изготавливают оптические линзы, поскольку данный материал характеризуется более низкой абберацией, чем обычное стекло (это важно для телескопов и микроскопов высокого разрешения). Кроме того, линзы из флюорита прозрачны и в ультрафиолетовом диапазоне, что позволяет использовать его во флуоресцентной микроскопии, находящей широкое применение для исследования биологических объектов.

4. Молярная масса карбоната кальция $M(CaCO_3) = 100$ г/моль, тогда $n(CaCO_3) = 1 \text{ г}/100 \text{ г/моль} = 0,01$ моль. Следовательно, при растворении 1 моль $CaCO_3$ выделится $1,56/0,01 = 156$ кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции:



Тепловой эффект химической реакции рассчитывается как разность теплот образования продуктов и реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$Q_r = Q_{обр}(CaF_2) + Q_{обр}(CO_2) + Q_{обр}(H_2O) - Q_{обр}(CaCO_3) - 2Q_{обр}(HF).$$

Тогда теплота образования $Q_{обр}(CaF_2) = Q_r - Q_{обр}(CO_2) - Q_{обр}(H_2O) + Q_{обр}(CaCO_3) + 2Q_{обр}(HF) = 156 - 393 - 286 + 1207 + 2 \cdot 303 = 1290$ кДж/моль.

5. Одна из возможных формулировок закона Германа Ивановича Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от её пути, т. е. от числа и характера промежуточных стадий, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции (иначе говоря, определяется только начальным и конечным состоянием системы)».

6. В процессе II Ca (тв) превращается в Ca (г). Такой процесс называется сублимацией или возгонкой. Соответственно значение энергии называется *энергией (теплотой) сублимации*.

В процессе III происходит отрыв одного электрона от атома Ca. Процесс называется ионизацией, а значение энергии — *первый потенциал ионизации*.

В процессе IV происходит отрыв второго электрона, соответственно, значение энергии называется *второй потенциал ионизации*.

В процессе V происходит разрыв связи F–F и диссоциация молекулы F_2 на атомы. Значение энергии для такого процесса называют *энергией диссоциации* или *энергией связи* в молекуле.

7. Поскольку кристаллическая решетка CaF_2 состоит из ионов, то *энергией кристаллической решётки* для этого соединения называется значение энергии для процесса образования CaF_2 (кр) из ионов: $Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2$ (кр) (процесс VII). Именно состояния $Ca^{2+} + 2F^-$ не хватает на нашей диаграмме (состояние Ж). Для перехода в это состояние из состояния E ($Ca^{2+} + 2e + 2F$ (г)) необходимо присоединить по одному электрону к каждому атому фтора: F (г) + $e \rightarrow F^-$ (процесс VI). Значение энергии для этого процесса называется *средством к электрону*.

8. Энергию кристаллической решётки легко рассчитать с использованием закона Гесса, глядя на энергетическую диаграмму (не забыть, что сродство к электрону фтора нужно удвоить, так как в таблице энергия приведена на моль). Из состояния **Ж** в состояние **Б** можно попасть двумя путями: осуществив процесс **VII** или двигаясь в обратную сторону – выделившаяся энергия будет одинаковой. Следовательно, получаем: $E_{VII} = -2 \cdot E_{VI}$ (против стрелки) $-E_V - E_{IV} - E_{III} - E_{II} + E_I = -2 \cdot 337 + 159 + 1145 + 589 + 161 + 1290 = 2670$ кДж/моль.

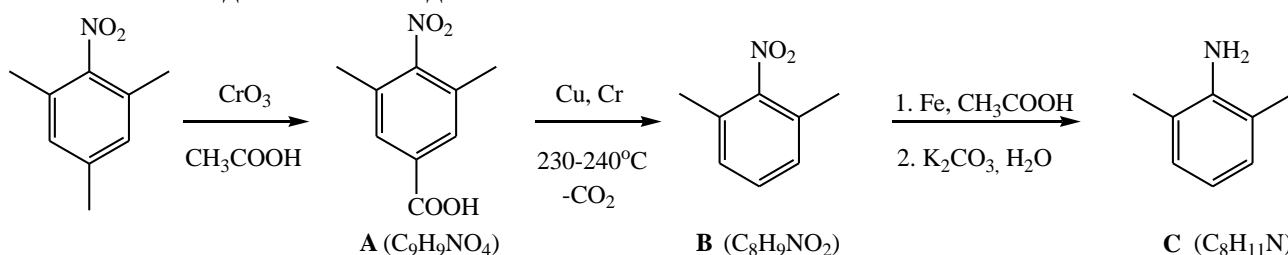
Тот же результат получится, если решать задачу графически. Из диаграммы видно, что сумма значений энергий для процессов **VI** и **VII** равна сумме значений энергий для процессов **I-V**, взятых по модулю: $|E_I| + |E_{II}| + |E_{III}| + |E_{IV}| + |E_V| = 2 \cdot |E_{VI}| + |E_{VII}|$, тогда $|E_{VII}| = |E_I| + |E_{II}| + |E_{III}| + |E_{IV}| + |E_V| - 2 \cdot |E_{VI}| = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 - 2 \cdot 337 = 2670$ кДж/моль.

Система оценивания:

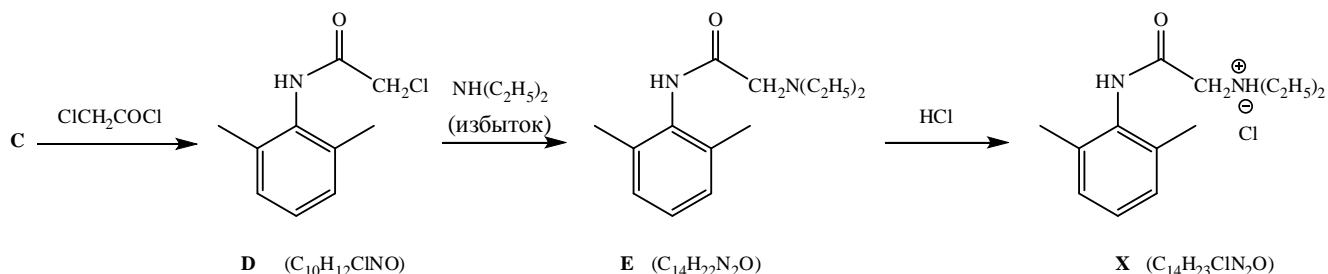
- | | |
|--|--|
| 1. Электронные конфигурации частиц $4 \cdot 0,5$ б | 2 б; |
| 2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность CaF_2 2 б | $2 \text{ б} + 2 \text{ б} = 4 \text{ б};$ |
| 3. Название минерала 0,5 б, две области применения $2 \cdot 0,5$ б | $0,5 \text{ б} + 1 \text{ б} = 1,5 \text{ б};$ |
| 4. Термохимическое уравнение 2,5 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчёт теплового эффекта 0,5 б, запись его в уравнение 0,5 б) | |
| Расчет теплоты образования CaF_2 1,5 б | $2,5 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 4 \text{ б};$ |
| 5. Формулировка закона, не искажающая смысл 2 б (по 1 б за 1-ю и 2-ю половину) | 2 б; |
| 6. Названия значений энергий для процессов II-V $0,5 \text{ б} \cdot 4$ | 2 б; |
| 7. Состояние Ж 0,5 б, уравнения процессов VI и VII $0,5 \text{ б} \cdot 2$, названия значений энергий для процессов VI и VII $0,5 \text{ б} \cdot 2$ | $0,5 \text{ б} + 1 \text{ б} + 1 \text{ б} = 2,5 \text{ б};$ |
| 8. Расчёт энергии кристаллической решётки 2 б (если не учтена «двойка», то 1,5 б) | 2 б; |
| | Итого 20 баллов |

Задание 5. (Авторы Конев В.Н., Ильин М.А.).

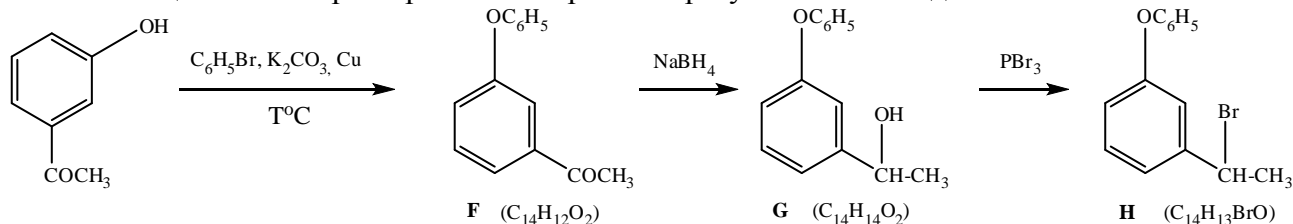
1. Соединение **А** получается окислением 2,4,6-триметилнитробензола хромовым ангидридом, при этом молекулярная формула продукта указывает на то, что окислению подвергается только одна метильная группа. Дополнительно известно, что в соединении **А** все ароматические протоны эквивалентны, следовательно, веществом **А** является 3,5-диметил-4-нитробензойная кислота. На следующей стадии происходит термическое декарбоксилирование, катализаторами данного превращения являются порошки хрома и меди. При отщеплении углекислого газа от кислоты **А** образуется 2,6-диметилнитробензол **В**. При растворении железа в уксусной кислоте образуется водород, который в момент выделения является очень сильным гидрирующим агентом. Восстановление нитрогруппы вещества **В** приводит к соли амина **С**. После прибавления к реакционной смеси водного раствора карбоната калия выделяется свободный амин **С**.



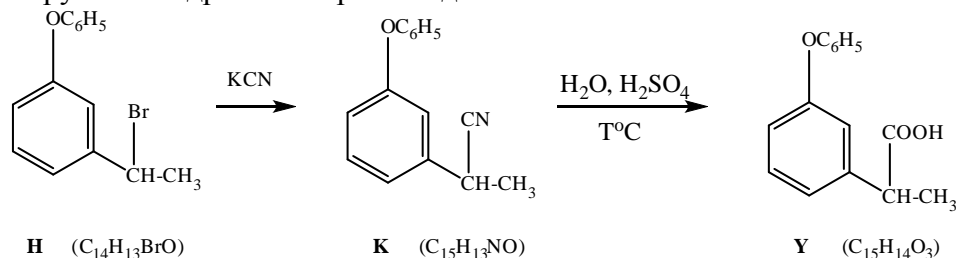
Следующая стадия представляет собой пример реакции нуклеофильного замещения. В связи с тем, что карбонильный атом углерода в хлорангидриде хлоруксусной кислоты имеет больший положительный заряд, реакция идет преимущественно с образованием амида **Д**. При действии на него избытка диэтиламина (избыток необходим для связывания хлороводорода) происходит образование амина **Е**. На заключительной стадии происходит образования гидрохлорида амина **Х** (лидокаин).



Для синтеза фенпрофена используется 3-ацетилфенол. Сравнив его молекулярную формулу и молекулярную формулу продукта реакции на первой стадии можно отметить, что при этом произошло удаление HBr и добавился фрагмент " C_6H_5 ". Вероятно, образовался простой эфир **F**. На следующей стадии борогидрид натрия восстанавливает карбонильную группу до спиртовой с образованием вещества **G**. Взаимодействие спиртов с трибромидом фосфора относится к реакциям нуклеофильного замещения. Так при обработке спирта **G** образуется галогенид **H**.



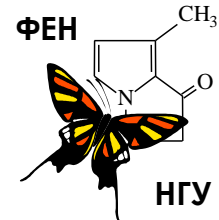
Следующая стадия также является реакцией нуклеофильного замещения, цианид-анион замещает атом брома вещества **H** с образованием нитрила **K**. На заключительной стадии происходит кислотно-катализируемый гидролиз нитрила **K** до кислоты **Y**.



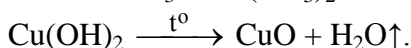
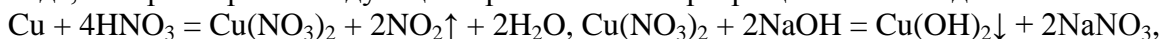
2. Следует отметить, что среди перечисленных лекарственных веществ только фенпрофен способен существовать в виде энантиомеров, и в результате его синтеза по описанной схеме получается рацемическая смесь.

Система оценивания (11 класс):

1. Структурные формулы веществ A-N, X, Y, Z 2 б. $\times 11 = 22$ балла
 2. Выбор фенпрофена 1 б, если указаны 2 вещества, то 0 б 1 балл
 Всего 23 балла

**Задание 1. (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).**

1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид:



Количество исходной меди равняется количеству образовавшегося оксида: $n(\text{Cu}) = n(\text{CuO})$, следовательно, $m(\text{Cu}) = (M_r(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuO})) / M_r(\text{CuO}) = 63,55 \cdot 6,053 / 79,55 = 4,836$ г.

$$\omega(\text{Cu}) = 4,836 / 4,986 = 0,9699 \text{ или } 96,99 \%, \text{ металл А - медь.}$$

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок, прокалив который, Андрей получил оксид массой 0,032 г. По отношению к исходной навеске это составляет $0,032 / 4,986 = 0,00642$ или 0,642 %. Следовательно, это тот металл, доля которого в сплаве составляла 0,5 % (металл **В**). Значит, самого металла было в сплаве $0,005 \cdot 4,986 = 0,025$ г. Количество металла, входившего в состав сплава, равно количеству металла, вошедшего в состав оксида. Пусть формула оксида B_2O_x , где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла, тогда схема превращения $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$. $n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x)$, $n(\text{B}) = 0,025 / M_r(\text{B})$, $n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$.

Составляем уравнение $0,025 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, откуда $M_r(\text{B}) = 29x$. Поскольку этого металла было очень мало и для массы оксида приведены всего 2 значащие цифры (0,032 г = $3,2 \cdot 10^{-2}$ г), мы получим молярную массу металла с очень низкой точностью. При $x = 4$ получается $M_r(\text{B}) = 116$, что относительно близко к молярной массе олова.

Действительно, олово – единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 : $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + (x-2)\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{Sn}(\text{OH})_4)\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{SnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}\uparrow$.

$$\text{Проведем проверку: } m(\text{Sn}) = (M_r(\text{Sn}) \cdot m(\text{SnO}_2)) / M_r(\text{SnO}_2) = 0,032 \cdot 118,71 / 150,71 = 0,025 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Sn}) = 0,025 / 4,986 = 0,005 \text{ или } 0,5 \%, \text{ металл В - олово.}$$

Поскольку в осадках третьего металла не оказалось, это значит, что гидроксид третьего металла амфотерен, и растворяется в щелочи. Из перечисленных металлов только гидроксиды алюминия, цинка и бериллия способны растворяться в растворе гидроксида натрия.

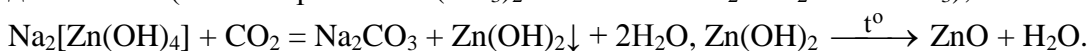
$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{B}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г.}$$

После пропуска углекислого газа через раствор, очищенный от SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокалывания гидроксид амфотерного металла превратится в оксид, т.е. $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$, где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла.

$$n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x), n(\text{B}) = 0,1247 / M_r(\text{B}), n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16).$$

Составляем уравнение: $0,1247 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606M_r(\text{B})$, откуда $M_r(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $M_r(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4$ г/моль, металл **Б** - цинк.

Уравнения реакций, в которых участвовал цинк: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (можно принять и N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$);



2. Плотность сплава медали будем искать по формуле $\rho(\text{сплава}) = m/V(\text{медали})$.

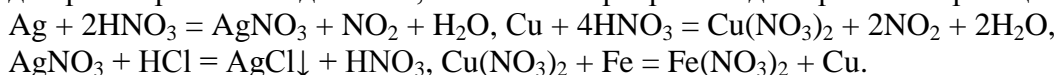
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

$$\rho = 4m / \pi d^2 h = 4 \cdot 412 / (3,14 \cdot (8,5)^2 \cdot 0,7) = 10,38 \text{ г/см}^3.$$

$$\rho(\text{сплава}) = \omega(\text{Ag}) \cdot \rho(\text{Ag}) + \omega(\text{Cu}) \cdot \rho(\text{Cu}), \omega(\text{Ag}) = 1 - \omega(\text{Cu}).$$

$$10,38 = 10,5 \cdot (1 - \omega(\text{Cu})) + 8,9 \cdot \omega(\text{Cu}), \omega(\text{Cu}) = 0,075 \text{ или } 7,5 \%, \omega(\text{Ag}) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%$$

3. Масса не растворившегося в азотной кислоте металла является массой золота, содержащегося в сплаве. $m(\text{Au}) = 0,065$ г. Белый творожистый осадок, образующийся при действии соляной кислоты, - хлорид серебра, а бледно-синий раствор, выделяющий красный налет на опущенный в него гвоздь - раствор солей меди. Итак, металлы - серебро и медь. Уравнения реакций:



Отсюда можем рассчитать массу серебра в сплаве: $m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot M_r(\text{Ag}) / M_r(\text{AgCl})$.

$$m(\text{Ag}) = 6,145 \cdot 107,87 / 143,32 = 4,625 \text{ г. Остальное - медь: } m(\text{Cu}) = m(\text{образца}) - (m(\text{Au}) + m(\text{Ag})).$$

$$m(\text{Cu}) = 5,000 - (0,065 + 4,625) = 0,310 \text{ г. } \omega(\text{Au}) = (0,065 / 5,000) = 0,013 \text{ или } 1,3 \%$$

$$\omega(\text{Ag}) = (4,625 / 5,000) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%. \omega(\text{Cu}) = (0,310 / 5,000) = 0,062 \text{ или } 6,2 \%$$

4. Девиз - быстрее, выше, сильнее. Россия привезла из Лондона 24 золотые медали.

Система оценивания:

1. Металлы 1 б * 3, уравнения реакций 1 б * 9

$$3 \text{ б} + 9 \text{ б} = 12 \text{ б};$$

2. Плотность сплава 1 б, массовые доли 2 б

$$1 \text{ б} + 2 \text{ б} = 3 \text{ б};$$

3. Металлы 1 б * 2, уравнения реакций 1 б * 3 (медь уже была), массовые доли 2 б

$$2 \text{ б} + 3 \text{ б} + 2 \text{ б} = 7 \text{ б};$$

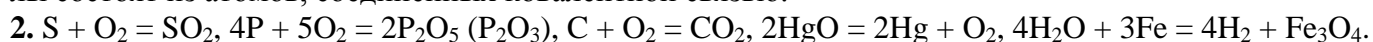
4. Девиз 1,5 б, точное число 1,5 б (22-26 1 б, 19-29 0,5 б другое число 0 б)

$$1,5 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 3 \text{ б};$$

$$\text{Итого } 25 \text{ б.}$$

Задание 2. (Авторы Аладинская В.И., Емельянов В.А.).

1. Оксид ртути(II) (окись ртути), оксид железа(II, III) (закись-окись железа), азот, кислород, водород. Химический элемент - совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Химическое соединение - вещество, состоящее из химически связанных атомов двух или нескольких элементов. Некоторые простые вещества также могут рассматриваться как химические соединения, если их молекулы состоят из атомов, соединенных ковалентной связью.



3. Могут гореть Na, Mg, не могут N_2 , Ar, I_2 . Уравнения реакций: $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$, $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$.

4. Уравнение реакции: $4\text{X} + 3\text{O}_2 = 2\text{X}_2\text{O}_3$. Составим уравнение для расчета: $5,4 / 4x = 10,2 / (4x + 96)$, откуда $21,6x + 518,4 = 40,8x$, $x = 27$. Элемент X - алюминий

5.	к	и	с	л	о	р	о	д											
				а	л	ю	м	и	н	и	й								
				в	о	д	о	р	о	д									
				у	г	л	е	р	о	д									
			н	а	т	р	и	й											
			а	з	о	т													
р	т	у	т	ь															
			с	е	р	а													

Ученый - Антуан Лоран Лавуазье.

Система оценивания:

1. Названия по 0,5 б * 5, определения по 2 б * 2

$$2,5 \text{ б.} + 4 \text{ б} = 6,5 \text{ баллов}$$

2. Уравнения реакций 1 б * 5

$$5 \text{ баллов}$$

3. Указание могут/не могут гореть по 0,5 б * 5, уравнения реакций 1 б * 2

$$2,5 \text{ б.} + 2 \text{ б} = 4,5 \text{ балла}$$

4. Элемент X 2,5 б, уравнение реакции 1 б

$$2,5 \text{ б} + 1 \text{ б} = 3,5 \text{ балла}$$

5. Названия по 0,5 б * 8, Антуан Лоран Лавуазье 0,5 б * 3

$$4 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 5,5 \text{ баллов}$$

$$\text{Итого } 25 \text{ баллов}$$

Задание 3. (Авторы Задесенец А.В., Емельянов В.А.).

1. В задаче описаны элементы главной подгруппы VII группы ПС (группы VIIA или 17). Общее название этой подгруппы элементов галогены, что означает «рождающие соли».

2. Хлорос – зеленый, иодэс – фиолетовый, похожий на фиалку (по одной, не очень распространенной версии, «подобный ржавчине»), бромос – зловонный, фторос – разрушающий. Для фтора в некоторых языках применяются производные от названия fluorum – текущий.

3. Безусловно, речь идет о поваренной соли: NaCl - хлорид натрия.

4. Самые известные фторидные минералы: CaF₂ – флюорит (плавиковый шпат), Ca₅(PO₄)₃F – фторапатит; хлоридные: NaCl – галит (каменная соль), KCl*NaCl – сильвинит, KCl*MgCl₂ – карналлит. Бром и иод добывают из морской воды.

5. Еще один галоген – астат, не имеющий стабильных изотопов. Все его изотопы неустойчивы (радиоактивны), вследствие чего он не накапливается в природе.

6. В полипропиленовой ампуле должен находиться фтор, поскольку со стеклом он реагирует, разрушая его.

7. а) в 1-й и 3-й ампулах содержимое полностью газообразное – следовательно, там фтор и хлор.

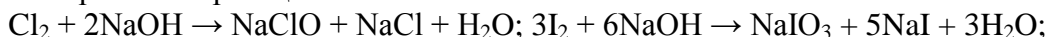
б) элементы из 2-й и 3-й ампул – F и I.

Таким образом, в 3-й ампуле фтор, в 1-й – хлор, во 2-й – иод, в 4-й – бром.

8. Понятно, что плотность больше, чем у воды (1 г/см³), имеют только бром и иод, а никак не газы. У твердого иода, имеющего более тяжелые атомы, плотность должна быть больше, чем у жидкого брома. $m(\text{Br}_2) = V \cdot \rho = 5 \cdot 3,12 = 15,6 \text{ г}$, $m(\text{I}_2) = 5 \cdot 4,93 = 24,65 \text{ г}$. $v(\text{Br}_2) = m/M = 15,6/160 = 0,0975 \text{ моля}$, $v(\text{I}_2) = 24,65/254 = 0,0970 \text{ моля}$. Для Cl₂ и F₂: $v = 5 \cdot 10^{-3}/22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ моля}$. $m(\text{Cl}_2) = v \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016 \text{ г}$, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085 \text{ г}$.

9. Фтор может образовывать соединения с другими элементами только в степени окисления –1. В соответствии с электронной конфигурацией у иода четыре нечетных положительных степени окисления. То есть, возможны 4 соединения: IF, IF₃, IF₅ и IF₇.

10. Уравнения реакций:

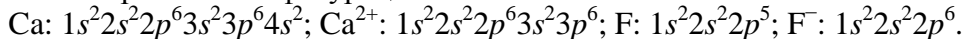


Система оценивания:

1. Номер подгруппы 0,5 б, ее название 0,5 б, перевод 0,5 б	3*0,5 б = 1,5 б;
2. Перевод названий элементов 4 * 0,5 б	2 б;
3. Формула и химическое название соли 0,5 б * 2	1 б;
4. Отнесение элемента к правильной паре 4 * 1 б, формулы и названия минералов 0,5 б * 2 * 2, морская вода 0,5 б	4 б + 2 б + 0,5 б = 6,5 б;
5. Название 0,5 б, нестабильность (радиоактивность) изотопов 0,5 б	0,5 б + 0,5 б = 1 б;
6. Фтор 1 б, разрушение стекла 1 б	1 б + 1 б = 2 б;
7. Правильное соотношение вещества и номера 0,5 б * 4	2 б;
8. Расчет масс хлора и фтора 1 б * 2, количества брома и иода 1 б * 2	2 б + 2 б = 4 б;
9. Формулы соединений 0,5 б * 4	2 б;
10. Уравнения реакций 1 б * 3	3 б;
	Итого 25 б.

Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Коваленко К.А.).

1. Электронные конфигурации:



2. Описанная в условии задачи решётка называется гранецентрированной кубической. В такой решётке ионы кальция располагаются в вершинах куба (всего 8) и в центре каждой грани (всего 6). При этом каждый катион в вершине одновременно принадлежит 8 элементарным ячейкам (т. е. каждой из них на 1/8), а катион в центре грани — двум элементарным ячейкам. Значит, на одну ячейку приходится: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ катиона кальция. Следовательно, число формульных единиц CaF₂ на элементарную ячейку равно 4. Заметим, что все анионы фтора, приведённые на рисунке (видно, что их 8), находятся внутри куба элементарной ячейки. То есть, на одну ячейку приходится 8 анионов фтора, откуда также можно было сделать вывод о числе формульных единиц, равном 4.

Объём одной элементарной ячейки кубической решётки равен $V = a^3$. В одной элементарной ячейке 4 CaF₂ имеют массу $m = 4 \cdot M(\text{CaF}_2)/N_A$. Тогда плотность фторида кальция равна:

$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot 78,075 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (0,546 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3} = 3,18 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 = 3,18 \text{ г/см}^3.$$

3. Молярная масса карбоната кальция $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$, тогда $n(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ г}/100 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$. Следовательно, при растворении 1 моль CaCO_3 выделится $1,56/0,01 = 156 \text{ кДж}$ теплоты. Термохимическое уравнение реакции:



Тепловой эффект химической реакции рассчитывается как разность теплот образования продуктов и реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$Q_r = Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) - 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}).$$

Тогда теплота образования $Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) = Q_r - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) + 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}) = 156 - 393 - 286 + 1207 + 2 \cdot 303 = 1290 \text{ кДж/моль}$.

4. Одна из возможных формулировок закона Германа Ивановича Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от её пути, т. е. от числа и характера промежуточных стадий, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции (иначе говоря, определяется только начальным и конечным состоянием системы)».

5-6. Поскольку кристаллическая решетка CaF_2 состоит из ионов, то энергией кристаллической решетки для этого соединения называется значение энергии для процесса образования CaF_2 (кр) из ионов: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$ (кр) (процесс VII). Именно состояния $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ не хватает на нашей диаграмме (состояние Ж). Для перехода в это состояние из состояния Е ($\text{Ca}^{2+} + 2e + 2\text{F}$ (г)) необходимо присоединить по одному электрону к каждому атому фтора: F (г) + $e \rightarrow \text{F}^-$ (процесс VI). Значение энергии для этого процесса называется *средством к электрону*.

В процессе III происходит отрыв одного электрона от атома Ca. Процесс называется ионизацией, а значение энергии — *первый потенциал ионизации*.

В процессе IV происходит отрыв второго электрона, соответственно, значение энергии называется *второй потенциал ионизации*.

В процессе V происходит разрыв связи F–F и диссоциация молекулы F_2 на атомы. Значение энергии для такого процесса называют *энергией диссоциации* или *энергией связи* в молекуле.

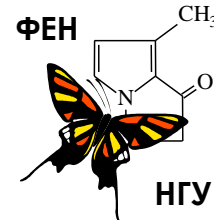
В процессе II Ca (тв) превращается в Ca (г). Энергия этого процесса отсутствует в списке. Такой процесс называется сублимацией или возгонкой. Соответственно значение энергии называется *энергией (теплотой) сублимации*.

7. Энергию кристаллической решетки легко рассчитать с использованием закона Гесса, глядя на энергетическую диаграмму (не забыть, что средство к электрону фтора нужно удвоить, так как в таблице энергия приведена на моль). Из состояния Ж в состояние Б можно попасть двумя путями: осуществив процесс VII или двигаясь в обратную сторону, – выделившаяся энергия будет одинаковой. Следовательно, получаем: $E_{\text{VII}} = -2 \cdot E_{\text{VI}}$ (против стрелки) – $E_{\text{V}} - E_{\text{IV}} - E_{\text{III}} - E_{\text{II}} + E_{\text{I}} = -2 \cdot 337 + 159 + 1145 + 589 + 161 + 1290 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

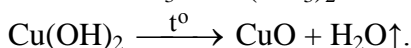
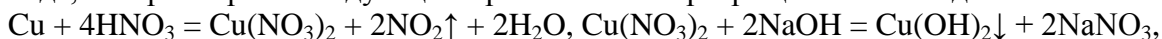
Тот же результат получится, если решать задачу графически. Из диаграммы видно, что сумма значений энергий для процессов VI и VII равна сумме значений энергий для процессов I–V, взятых по модулю: $|E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| = 2 \cdot |E_{\text{VI}}| + |E_{\text{VII}}|$, тогда $|E_{\text{VII}}| = |E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| - 2 \cdot |E_{\text{VI}}| = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 - 2 \cdot 337 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Электронные конфигурации частиц $4 \cdot 0,5 \text{ б}$ | 2 б; |
| 2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность CaF_2 2 б | 2 б + 2 б = 4 б; |
| 3. Термохимическое уравнение 3 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчет теплового эффекта 1 б, запись его в уравнение 0,5 б) | |
| Расчет теплоты образования CaF_2 2 б | 3 б + 2 б = 5 б; |
| 4. Формулировка закона, не искажающая смысл 2 б (по 1 б за 1-ю и 2-ю половину) | 2 б; |
| 5. Состояние Ж 1 б, уравнения процессов VI и VII 1 б * 2, | 1 б + 2 б = 3 б; |
| 6. Соответствие названия значений энергий и процессов III–VII 1 б * 5, не упомянут процесс II 0,5 б, его название 0,5 б | 5 б + 1 б = 6 б; |
| 7. Расчёт энергии кристаллической решетки 3 б (если не учтена «двойка», то 2,5 б) | 3 б; |
| | Итого 25 баллов |

**Задание 1.** (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).

1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид:



Количество исходной меди равняется количеству образовавшегося оксида: $n(\text{Cu}) = n(\text{CuO})$, следовательно, $m(\text{Cu}) = (M_r(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuO})) / M_r(\text{CuO}) = 63,55 \cdot 6,053 / 79,55 = 4,836$ г.

$$\omega(\text{Cu}) = 4,836 / 4,986 = 0,9699 \text{ или } 96,99 \%, \text{ металл А - медь.}$$

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок, прокалив который, Андрей получил оксид массой 0,032 г. По отношению к исходной навеске это составляет $0,032 / 4,986 = 0,00642$ или 0,642 %. Следовательно, это тот металл, доля которого в сплаве составляла 0,5 % (металл **В**). Значит, самого металла было в сплаве $0,005 \cdot 4,986 = 0,025$ г. Количество металла, входившего в состав сплава, равно количеству металла, вошедшего в состав оксида. Пусть формула оксида B_2O_x , где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла, тогда схема превращения $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$. $n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x)$, $n(\text{B}) = 0,025 / M_r(\text{B})$, $n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$.

Составляем уравнение $0,025 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, откуда $M_r(\text{B}) = 29x$. Поскольку этого металла было очень мало и для массы оксида приведены всего 2 значащие цифры (0,032 г = $3,2 \cdot 10^{-2}$ г), мы получим молярную массу металла с очень низкой точностью. При $x = 4$ получается $M_r(\text{B}) = 116$, что относительно близко к молярной массе олова.

Действительно, олово – единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 : $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + (x-2)\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{Sn}(\text{OH})_4)\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{SnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}\uparrow$.

$$\text{Проведем проверку: } m(\text{Sn}) = (M_r(\text{Sn}) \cdot m(\text{SnO}_2)) / M_r(\text{SnO}_2) = 0,032 \cdot 118,71 / 150,71 = 0,025 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Sn}) = 0,025 / 4,986 = 0,005 \text{ или } 0,5 \%, \text{ металл В - олово.}$$

Поскольку в осадках третьего металла не оказалось, это значит, что гидроксид третьего металла амфотерен, и растворяется в щелочи. Из перечисленных металлов только гидроксиды алюминия, цинка и бериллия способны растворяться в растворе гидроксида натрия.

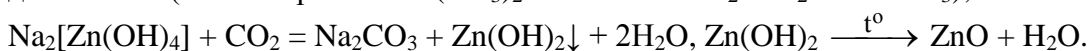
$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{B}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г.}$$

После пропуска углекислого газа через раствор, очищенный от SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокалывания гидроксид амфотерного металла превратится в оксид, т.е. $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$, где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла.

$$n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x), n(\text{B}) = 0,1247 / M_r(\text{B}), n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16).$$

Составляем уравнение: $0,1247 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606M_r(\text{B})$, откуда $M_r(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $M_r(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4$ г/моль, металл **Б** - цинк.

Уравнения реакций, в которых участвовал цинк: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (можно принять и N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$);



2. Плотность сплава медали будем искать по формуле $\rho(\text{сплава}) = m/V(\text{медали})$.

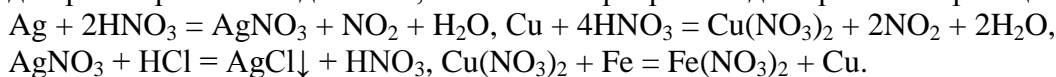
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

$$\rho = 4m / \pi d^2 h = 4 \cdot 412 / (3,14 \cdot (8,5)^2 \cdot 0,7) = 10,38 \text{ г/см}^3.$$

$$\rho(\text{сплава}) = \omega(\text{Ag}) \cdot \rho(\text{Ag}) + \omega(\text{Cu}) \cdot \rho(\text{Cu}), \omega(\text{Ag}) = 1 - \omega(\text{Cu}).$$

$$10,38 = 10,5 \cdot (1 - \omega(\text{Cu})) + 8,9 \cdot \omega(\text{Cu}), \omega(\text{Cu}) = 0,075 \text{ или } 7,5 \%, \omega(\text{Ag}) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%$$

3. Масса не растворившегося в азотной кислоте металла является массой золота, содержащегося в сплаве. $m(\text{Au}) = 0,065$ г. Белый творожистый осадок, образующийся при действии соляной кислоты, - хлорид серебра, а бледно-синий раствор, выделяющий красный налет на опущенный в него гвоздь - раствор солей меди. Итак, металлы - серебро и медь. Уравнения реакций:



Отсюда можем рассчитать массу серебра в сплаве: $m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot M_r(\text{Ag}) / M_r(\text{AgCl})$.

$$m(\text{Ag}) = 6,145 \cdot 107,87 / 143,32 = 4,625 \text{ г. Остальное - медь: } m(\text{Cu}) = m(\text{образца}) - (m(\text{Au}) + m(\text{Ag})).$$

$$m(\text{Cu}) = 5,000 - (0,065 + 4,625) = 0,310 \text{ г. } \omega(\text{Au}) = (0,065 / 5,000) = 0,013 \text{ или } 1,3 \%$$

$$\omega(\text{Ag}) = (4,625 / 5,000) = 0,925 \text{ или } 92,5 \%. \omega(\text{Cu}) = (0,310 / 5,000) = 0,062 \text{ или } 6,2 \%$$

4. Девиз - быстрее, выше, сильнее. Россия привезла из Лондона 24 золотые медали.

Система оценивания:

1. Металлы 1 б * 3, уравнения реакций 1 б * 9

$$3 \text{ б} + 9 \text{ б} = 12 \text{ б};$$

2. Плотность сплава 1 б, массовые доли 2 б

$$1 \text{ б} + 2 \text{ б} = 3 \text{ б};$$

3. Металлы 1 б * 2, уравнения реакций 1 б * 3 (медь уже была), массовые доли 2 б

$$2 \text{ б} + 3 \text{ б} + 2 \text{ б} = 7 \text{ б};$$

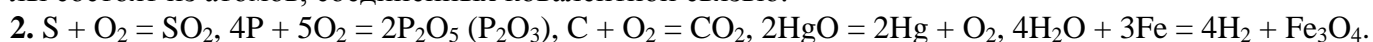
4. Девиз 1,5 б, точное число 1,5 б (22-26 1 б, 19-29 0,5 б другое число 0 б)

$$1,5 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 3 \text{ б};$$

$$\text{Итого } 25 \text{ б.}$$

Задание 2. (Авторы Аладинская В.И., Емельянов В.А.).

1. Оксид ртути(II) (окись ртути), оксид железа(II, III) (закись-окись железа), азот, кислород, водород. Химический элемент - совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Химическое соединение - вещество, состоящее из химически связанных атомов двух или нескольких элементов. Некоторые простые вещества также могут рассматриваться как химические соединения, если их молекулы состоят из атомов, соединенных ковалентной связью.



3. Могут гореть Na, Mg, не могут N₂, Ar, I₂. Уравнения реакций: $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2, 2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}.$

4. Уравнение реакции: $4\text{X} + 3\text{O}_2 = 2\text{X}_2\text{O}_3$. Составим уравнение для расчета: $5,4/4x = 10,2/(4x+96)$, откуда $21,6x + 518,4 = 40,8x, x = 27$. Элемент X - алюминий

5.	к	и	с	л	о	р	о	д				
				а	л	ю	м	и	н	и	й	
				в	о	д	о	р	о	д		
				у	г	л	е	р	о	д		
			н	а	т	р	и	й				
			а	з	о	т						
р	т	у	т	ь								
			с	е	р	а						

Ученый - Антуан Лоран Лавуазье.

Система оценивания:

1. Названия по 0,5 б * 5, определения по 2 б * 2

$$2,5 \text{ б.} + 4 \text{ б} = 6,5 \text{ баллов}$$

2. Уравнения реакций 1 б * 5

$$5 \text{ баллов}$$

3. Указание могут/не могут гореть по 0,5 б * 5, уравнения реакций 1 б * 2

$$2,5 \text{ б.} + 2 \text{ б} = 4,5 \text{ балла}$$

4. Элемент X 2,5 б, уравнение реакции 1 б

$$2,5 \text{ б} + 1 \text{ б} = 3,5 \text{ балла}$$

5. Названия по 0,5 б * 8, Антуан Лоран Лавуазье 0,5 б * 3

$$4 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 5,5 \text{ баллов}$$

$$\text{Итого } 25 \text{ баллов}$$

Задание 3. (Авторы Задесенец А.В., Емельянов В.А.).

1. В задаче описаны элементы главной подгруппы VII группы ПС (группы VIIA или 17). Общее название этой подгруппы элементов галогены, что означает «рождающие соли».

2. Безусловно, речь идет о поваренной соли: NaCl - хлорид натрия.

3. Самые известные фторидные минералы: CaF₂ – флюорит (плавиковый шпат), Ca₅(PO₄)₃F – фторапатит; хлоридные: NaCl – галит (каменная соль), KCl·NaCl – сильвинит, KCl·MgCl₂ – карналлит. Бром и иод добывают из морской воды.

4. Еще один галоген – астат, не имеющий стабильных изотопов. Все его изотопы неустойчивы (радиоактивны), вследствие чего он не накапливается в природе.

5. а) в 1-й и 3-й ампулах содержимое полностью газообразное – следовательно, там фтор и хлор.

б) элементы из 2-й и 3-й ампул – F и I.

Таким образом, в 3-й ампуле фтор, в 1-й – хлор, во 2-й – иод, в 4-й – бром.

6. Понятно, что плотность больше, чем у воды (1 г/см³), имеют только бром и иод, а никак не газы. У твердого иода, имеющего более тяжелые атомы, плотность должна быть больше, чем у жидкого брома. $m(\text{Br}_2) = V \cdot \rho = 5 \cdot 3,12 = 15,6 \text{ г}$, $m(\text{I}_2) = 5 \cdot 4,93 = 24,65 \text{ г}$. $v(\text{Br}_2) = m/M = 15,6/160 = 0,0975 \text{ моля}$, $v(\text{I}_2) = 24,65/254 = 0,0970 \text{ моля}$. Для Cl₂ и F₂: $v = 5 \cdot 10^{-3}/22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ моля}$. $m(\text{Cl}_2) = v \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016 \text{ г}$, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085 \text{ г}$.

Система оценивания:

1. Номер подгруппы 0,5 б, ее название 0,5 б, перевод 0,5 б

3 * 0,5 б = 1,5 б;

2. Формула и химическое название соли 0,5 б * 2

1 б;

3. Отнесение элемента к правильной паре 4 * 1 б, формулы и названия минералов 1 б * 2 * 2, морская вода 1 б

4 б + 4 б + 1 б = 9 б;

4. Название 0,5 б, нестабильность (радиоактивность) изотопов 1 б

0,5 б + 1 б = 1,5 б;

5. Правильное соотношение вещества и номера 1 б * 4

4 б;

6. Расчет масс хлора и фтора 2 б * 2, количества брома и иода 2 б * 2

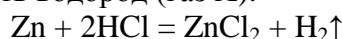
4 б + 4 б = 8 б;

Итого 25 б.

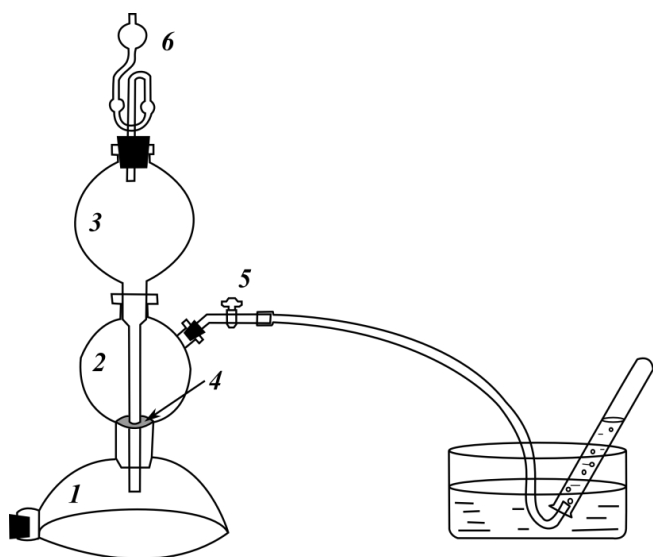
Задание 4. (Автор Коваленко К.А.).

1. Энергия ниоткуда не берётся и никуда не исчезает, а лишь переходит из одного вида в другой.

2. Миша и Маша собрались получать водород (газ А):



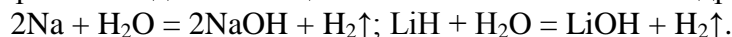
Аппарат Киппа используют в лабораториях для получения газообразных веществ. Его устройство схематично изображено на рисунке.



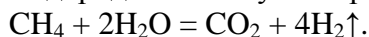
В резервуар 2 на фарфоровую перегородку 4 с отверстиями помещается цинк. В резервуар 1 по внутренней трубке из резервуара 3 заливается кислота до тех пор, пока не покроет гранулы цинка. Выделяющийся водород будет при открытом кране 5 выходить через газоотводную трубку, а если кран закрыть, то будет накапливаться в резервуаре 2, создавая повышенное давление. Под действием этого давления кислота будет через внутреннюю трубку выдавливаться обратно в резервуар 3. Склянка 6 служит для предохранения от перелива кислоты. Таким образом, аппарат Киппа является весьма удобным для дозированной подачи газа: при открытом кране 5 газ поступает через газоотводную трубку, а стоит кран закрыть, как реакция прекращается и газ больше не образуется.

3. Кристаллизатор с водой нужен для того, чтобы собирать газ методом вытеснения воды. Для этого пробирку заполняют водой, помещают в кристаллизатор и направляют газ из газоотводной трубки в пробирку (см. рис.). Поступающий газ вытесняет из пробирки воду. Таким способом возможно собирать только те газы, которые нерастворимы или плохо растворимы в воде, например, водород, кислород, азот.

Водород получается при взаимодействии щелочных металлов или их гидридов с водой:



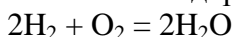
В промышленности для получения водорода используют паровую конверсию метана:



Для получения водорода можно также использовать электролиз растворов солей, например, при электролизе водного раствора хлорида натрия получают важные промышленные продукты: гидроксид натрия, водород и хлор



4. Газ, занимающий пятую часть от объёма воздуха — это кислород O_2 (газ Б). Объём цилиндра находим по формуле: $V = \pi r^2 \cdot h = 3,14 \cdot 4^2 \cdot 10 = 502,4 \text{ см}^3 = 502,4 \text{ мл}$. При заполнении банки водородом объёмом $V(\text{H}_2)$, объём оставшегося кислорода составит: $V(\text{O}_2) = (502,4 - V(\text{H}_2))/5$. Для реакции горения водорода необходимо, чтобы соотношение объёмов водорода и кислорода было 2:1



Тогда $V(\text{O}_2) = \frac{1}{2}V(\text{H}_2)$. Получили уравнение:

$$(502,4 - V(\text{H}_2))/5 = \frac{1}{2}V(\text{H}_2)$$

$$V(\text{H}_2) = 2 \cdot 502,4 / 7 \approx 143,5 \text{ мл}$$

5. Итак в банке 143,5 мл водорода и 71,7 мл кислорода, остальной объём занимают прочие газы, составляющие воздух: главным образом азот, а также аргон и др. газы.

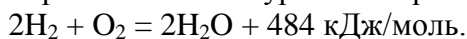
Рассчитаем количество вещества водорода (обратите внимание, что молярный объём газов равен 24,4 л/моль):

$$n(\text{H}_2) = V / V_M = 0,1435 \text{ л} / 24,4 \text{ л/моль} = 0,00588 \text{ моль}$$

Известно, что при сгорании 1 г водорода, что составляет 0,5 моль, выделяется 121 кДж теплоты, значит при сгорании 0,00588 моль количество выделяющейся теплоты составит:

$$Q = 0,00588 \cdot 121\,000 / 0,5 = 1423 \text{ Дж}$$

Термохимическое уравнение реакции (можно с полуцелыми коэффициентами):



Только 1% этой теплоты превращается в кинетическую энергию, значит

$$E_{\text{кин}} = 1423 \text{ Дж} \cdot 0,01 = 14,23 \text{ Дж}$$

При полёте банки вертикально вверх кинетическая энергия в верхней точке траектории полностью превратится в потенциальную, т.е. $E_{\text{кин}} = E_{\text{пот}} = mgh$. Таким образом, максимально возможная высота полёта банки составляет $h = E_{\text{пот}} / mg = 14,23 \text{ Дж} / (0,2 \text{ кг} \cdot 10 \text{ м/с}^2) = 7,1 \text{ м}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. Верная, не искажающая смысл, формулировка закона 1 б | 1 б; |
| 2. Описание или иллюстрация аппарата Киппа 3 б, использование 1 б | 3 б + 1 б = 4 б; |
| Газ А 1 б, уравнение реакции 1 б | 1 б + 1 б = 2 б; |
| 3. Объяснение метода сбора газов вытеснением воды 1 б | 1 б; |
| Два верных уравнения реакции получения водорода по 1 б | 1 б * 2 = 2 б; |
| 4. Газ Б 1 б, объём банки 2 б, объём замещаемого воздуха (водорода) 3 б | 1 б + 2 б + 3 б = 6 б; |
| 5. Расчёт количества H_2 в банке и в 1 г 1 б * 2, расчёт теплоты 2 б, $E_{\text{кин}}$ 2 б, высоты 2 б, термохимическое уравнение 1 б | 2 б + 2 б + 2 б + 2 б + 1 б = 9 б; |
| | Итого 25 б. |