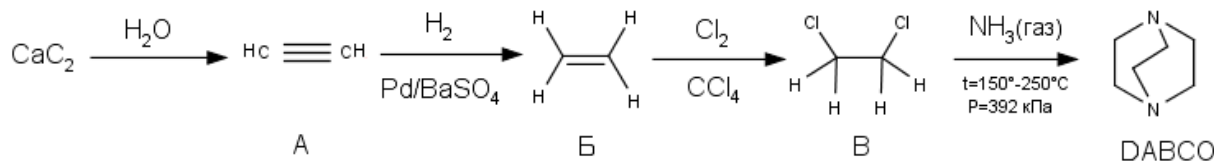
**Задание 1. (Автор Рубан Н.В.).**

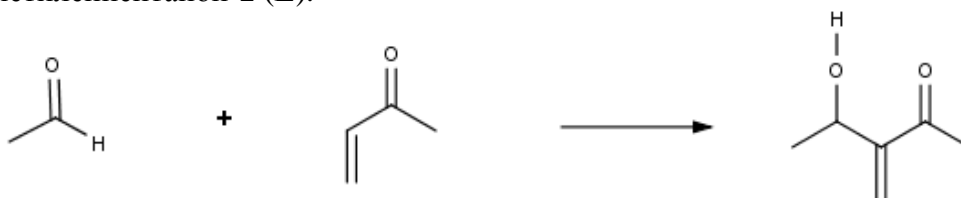
1. При гидролизе карбида кальция образуется соединение **A** – этин (ацетилен). Ацетилен, взаимодействуя с водородом в присутствии частично «отравленного» катализатора ( $\text{Pd} / \text{BaSO}_4$ ), превращается в **Б** – этен (этилен). При взаимодействии этилена с хлором в  $\text{CCl}_4$  образуется 1,2-дихлорэтан (**В**). Полученный 1,2-дихлорэтан реагирует с аммиаком и образуется DABCO. На образование одной молекулы DABCO требуется три молекулы дихлорэтана и две молекулы аммиака, следовательно, в нем содержится два атома азота и шесть атомов углерода. Найдем молекулярную массу DABCO, зная массовое содержание азота в нем и учитывая, что в его молекуле содержится два атома азота:  $M = (14 \cdot 2) / 0,25 = 112$  а.е.м. Вычитая из этого значения сумму атомных масс шести атомов углерода и двух атомов азота, получаем:  $112 - 12 \cdot 6 - 14 \cdot 2 = 12$  а.е.м. Вероятнее всего, эти 12 а.е.м. приходятся на 12 атомов водорода, т.е. брутто-формула DABCO –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Учитывая, что DABCO – бициклическая молекула, в которой все атомы водорода эквивалентны (высокосимметричная молекула), для этого соединения можно привести единственную возможную структурную формулу 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана (аббревиатура «DABCO» происходит от англоязычного названия этого соединения – 1,4-**diazabicyclo**[2.2.2]**o**ctane).



2. Кислота Льюиса – частица (молекула или ион), способная принимать электронную пару. Основание Льюиса – частица (молекула или ион), способная быть донором электронной пары. DABCO в своей структуре содержит два атома азота, имеющих неподеленные электронные пары, следовательно, является основанием Льюиса.

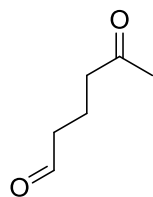
3. Лиганд – частица (ион или молекула), которая связана с центральным атомом во внутренней сфере комплексного соединения. Число донорных атомов в DABCO – 2, это атомы азота.

4. DABCO, являясь основанием Льюиса, способен катализировать взаимодействие альдегидов с непредельными соединениями. При взаимодействии ацетальдегида и метилэтенилкетона образуется 4-гидрокси-3-метилпентанон-2 (**E**).

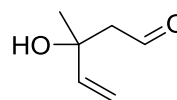
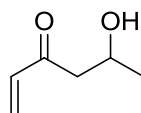
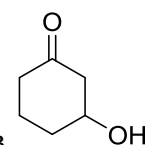


С учётом брутто-формулы  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  можно изобразить ещё несколько продуктов:

Реакция по типу Михаэля:

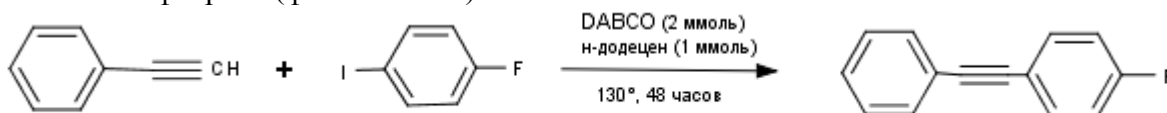


с последующей самоконденсацией в присутствии DABCO в

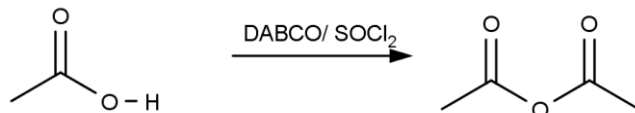


Возможные продукты альдольной конденсации:

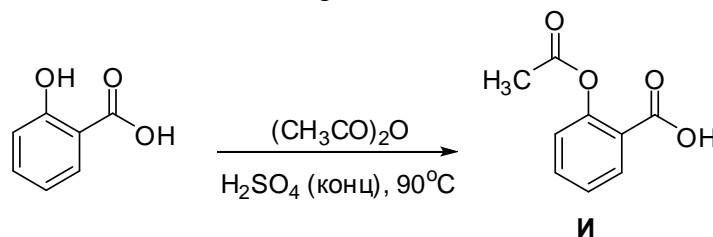
5. Один из реагентов в указанной реакции Соногашира – фенилацетилен – терминальный алкин, содержащий «кислый» атом водорода у атома углерода при тройной связи. В присутствии основания (DABCO) происходит образование новой углерод-углеродной связи между молекулой терминального алкина и арилгалогенида (второй реагент в этой реакции), в результате образуется соединение **Ж** – 1-фторо-4-(фенилэтинил)бензол.



6. В условиях отмечено, что число атомов углерода в молекуле **З** увеличивается в 2 раза по сравнению с исходной молекулой уксусной кислоты, следовательно, в реакции участвует 2 молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Все атомы водорода в молекуле **З** эквивалентны, т.е. это соединение имеет высокосимметричное строение. Единственный вариант соединения **З** – уксусный ангидрид.



7. При обработке салициловой (2-гидроксibenзойной) кислоты уксусным ангидридом в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты и при небольшом нагревании образуется ацетилсалициловая кислота (соединение **И**) – широко используемое лекарственное средство, более известное под названием «аспирин».



**Система оценивания:**

- |                                                                               |                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Структурные формулы по 1 б, названия по 1 б, аббревиатура 1 б              | $1б \cdot 4 + 1б \cdot 3 + 1б = 8 б;$ |
| 2. Определения по Льюису по 1 б, класс DABCO по Льюису (с пояснением) 1 б     | $1б \cdot 2 + 1б = 3 б;$              |
| 3. Определение лиганда 1 б, число дон. ат. в DABCO (с указанием элемента) 1 б | $1б + 1б = 2 б;$                      |
| 4. Структурная формула и название E по 1 б                                    | $1б \cdot 2 = 2 б;$                   |
| 5-6. Структурные формулы Ж и З по 1 б                                         | $1б + 1б = 2 б;$                      |
| 7. Структурная формула и торговое название И по 1б                            | $1б + 1б = 2 б;$                      |
|                                                                               | <b>Итого 19 б.</b>                    |

**Задание 2. (Автор Сальников О.Г.)**

1.  ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{p}; {}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta.$

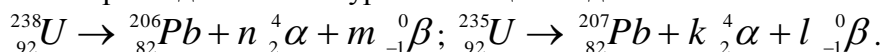
2. По определению, период полураспада  $\tau_{1/2}$  - время, при котором выполняется  $\frac{C_0}{2} = C_0 \cdot e^{-k \cdot \tau_{1/2}}$ .

Тогда путём несложных алгебраических преобразований получаем  $\ln \frac{1}{2} = -k \cdot \tau_{1/2}; \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .

3. Удобнее вначале вывести формулу для расчёта времени, потом подставить значения:

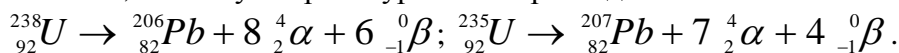
$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}; t = -\frac{\tau_{1/2} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\ln 2}. t = -\frac{5730 \cdot \ln(0,0543)}{\ln 2} = 24,08 \text{ тыс. лет}$$

4. Суммарные уравнения распада изотопов урана в общем виде:



Массовое число ядра уменьшается только при  $\alpha$ -распаде. Следовательно, количество выделившихся в ходе цепочки радиоактивных распадов  $\alpha$ -частиц будет равно разности массовых чисел начального и конечного изотопов, делённой на 4 (масса  $\alpha$ -частицы):  $n = (238-206)/4 = 8; k = (235-207)/4 = 7.$

Количество  $\beta$ -частиц определяется по балансу заряда ( $92 = 82 + 2n - m$ ;  $92 = 82 + 2k - l$ ). В результате получаем  $m = 6$ ,  $l = 4$ . Суммарные уравнения распада:



5. Удобнее всего вначале получить общее выражение, а затем уже подставлять в него конкретные значения величин. Если считать концентрацию промежуточных изотопов незначительной, то  $[\text{Pb}] + [\text{U}] = C_0$ . Тогда

$$[\text{U}] = ([\text{U}] + [\text{Pb}]) \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \frac{[\text{U}] + [\text{Pb}]}{[\text{U}]} = e^{\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \ln\left(1 + \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]}\right) = \frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}; t = \frac{\tau_{1/2} \cdot \ln\left(1 + \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]}\right)}{\ln 2}.$$

Теперь подставим численные значения:

$$t_1 = \frac{4,47 \cdot \ln(1 + 1,03)}{\ln 2} = 4,57 \text{ млрд лет}; t_2 = \frac{0,704 \cdot \ln(1 + 89,1)}{\ln 2} = 4,57 \text{ млрд лет}.$$

То есть возраст метеорита – 4,57 млрд. лет, что достаточно близко к возрасту Земли. Для расчёта можно было использовать любую пару изотопов U/Pb.

6. Уравнения реакций:  ${}_{19}^{40}\text{K} \rightarrow {}_{20}^{40}\text{Ca} + {}_{-1}^0\beta$ ;  ${}_{19}^{40}\text{K} + {}_{-1}^0e \rightarrow {}_{18}^{40}\text{Ar}$ .

7. Радиоактивный распад является реакцией первого порядка, поэтому его скорость  $W = k \cdot C$ . Для двух параллельных распадов отношение скоростей равно отношению констант  $W_1/W_2 = k_1/k_2$ . Как мы вывели ранее (в пункте 3),  $k = (\ln 2)/\tau_{1/2}$ . Тогда  $W_1/W_2 = k_1/k_2 = \tau_2/\tau_1 = 11,93/1,47 = 8,116$ . Значит, доля  $\beta$ -распада составляет  $W_1/(W_1+W_2) = 8,116/(8,116+1) \cdot 100\% = 89,0\%$ .

8. Общая скорость распада  ${}^{40}\text{K}$  по двум параллельным путям  $W_{\Sigma} = W_1+W_2 = (k_1+k_2) \cdot C = k_{\text{eff}} \cdot C$ . Тогда общий период полураспада

$$\tau_{\Sigma} = \frac{\ln 2}{k_{\text{eff}}} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{\ln 2}{\frac{\ln 2}{\tau_1} + \frac{\ln 2}{\tau_2}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} = \frac{11,93 \cdot 1,47}{11,93 + 1,47} = 1,31 \text{ млрд лет}.$$

9. Продуктами распада  ${}^{40}\text{K}$  являются  ${}^{40}\text{Ca}$  и  ${}^{40}\text{Ar}$ . В отличие от аргона, значительная часть кальция в составе горных пород имеет нерадиогенную природу, поэтому для измерения возраста определяют именно содержание аргона.

10. В организме человека содержится  $70 \cdot 0,0025 \cdot 1000 = 175$  г калия. Количество  ${}^{40}\text{K}$  составляет  $0,000117 \cdot (175/39,1) = 5,24 \cdot 10^{-4}$  моль =  $5,24 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  атомов =  $3,15 \cdot 10^{20}$  атомов. За 70 лет радиоактивному распаду подвергается

$$C_0 - C = C_0 \cdot (1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}) = 3,15 \cdot 10^{20} \cdot (1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot 70}{1,31 \cdot 10^9}}) = 1,17 \cdot 10^{13} \text{ атомов}.$$

**Система оценивания:**

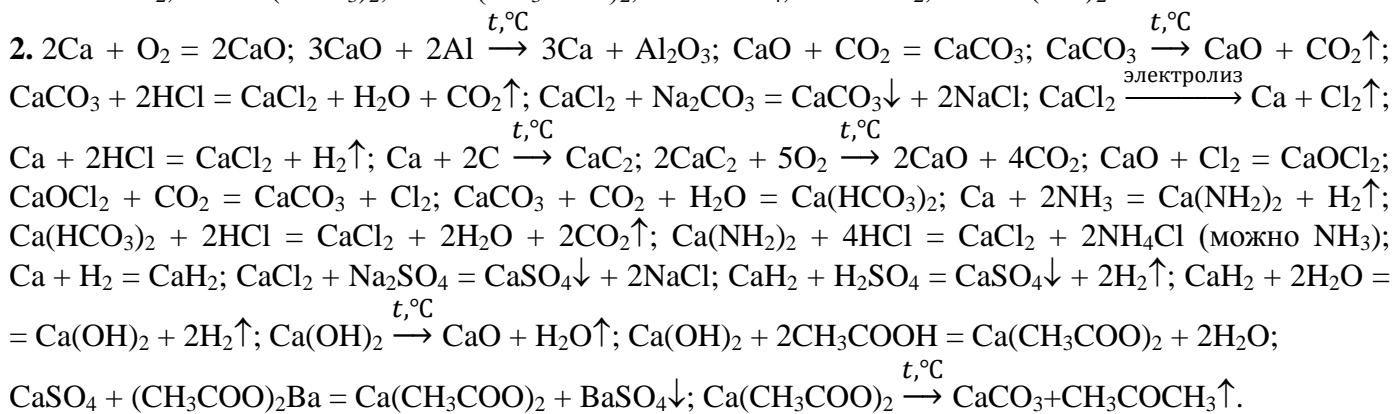
- |                                                                      |                    |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 2. Вывод формулы 1 б                                                 | 1 б;               |
| 3. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, возраст (ответ) 1 б | 1б+1б = 2 б;       |
| 4. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 5. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, возраст (ответ) 1 б | 1б+1б = 2 б;       |
| 6. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 7. Расчет доли 2 б                                                   | 2 б;               |
| 8. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, доля (ответ) 1 б    | 1б+1б = 2 б;       |
| 9. Аргон 1 б, нерадиогенность кальция 1 б                            | 1б+1б = 2 б;       |
| 10. Расчет количества атомов 2 б, количества распадов 2 б            | 2б+2б = 4 б;       |
|                                                                      | <b>Итого 21 б.</b> |

**Задание 3. (Автор Задесенец А.В.).**

1. Из описания к условию задачи можно сделать вывод о том, что металл **А** – кальций. Проверим: При взаимодействии кальция с кислородом образуется оксид CaO. Содержание кальция в нем  $100 \cdot 40/56 \approx 71,5$ , что соответствует массовой доле **А** в веществе **В** и согласуется с условием задачи. При его взаимодействии с углекислым газом получается карбонат, в реакции которого с HCl

образуется хлорид и т.д. Пройдя по всем стрелкам с подписанными реагентами, в итоге получаем:

**A** – Ca, **B** – CaO, **C** – CaCO<sub>3</sub>, **D** – CaCl<sub>2</sub>, **E** – Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (100\*40/72 = 55,6), **F** – CaC<sub>2</sub> (100\*40/64 = 62,5), **G** – CaOCl<sub>2</sub>, **H** – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **I** – Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, **J** – CaSO<sub>4</sub>, **K** – CaH<sub>2</sub>, **L** – Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Система оценивания:**

1. Металл **A**, формулы веществ **B–L** по 0,5 б

$$0,56 * 12 = 6 \text{ б};$$

2. Уравнения реакций по 0,5 б

$$0,56 * 24 = 12 \text{ б};$$

**Итого 18 б.**

#### **Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Емельянов В.А.).**

1. Поскольку металл **M** в соединениях **A–B** имеет одинаковую степень окисления, все описанные реакции не относятся к окислительно-восстановительным. Осадки, выпадающие из раствора нитрата металла при действии плавиковой и серной кислот, скорее всего, являются фторидом и сульфатом металла. Попробуем провести расчет атомной массы **M**, исходя из этого предположения. Молярная масса фторида MF<sub>n</sub> составляет M<sub>M</sub> + 38, сульфата M<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> 2M<sub>M</sub> + 96n. Число молей металла **M** во фториде и сульфате одинаково, следовательно 14,70/(M<sub>M</sub> + 19n) = 2\*18,18/(2M<sub>M</sub> + 96n). Решая это уравнение, получаем M<sub>M</sub> = 103,5n. При n=1 атомная масса близка к родию, но для него нехарактерна степень окисления +1, да и краски на основе благородного металла представить себе трудно. При n=2 получаем **M** = Pb (свинец), что хорошо согласуется с условием задачи. Следовательно, **B** – Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (нитрат свинца).

Молярная масса газа **Г** составляет 2\*22 = 44 г/моль. Неорганических газов с такой массой два: N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Так как степень окисления металла в ходе растворения пигмента в азотной кислоте не менялась, N<sub>2</sub>O нам не подходит. Следовательно, газ **Г** – CO<sub>2</sub> (углекислый газ).

В таком случае, соединение **Б** – PbCO<sub>3</sub> (карбонат свинца), т.к. растворение **A** в кислотах происходит без выделения газа.

Количество CO<sub>2</sub>, выделившегося при растворении 15,5 г пигмента составляет 896\*10<sup>-3</sup>/22,4 = 0,04 моль. Следовательно, карбоната свинца в составе навески было 0,04\*(207+12+3\*16) = 10,68 г. Оставшиеся 15,5-10,68 = 4,82 г приходятся на соединение **A**. Общее количество свинца, входившее в состав навески пигмента, находится из масс PbF<sub>2</sub> или PbSO<sub>4</sub> 14,70/(207 + 38) = 18,18/(207 + 96) = 0,06 моль. Значит, в составе **A** было 0,06 – 0,04 = 0,02 моль свинца. Молярная масса **A** составляет 4,82/0,02 = 241 г/моль, из которых 207 приходится на свинец. Масса остатка 241 – 207 = 34, что совпадает с массой двух OH<sup>-</sup> ионов, откуда **A** – Pb(OH)<sub>2</sub> – гидроксид свинца.

Уравнения реакций: [1] Pb(OH)<sub>2</sub>\*2PbCO<sub>3</sub> + 6HNO<sub>3</sub> = 3Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>↑ + 4H<sub>2</sub>O;

[2] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2HF = PbF<sub>2</sub>↓ + 2HNO<sub>3</sub>; [3] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = PbSO<sub>4</sub>↓ + 2HNO<sub>3</sub>.

2. Сначала найдем молярную массу металла **З**, для чего массу навески разделим на число содержащихся в ней атомов, а затем умножим на число Авогадро: M<sub>З</sub> = (1,086/10<sup>22</sup>)\*6,02\*10<sup>23</sup> = 65,4 г/моль. Следовательно, **З** – Zn (цинк). Тогда **Ж** – ZnO, т.к. цинк имеет единственный оксид.

Поскольку металл **Д** в оксиде **Е** имеет степень окисления +2, то состав зелени будет ДО\*5ZnO. Составим уравнение: M<sub>Д</sub>/(M<sub>Д</sub>+16+5\*81,4) = 0,1223, решая которое, получаем M<sub>Д</sub> = 58,9, **Д** = Co, **Е** = CoO – полностью удовлетворяет условию.

\*Если массу атома цинка взять 65,0 а.е.м., то получается M<sub>Д</sub> = 58,6, **Д** = Ni, **Е** = NiO, что не удовлетворяет условию нечетного числа протонов в ядре. В принципе, даже при таком расчете в этом ме-

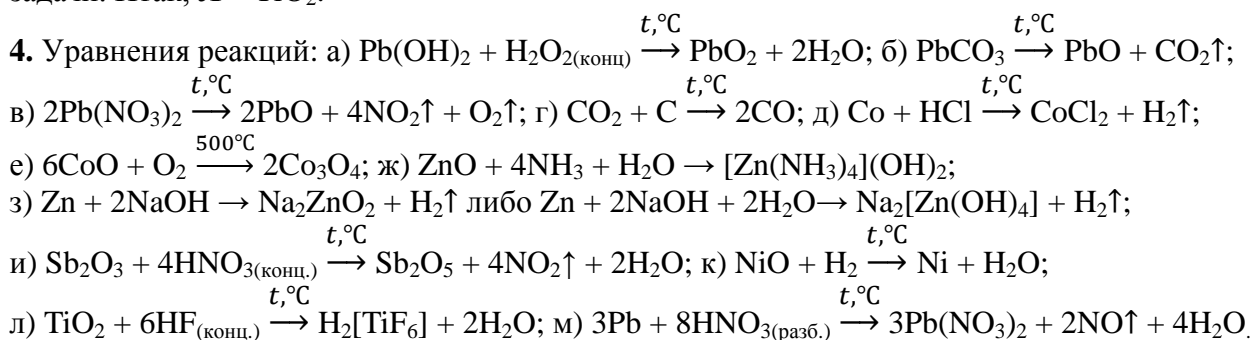
сте можно сделать вывод о том, что масса получилась близкой и к никелю, и к кобальту, но выбрать кобальт, и тогда это будет верным ответом.

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава  $\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO}$  будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава  $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO}$ .

3. Оксид **И** взаимодействует с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  в мольном отношении 1:4 с выделением бурого газа. Это означает, что в ходе реакции происходит его окисление, причем продуктом является новый оксид, а не нитрат, т.к. он оказался нерастворим. Если есть сомнения в том, что остаток это тоже оксид, можно вернуться к соединению **И**, вычислив содержание металла в нем. Масса металла в остатке  $0,753 \cdot 3,24 = 2,44$  г, следовательно массовая доля этого металла в **И**  $2,44/2,92 = 0,836$ . Представим формулу оксида как  $\text{X}_2\text{O}_n$ , где  $n$  – степень окисления металла. Составим уравнение  $2M_X/(2M_X+16n) = 0,836$ , откуда  $M_X = 40,8n$ . Единственное разумное решение получаем при  $n=3$ :  $M_X \approx 122$ , откуда  $X$  – сурьма, **И** –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Действительно, оксид сурьмы(III) взаимодействует с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  в мольном отношении 1:4, образуя нерастворимый оксид сурьмы(V) (см реакцию и, п.4).

Установим оксид **К**. Плотность воды при н.у. 1 г/мл, следовательно, при восстановлении получилось  $0,45/18 = 0,025$  моля воды, которая содержит  $0,025 \cdot 16 = 0,4$  г кислорода. Значит, в 1,87 г оксида **К** (представим его формулу как  $\text{Y}_2\text{O}_n$ ) содержалось  $1,87 - 0,4 = 1,47$  г металла  $Y$ . Составим уравнение  $2M_Y/(2M_Y+16n) = 1,47/1,87$ , откуда  $M_Y = 29,4n$ . При  $n=2$  получаем  $M_Y \approx 58,8$ , откуда  $Y$  – кобальт или никель, при  $n=3$   $M_Y \approx 88,2$ , откуда  $Y$  – стронций или иттрий. Однако, у кобальта и иттрия в ядре нечетное число протонов, а у стронция не может быть оксида  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ . Таким образом, **К** – NiO.

Теперь вычислим молярную массу вещества **Л** в составе пигмента  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO} \cdot 20\text{Л}$ . По условию  $20M_{\text{Л}}/(20M_{\text{Л}}+291,5+74,7) = 0,8135$ , откуда  $M_{\text{Л}} = 79,9$  г/моль. Если в составе оксида один атом кислорода, то на металл остается  $79,9 - 16 = 63,9$  г/моль, что близко к меди и к двум атомам серы. Однако, сера неметалл, а CuO черного цвета. Если в составе оксида два атома кислорода, то на металл остается  $79,9 - 2 \cdot 16 = 47,9$  г/моль, что совпадает с молярной массой титана. Действительно, диоксид титана является невероятно стойким ослепительно белым пигментом и полностью отвечает условию задачи. Итак, **Л** –  $\text{TiO}_2$ .



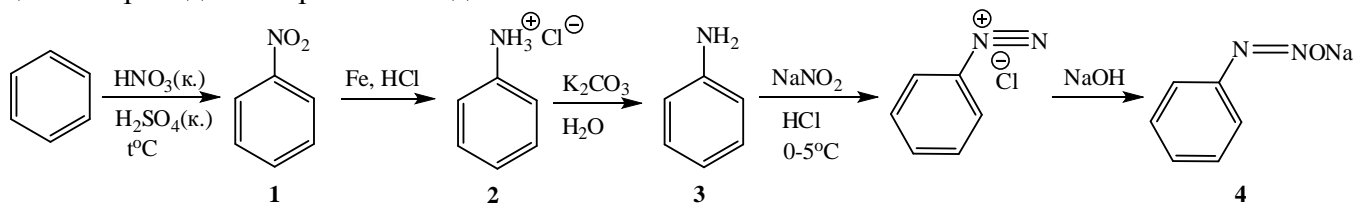
#### Система оценивания:

1. Металл <b>М</b> 2 б, <u>названия</u> веществ <b>А-Г</b> по 0,5 б (если не подтверждено расчетом, то баллы делятся пополам)	$2\text{б} + 0,5\text{б} \cdot 4 = 4 \text{ б};$
Уравнения реакций [1-3] по 0,5 б	$0,5\text{б} \cdot 3 = 1,5 \text{ б};$
2. <b>Zn</b> и <b>ZnO</b> по 1 б, <b>Co</b> и <b>CoO</b> по 1 б (если <b>Ni</b> и <b>NiO</b> , то по 0,5 б за расчеты)	$1\text{б} \cdot 2 + 1\text{б} \cdot 2 = 4 \text{ б};$
Интенсивность окраски 0,5 б	$0,5\text{б};$
3. Формулы оксидов по 2 б (если <b>CoO</b> или <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> вместо <b>NiO</b> , то 1 б за расчеты)	$2\text{б} \cdot 3 = 6 \text{ б};$
4. Уравнения реакций по 0,5 б	$0,5\text{б} \cdot 12 = 6 \text{ б};$
	<b>Итого 22 б.</b>

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

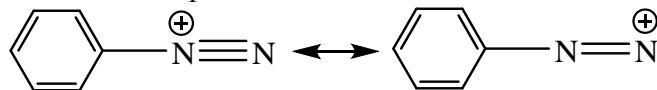
1. При взаимодействии бензола с нитрующей смесью ( $\text{HNO}_3 \text{ конц.} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.}$ ) при нагревании образуется нитробензол (**1**). Восстановление нитробензола железными опилками в присутствии соляной кислоты приводит к образованию хлорида фениламмония (**2**), обработкой которого водным раствором карбоната калия получают соответствующее основание – анилин (**3**). При диазотировании анилина раствором азотистой кислотой (полученной из  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HCl}$  при охлаждении), получается хлорид фенилдиазония, взаимодействие которого с водным раствором

щелочи приводит к образованию диазотата 4.

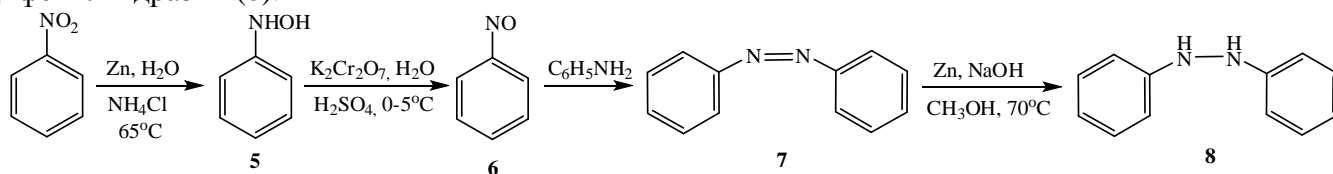


2. Восстановление нитробензола в анилин впервые осуществил в 1842 г. русский химик Н.Н. Зинин, сегодня эта реакция известна как "реакция Зинина".

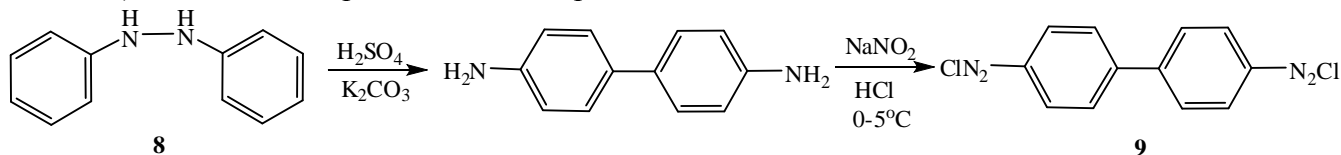
3. Резонансные структуры для катиона фенилдиазония:



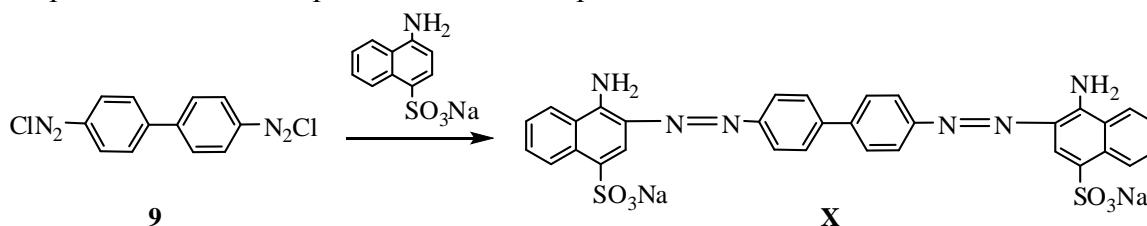
4. Рассмотрим схему получения конго красного из нитробензола. При обработке нитробензола цинком в водном растворе хлорида аммония происходит частичное восстановление и образуется фенилгидроксиламин ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ , соединение 5). Если фенилгидроксиламин осторожно окислить раствором дихромата натрия в кислой среде при охлаждении можно получить нитрозобензол (6), который при взаимодействии с анилином превращается в азобензол ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , соединение 7). Восстановлением азобензола цинком в спиртовом растворе щелочи удастся получить дифенилгидразин (8).



Дифенилгидразин под действием концентрированной серной кислоты претерпевает бензидиновую перегруппировку. Диазотирование полученного бензидина раствором азотистой кислоты ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) при охлаждении приводит к соли диазония 9.



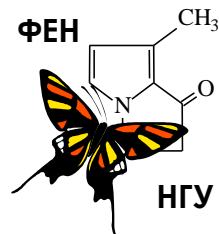
На заключительной стадии проводят реакцию азосочетания диазония (9) с нафтионатом натрия с образованием конго красного – индикатора X.



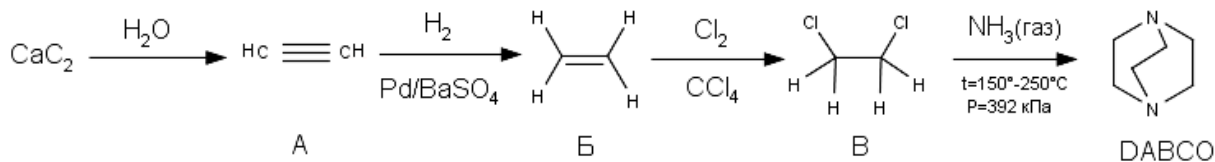
5. Хлорид фениламмония (соединение 2) – соль, образованная слабым основанием (анилином) и сильной кислотой (соляной кислотой). Водный раствор этой соли в результате гидролиза по катиону будет иметь кислую реакцию среды.

**Система оценивания:**

1. Структурные формулы 1–4	1,5 б. × 4 = 6 баллов
2. Фамилия ученого	1 балл
3. Две резонансные структуры катиона фенилдиазония	1,5 б. + 1,5 б. = 3 балла
4. Структурные формулы 5-9 и индикатора X	1,5 б. × 6 = 9 баллов
5. Среда соединения 2 (с пояснением)	1 балл
<b>Всего</b>	<b>20 баллов</b>

**Задание 1. (Автор Рубан Н.В.).**

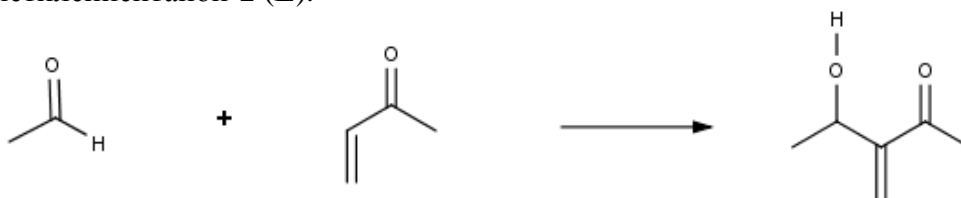
1. При гидролизе карбида кальция образуется соединение **A** – этин (ацетилен). Ацетилен, взаимодействуя с водородом в присутствии частично «отравленного» катализатора ( $\text{Pd} / \text{BaSO}_4$ ), превращается в **Б** – этен (этилен). При взаимодействии этилена с хлором в  $\text{CCl}_4$  образуется 1,2-дихлорэтан (**В**). Полученный 1,2-дихлорэтан реагирует с аммиаком и образуется DABCO. На образование одной молекулы DABCO требуется три молекулы дихлорэтана и две молекулы аммиака, следовательно, в нем содержится два атома азота и шесть атомов углерода. Найдем молекулярную массу DABCO, зная массовое содержание азота в нем и учитывая, что в его молекуле содержится два атома азота:  $M = (14 \cdot 2) / 0,25 = 112$  а.е.м. Вычитая из этого значения сумму атомных масс шести атомов углерода и двух атомов азота, получаем:  $112 - 12 \cdot 6 - 14 \cdot 2 = 12$  а.е.м. Вероятнее всего, эти 12 а.е.м. приходятся на 12 атомов водорода, т.е. брутто-формула DABCO –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Учитывая, что DABCO – бициклическая молекула, в которой все атомы водорода эквивалентны (высокосимметричная молекула), для этого соединения можно привести единственную возможную структурную формулу 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана (аббревиатура «DABCO» происходит от англоязычного названия этого соединения – 1,4-**diazabicyclo**[2.2.2]**o**ctane).



2. Кислота Льюиса – частица (молекула или ион), способная принимать электронную пару. Основание Льюиса – частица (молекула или ион), способная быть донором электронной пары. DABCO в своей структуре содержит два атома азота, имеющих неподеленные электронные пары, следовательно, является основанием Льюиса.

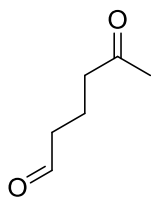
3. Лиганд – частица (ион или молекула), которая связана с центральным атомом во внутренней сфере комплексного соединения. Число донорных атомов в DABCO – 2, это атомы азота.

4. DABCO, являясь основанием Льюиса, способен катализировать взаимодействие альдегидов с непредельными соединениями. При взаимодействии ацетальдегида и метилэтенилкетона образуется 4-гидрокси-3-метилпентанон-2 (**E**).

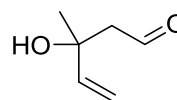
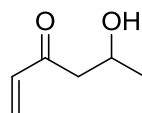
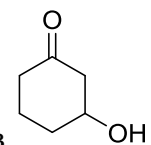


С учётом брутто-формулы  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  можно изобразить ещё несколько продуктов:

Реакция по типу Михаэля:



с последующей самоконденсацией в присутствии DABCO в

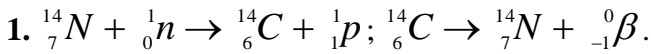


Возможные продукты альдольной конденсации:

**Система оценивания:**

1. Структурные формулы по 1 б, названия по 1 б, аббревиатура 1 б  $16 \cdot 4 + 16 \cdot 3 + 16 = 8 \text{ б};$   
2. Определения по Льюису по 1 б, класс DABCO по Льюису (с пояснением) 1 б  $16 \cdot 2 + 16 = 3 \text{ б};$   
3. Определение лиганда 1 б, число дон. ат. в DABCO (с указанием элемента) 1 б  $16 + 16 = 2 \text{ б};$   
4. Структурная формула и название E по 1 б  $16 \cdot 2 = 2 \text{ б};$   
**Итого 15 б.**

**Задание 2. (Автор Сальников О.Г.)**



2. По определению, период полураспада  $\tau_{1/2}$  - время, при котором выполняется

$$\frac{C_0}{2} = C_0 \cdot e^{-k \cdot \tau_{1/2}}.$$

Тогда путём несложных алгебраических преобразований получаем  $\ln \frac{1}{2} = -k \cdot \tau_{1/2}; \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$

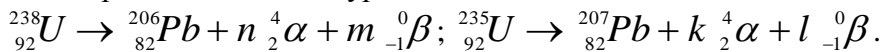
3. Удобнее вначале вывести формулу для расчёта времени  $t$ :

$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}; t = -\frac{\tau_{1/2} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\ln 2}.$$

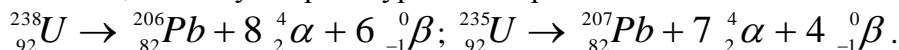
Теперь подставим численные значения:

$$t = -\frac{5730 \cdot \ln(0,0543)}{\ln 2} = 24,08 \text{ тыс. лет}$$

4. Суммарные уравнения распада изотопов урана в общем виде:



Массовое число ядра уменьшается только при  $\alpha$ -распаде. Следовательно, количество выделившихся в ходе цепочки радиоактивных распадов  $\alpha$ -частиц будет равно разности массовых чисел начального и конечного изотопов, делённой на 4 (масса  $\alpha$ -частицы):  $n = (238-206)/4 = 8; k = (235-207)/4 = 7.$  Количество  $\beta$ -частиц определяется по балансу заряда ( $92 = 82 + 2n - m; 92 = 82 + 2k - l$ ). В результате получаем  $m = 6, l = 4.$  Суммарные уравнения распада:



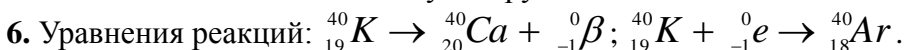
5. Удобнее всего вначале получить общее выражение, а затем уже подставлять в него конкретные значения величин. Если считать концентрацию промежуточных изотопов незначительной, то  $[\text{Pb}] + [\text{U}] = C_0.$  Тогда

$$[\text{U}] = ([\text{U}] + [\text{Pb}]) \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \frac{[\text{U}] + [\text{Pb}]}{[\text{U}]} = e^{\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}}; \ln\left(1 + \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]}\right) = \frac{\ln 2 \cdot t}{\tau_{1/2}}; t = \frac{\tau_{1/2} \cdot \ln\left(1 + \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]}\right)}{\ln 2}.$$

Теперь подставим численные значения:

$$t_1 = \frac{4,47 \cdot \ln(1 + 1,03)}{\ln 2} = 4,57 \text{ млрд лет}; t_2 = \frac{0,704 \cdot \ln(1 + 89,1)}{\ln 2} = 4,57 \text{ млрд лет}.$$

То есть возраст метеорита – 4,57 млрд лет, что достаточно близко к возрасту Земли. Для расчёта можно было использовать любую пару изотопов U/Pb.



7. Радиоактивный распад является реакцией первого порядка, поэтому его скорость  $W = k \cdot C.$  Для двух параллельных распадов отношение скоростей равно отношению констант  $W_1/W_2 = k_1/k_2.$  Как мы вывели ранее (в пункте 3),  $k = (\ln 2)/\tau_{1/2}.$  Тогда  $W_1/W_2 = k_1/k_2 = \tau_2/\tau_1 = 11,93/1,47 = 8,116.$  Значит, доля  $\beta$ -распада составляет  $W_1/(W_1+W_2) = 8,116/(8,116+1) \cdot 100\% = 89,0\%.$

8. Общая скорость распада  ${}^{40}\text{K}$  по двум параллельным путям  $W_{\Sigma} = W_1+W_2 = (k_1+k_2) \cdot C = k_{\text{eff}} \cdot C.$  Тогда общий период полураспада



$$\tau_{\Sigma} = \frac{\ln 2}{k_{eff}} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{\ln 2}{\frac{\ln 2}{\tau_1} + \frac{\ln 2}{\tau_2}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} = \frac{11,93 \cdot 1,47}{11,93 + 1,47} = 1,31 \text{ млрд лет.}$$

9. Продуктами распада  $^{40}\text{K}$  являются  $^{40}\text{Ca}$  и  $^{40}\text{Ar}$ . В отличие от аргона, значительная часть кальция в составе горных пород имеет нерадиогенную природу, поэтому для измерения возраста определяют именно содержание аргона.

10. В организме человека содержится  $70 \cdot 0,0025 \cdot 1000 = 175$  г калия. Количество  $^{40}\text{K}$  составляет  $0,000117 \cdot (175/39,1) = 5,24 \cdot 10^{-4}$  моль =  $5,24 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  атомов =  $3,15 \cdot 10^{20}$  атомов. За 70 лет радиоактивному распаду подвергается

$$C_0 - C = C_0 \cdot (1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}}}) = 3,15 \cdot 10^{20} \cdot (1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot 70}{1,31 \cdot 10^9}}) = 1,17 \cdot 10^{13} \text{ атомов.}$$

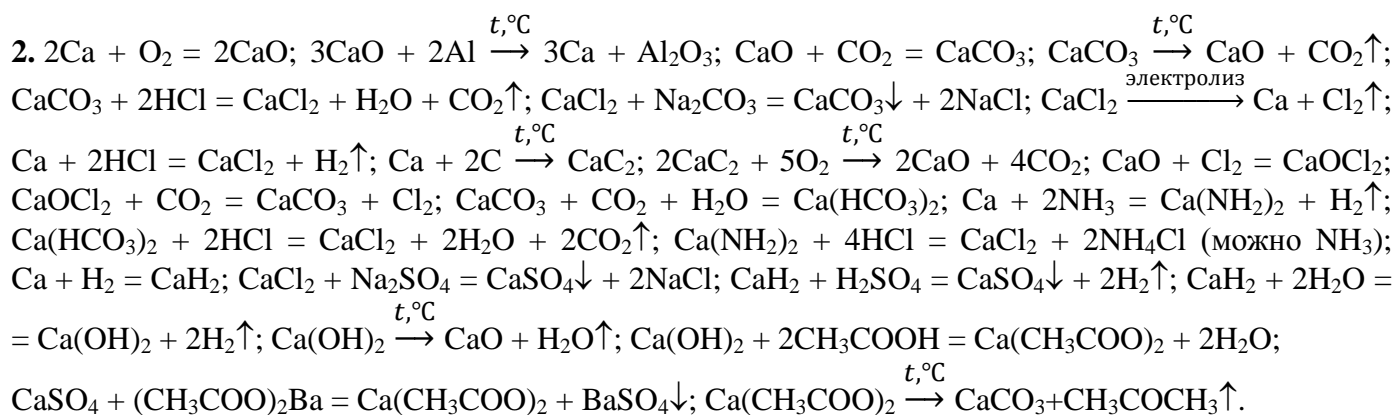
**Система оценивания:**

- |                                                                      |                    |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 2. Вывод формулы 2 б                                                 | 2 б;               |
| 3. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, возраст (ответ) 1 б | 1б+1б = 2 б;       |
| 4. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 5. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, возраст (ответ) 1 б | 1б+1б = 2 б;       |
| 6. Уравнения реакций по 1 б                                          | 1б*2 = 2 б;        |
| 7. Расчет доли 2 б                                                   | 2 б;               |
| 8. Вывод формулы (либо верный ход расчетов) 1 б, доля (ответ) 1 б    | 1б+1б = 2 б;       |
| 9. Аргон 1 б, нерадиогенность кальция 1 б                            | 1б+1б = 2 б;       |
| 10. Расчет количества атомов 2 б, количества распадов 2 б            | 2б+2б = 4 б;       |
|                                                                      | <b>Итого 22 б.</b> |

**Задание 3. (Автор Задесенец А.В.).**

1. Из описания к условию задачи можно сделать вывод о том, что металл **A** – кальций. Проверим: При взаимодействии кальция с кислородом образуется оксид  $\text{CaO}$ . Содержание кальция в нем  $100 \cdot 40 / 56 \approx 71,5$ , что соответствует массовой доле **A** в веществе **B** и согласуется с условием задачи. При его взаимодействии с углекислым газом получается карбонат, в реакции которого с  $\text{HCl}$  образуется хлорид и т.д. Пройдя по всем стрелкам с подписанными реагентами, в итоге получаем:

**A** –  $\text{Ca}$ , **B** –  $\text{CaO}$ , **C** –  $\text{CaCO}_3$ , **D** –  $\text{CaCl}_2$ , **E** –  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  ( $100 \cdot 40 / 72 = 55,6$ ), **F** –  $\text{CaC}_2$  ( $100 \cdot 40 / 64 = 62,5$ ), **G** –  $\text{CaOCl}_2$ , **H** –  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , **I** –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , **J** –  $\text{CaSO}_4$ , **K** –  $\text{CaH}_2$ , **L** –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Система оценивания:**

- |                                                          |                    |
|----------------------------------------------------------|--------------------|
| 1. Металл <b>A</b> , формулы веществ <b>B–L</b> по 0,5 б | 0,5б*12 = 6 б;     |
| 2. Уравнения реакций по 0,5 б                            | 0,5б*24 = 12 б;    |
|                                                          | <b>Итого 18 б.</b> |

**Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Емельянов В.А.).**

1. Поскольку металл **M** в соединениях **A–B** имеет одинаковую степень окисления, все описанные реакции не относятся к окислительно-восстановительным. Осадки, выпадающие из раствора нитра-

та металла при действии плавиковой и серной кислот, скорее всего, являются фторидом и сульфатом металла. Попробуем провести расчет атомной массы **М**, исходя из этого предположения. Молярная масса фторида  $\text{MF}_n$  составляет  $M_M + 38$ , сульфата  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_n$   $2M_M + 96n$ . Число молей металла **М** во фториде и сульфате одинаково, следовательно  $14,70/(M_M + 19n) = 2 \cdot 18,18/(2M_M + 96n)$ . Решая это уравнение, получаем  $M_M = 103,5n$ . При  $n=1$  атомная масса близка к родию, но для него нехарактерна степень окисления +1, да и краски на основе благородного металла представить себе трудно. При  $n=2$  получаем **М** = Pb (свинец), что хорошо согласуется с условием задачи. Следовательно, **В** –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (нитрат свинца).

Молярная масса газа **Г** составляет  $2 \cdot 22 = 44$  г/моль. Неорганических газов с такой массой два:  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Так как степень окисления металла в ходе растворения пигмента в азотной кислоте не менялась,  $\text{N}_2\text{O}$  нам не подходит. Следовательно, газ **Г** –  $\text{CO}_2$  (углекислый газ).

В таком случае, соединение **Б** –  $\text{PbCO}_3$  (карбонат свинца), т.к. растворение **А** в кислотах происходит без выделения газа.

Количество  $\text{CO}_2$ , выделившегося при растворении 15,5 г пигмента составляет  $896 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 0,04$  моль. Следовательно, карбоната свинца в составе навески было  $0,04 \cdot (207 + 12 + 3 \cdot 16) = 10,68$  г. Оставшиеся  $15,5 - 10,68 = 4,82$  г приходятся на соединение **А**. Общее количество свинца, входившее в состав навески пигмента, находится из масс  $\text{PbF}_2$  или  $\text{PbSO}_4$   $14,70/(207 + 38) = 18,18/(207 + 96) = 0,06$  моль. Значит, в составе **А** было  $0,06 - 0,04 = 0,02$  моль свинца. Молярная масса **А** составляет  $4,82/0,02 = 241$  г/моль, из которых 207 приходится на свинец. Масса остатка  $241 - 207 = 34$ , что совпадает с массой двух  $\text{OH}^-$  - ионов, откуда **А** –  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – гидроксид свинца.

Уравнения реакций: [1]  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCO}_3 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ;

[2]  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HF} = \text{PbF}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$ ; [3]  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .

2. Сначала найдем молярную массу металла **З**, для чего массу навески разделим на число содержащихся в ней атомов, а затем умножим на число Авогадро:  $M_3 = (1,086/10^{22}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 65,4$  г/моль. Следовательно, **З** – Zn (цинк). Тогда **Ж** – ZnO, т.к. цинк имеет единственный оксид.

Поскольку металл **Д** в оксиде **Е** имеет степень окисления +2, то состав зелени будет  $\text{ДО} \cdot 5\text{ZnO}$ . Составим уравнение:  $M_D/(M_D + 16 + 5 \cdot 81,4) = 0,1223$ , решая которое, получаем  $M_D = 58,9$ , **Д** = Co, **Е** = CoO – полностью удовлетворяет условию.

\*Если массу атома цинка взять 65,0 а.е.м., то получается  $M_D = 58,6$ , **Д** = Ni, **Е** = NiO, что не удовлетворяет условию нечетного числа протонов в ядре. В принципе, даже при таком расчете в этом месте можно сделать вывод о том, что масса получилась близкой и к никелю, и к кобальту, но выбрать кобальт, и тогда это будет верным ответом.

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава  $\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO}$  будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава  $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO}$ .

3. Оксид **И** взаимодействует с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  в мольном отношении 1:4 с выделением бурого газа. Это означает, что в ходе реакции происходит его окисление, причем продуктом является новый оксид, а не нитрат, т.к. он оказался нерастворим. Если есть сомнения в том, что остаток это тоже оксид, можно вернуться к соединению **И**, вычислив содержание металла в нем. Масса металла в остатке  $0,753 \cdot 3,24 = 2,44$  г, следовательно массовая доля этого металла в **И**  $2,44/2,92 = 0,836$ . Представим формулу оксида как  $\text{X}_2\text{O}_n$ , где  $n$  – степень окисления металла. Составим уравнение  $2M_X/(2M_X + 16n) = 0,836$ , откуда  $M_X = 40,8n$ . Единственное разумное решение получаем при  $n=3$ :  $M_X \approx 122$ , откуда **X** – сурьма, **И** –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Действительно, оксид сурьмы(III) взаимодействует с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  в мольном отношении 1:4, образуя нерастворимый оксид сурьмы(V) (см реакцию и, п.4).

Установим оксид **К**. Плотность воды при н.у. 1 г/мл, следовательно, при восстановлении получилось  $0,45/18 = 0,025$  моля воды, которая содержит  $0,025 \cdot 16 = 0,4$  г кислорода. Значит, в 1,87 г оксида **К** (представим его формулу как  $\text{Y}_2\text{O}_n$ ) содержалось  $1,87 - 0,4 = 1,47$  г металла **У**. Составим уравнение  $2M_Y/(2M_Y + 16n) = 1,47/1,87$ , откуда  $M_Y = 29,4n$ . При  $n=2$  получаем  $M_Y \approx 58,8$ , откуда **У** – кобальт или никель, при  $n=3$   $M_Y \approx 88,2$ , откуда **У** – стронций или иттрий. Однако, у кобальта и иттрия в ядре нечетное число протонов, а у стронция не может быть оксида  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ . Таким образом, **К** – NiO.

Теперь вычислим молярную массу вещества **Л** в составе пигмента  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO} \cdot 20\text{Л}$ . По условию  $20M_L/(20M_L + 291,5 + 74,7) = 0,8135$ , откуда  $M_L = 79,9$  г/моль. Если в составе оксида один атом кисло-

рода, то на металл остается  $79,9 - 16 = 63,9$  г/моль, что близко к меди и к двум атомам серы. Однако, сера неметалл, а  $\text{CuO}$  черного цвета. Если в составе оксида два атома кислорода, то на металл остается  $79,9 - 2 \cdot 16 = 47,9$  г/моль, что совпадает с молярной массой титана. Действительно, диоксид титана является невероятно стойким ослепительно белым пигментом и полностью отвечает условию задачи. Итак,  $\text{Л} - \text{TiO}_2$ .

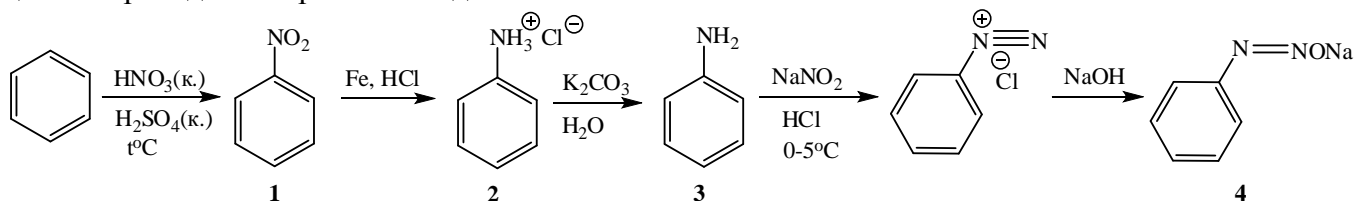
4. Уравнения реакций: а)  $\text{Pb(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{конц.})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{PbO} + \text{CO}_2\uparrow$ ;  
 в)  $2\text{Pb(NO}_3)_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ ; г)  $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{CO}$ ; д)  $\text{Co} + \text{HCl} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ ;  
 е)  $6\text{CoO} + \text{O}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{Co}_3\text{O}_4$ ; ж)  $\text{ZnO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;  
 з)  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$  либо  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + \text{H}_2\uparrow$ ;  
 и)  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ; к)  $\text{NiO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 л)  $\text{TiO}_2 + 6\text{HF}_{(\text{конц.})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ ; м)  $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 3\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Система оценивания:**

- |                                                                                                                                  |                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1. Металл $\text{M}$ 2 б, названия веществ А-Г по 1 б (если не подтверждено расчетом, то баллы делятся пополам)                  | $2\text{б} + 1\text{б} \cdot 4 = 6 \text{ б};$         |
| Уравнения реакций [1-3] по 0,5 б                                                                                                 | $0,5\text{б} \cdot 3 = 1,5 \text{ б};$                 |
| 2. $\text{Zn}$ и $\text{ZnO}$ по 1 б, $\text{Co}$ и $\text{CoO}$ по 2 б (если $\text{Ni}$ и $\text{NiO}$ , то по 1 б за расчеты) | $1\text{б} \cdot 2 + 2\text{б} \cdot 2 = 6 \text{ б};$ |
| Интенсивность окраски 0,5 б                                                                                                      | $0,5\text{б};$                                         |
| 3. Формулы оксидов по 2 б (если $\text{CoO}$ или $\text{Y}_2\text{O}_3$ вместо $\text{NiO}$ , то 1 б за расчеты)                 | $2\text{б} \cdot 3 = 6 \text{ б};$                     |
| 4. Уравнения реакций по 0,5 б                                                                                                    | $0,5\text{б} \cdot 12 = 6 \text{ б};$                  |
|                                                                                                                                  | <b>Итого 26 б.</b>                                     |

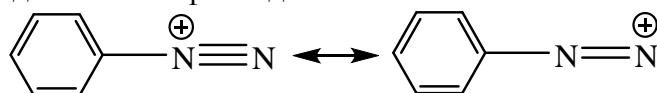
**Задание 5. (Авторы Конев В.Н., Ильин М.А.)**

1. При взаимодействии бензола с нитрующей смесью ( $\text{HNO}_3_{\text{конц.}} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц.}}$ ) при нагревании образуется нитробензол (1). Восстановление нитробензола железными опилками в присутствии соляной кислоты приводит к образованию хлорида фениламмония (2), обработкой которого водным раствором карбоната калия получают соответствующее основание – анилин (3). При диазотировании анилина раствором азотистой кислоты (полученной из  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HCl}$  при охлаждении), получается хлорид фенилдиазония, взаимодействие которого с водным раствором щелочи приводит к образованию диазотата 4.

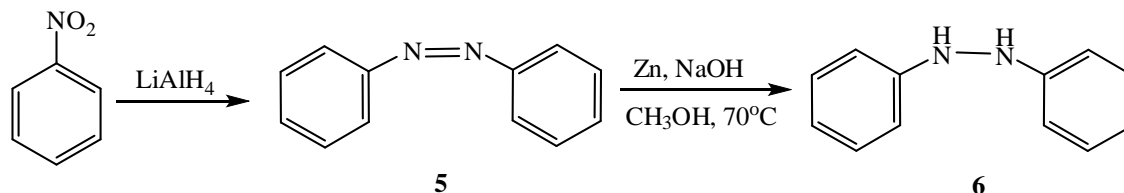


2. Восстановление нитробензола в анилин впервые осуществил в 1842 г. русский химик Н.Н. Зинин, сегодня эта реакция известна как "реакция Зинина".

3. Резонансные структуры для катиона фенилдиазония:

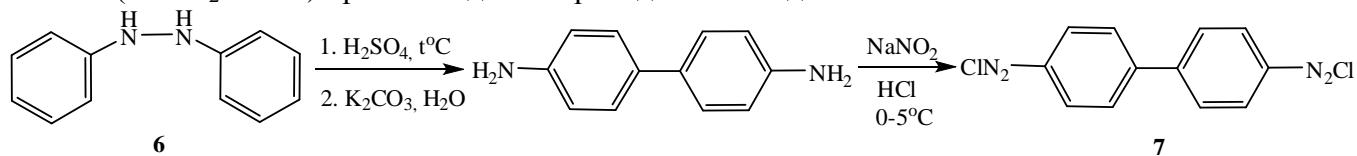


4. Рассмотрим схему получения конго красного из нитробензола. Восстановление нитробензола алюмогидридом лития приводит к образованию азобензола ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , соединение 5). При дальнейшем восстановлении 5 цинком в спиртовом растворе щелочи получается дифенилгидразин (6).

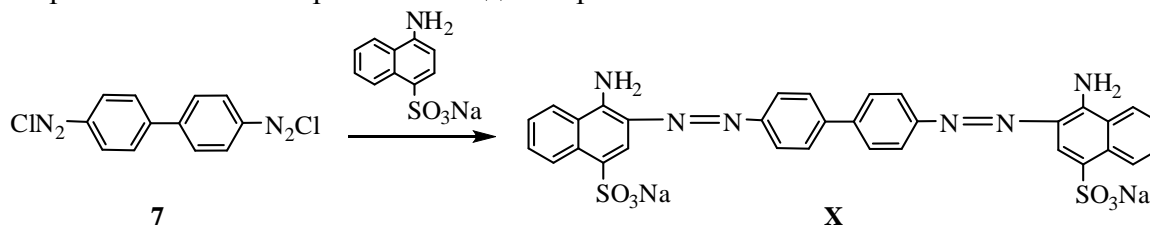


Дифенилгидразин под действием концентрированной серной кислоты претерпевает

бензидиновую перегруппировку. Диазотирование полученного бензидина раствором азотистой кислоты ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) при охлаждении приводит к соли диазония **7**.

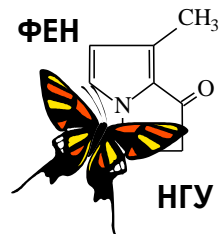


На заключительной стадии проводят реакцию азосочетания диазония (**7**) с нафтионатом натрия с образованием конго красного – индикатора **X**.



**Система оценивания:**

- |                                                         |                           |
|---------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. Структурные формулы 1–4.....                         | 1,5 б. × 4 = 6 баллов     |
| Названия соединений 1–3.....                            | 1 б. × 3 = 3 балла        |
| 2. Фамилия ученого.....                                 | 1 балл                    |
| 3. Две резонансные структуры катиона фенилдиазония..... | 1,5 б. + 1,5 б. = 3 балла |
| 4. Структурные формулы 5-7 и индикатора X.....          | 1,5 б. × 4 = 6 баллов     |
| Всего.....                                              | 19 баллов                 |

**Задание 1. (Автор Емельянов В.А.).**

1 – уран; 2 – радий; 3 – германий; 4 – франций; 5 – медь; 6 – алюминий; 7 – менделевий; 8 – вольфрам; 9 – ртуть; 10 – титан; 11 – платина; 12 – литий; 13 – рутений; 14 – осмий; 15 – самарий; 16 – железо; 17 – никель; 18 – кальций; 19 – хром; 20 – золото.

**Система оценивания:****1-20. Правильные названия металлов по 1 б****16\*20 = 20 б;  
Итого 20 б.****Задание 2. (Автор Сальников О.Г.).**

1. Изотопы – разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра (одинаковое количество протонов в ядре), но разную массу (разное количество нейтронов в ядре). В одном атоме  $^{14}\text{C}$  содержится по 6 протонов и электронов, и  $14-6=8$  нейтронов.

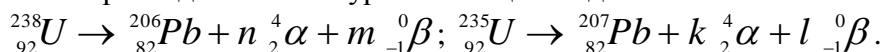
2. Атомная масса углерода в периодической системе равна 12,011 а.е.м. Возьмем 1000 атомов природного углерода. Их общая масса составит  $12,011 \cdot 1000 = 12011$  а.е.м. Обозначим количество изотопов  $^{13}\text{C}$  в этой тысяче атомов за  $x$ , тогда количество  $^{12}\text{C}$  будет равно  $1000-x$  (содержанием радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  в условии разрешается пренебречь). Составляем уравнение:

$12011 = 13 \cdot x + 12 \cdot (1000-x) = x + 12000$ . Отсюда находим  $x = 11$ . Атомная доля изотопа  $^{13}\text{C}$  в природе составит  $11/1000 = 0,011$  или 1,1 %.

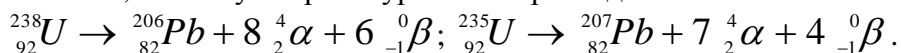
3.  $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{p}$ . 4.  $^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$ .

5. Радиоактивность зуба в  $1/16 = (1/2)^4$  раз меньше, чем радиоактивность окружающей среды. Это означает, что со дня гибели животного прошло 4 периода полураспада, то есть  $5730 \cdot 4 = 22900$  лет.

6. Суммарные уравнения распада изотопов урана в общем виде:



Массовое число ядра уменьшается только при  $\alpha$ -распаде. Следовательно, количество выделившихся в ходе цепочки радиоактивных распадов  $\alpha$ -частиц будет равно разности массовых чисел начального и конечного изотопов, делённой на 4 (масса  $\alpha$ -частицы):  $n = (238-206)/4 = 8$ ;  $k = (235-207)/4 = 7$ . Количество  $\beta$ -частиц определяется по балансу заряда ( $92 = 82 + 2n - m$ ;  $92 = 82 + 2k - l$ ). В результате получаем  $m = 6$ ,  $l = 4$ . Суммарные уравнения распада:



7. Уравнение реакции:  ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\alpha$ . Отношение  ${}^{206}\text{Pb} : {}^{238}\text{U}$  приблизительно равно 1 : 1. Это означает, что примерно половина  ${}^{238}\text{U}$  превратилась в  ${}^{206}\text{Pb}$ , то есть время, прошедшее с момента образования породы метеорита, равно периоду полураспада (4,47 млрд. лет). Кстати, это достаточно близко к возрасту Земли.

8. Уравнения реакций:  ${}^{40}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^0_{-1}\beta$ ;  ${}^{40}_{19}\text{K} + {}^0_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$ .

9. Продуктами распада  ${}^{40}\text{K}$  являются  ${}^{40}\text{Ca}$  и  ${}^{40}\text{Ar}$ . В отличие от аргона, значительная часть кальция в составе горных пород имеет нерадиогенную природу, поэтому для измерения возраста определяют именно содержание аргона.

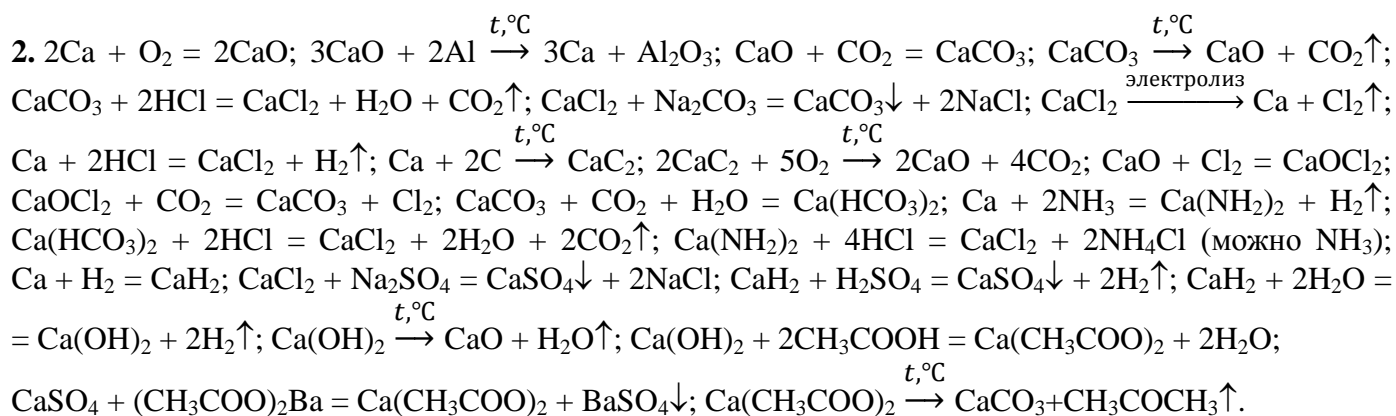
10. В организме человека содержится  $70 \cdot 0,0025 \cdot 1000 = 175$  г калия. Количество  ${}^{40}\text{K}$  составляет  $0,000117 \cdot (175/39,1) = 5,24 \cdot 10^{-4}$  моль. Количество атомов  $= 5,24 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,15 \cdot 10^{20}$ .

**Система оценивания:****1. Определение 1 б, протоны и электроны по 0,5 б, нейтроны 1 б****1б+0,5б+0,5б+1б = 3 б;****2. Расчет атомной доли 2 б****2 б;**

3-4. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
5. Расчет возраста 2 б	2 б;
6. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
7. Уравнение реакции 1 б, оценка возраста 2 б	16+2б = 3 б;
8. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
9. Аргон 1 б, нерадиогенность кальция 1 б	16+1б = 2 б;
10. Расчет количества атомов 2 б	2 б;
<b>Итого</b>	<b>20 б.</b>

### **Задание 3.** (Автор Задесенец А.В.).

1. Из описания к условию задачи можно сделать вывод о том, что металл **A** – кальций. Проверим: При взаимодействии кальция с кислородом образуется оксид CaO. Содержание кальция в нем  $100 \cdot 40 / 56 \approx 71,5$ , что соответствует массовой доле **A** в веществе **B** и согласуется с условием задачи. При его взаимодействии с углекислым газом получается карбонат, в реакции которого с HCl образуется хлорид и т.д. Пройдя по всем стрелкам с подписанными реагентами, в итоге получаем: **A** – Ca, **B** – CaO, **C** – CaCO<sub>3</sub>, **D** – CaCl<sub>2</sub>, **E** – Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $100 \cdot 40 / 72 = 55,6$ ), **F** – CaC<sub>2</sub> ( $100 \cdot 40 / 64 = 62,5$ ), **G** – CaOCl<sub>2</sub>, **H** – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **I** – Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, **J** – CaSO<sub>4</sub>, **K** – CaH<sub>2</sub>, **L** – Ca(OH)<sub>2</sub>.



#### **Система оценивания:**

1. Металл <b>A</b> , формулы веществ <b>B–L</b> по 0,5 б	0,5б*12 = 6 б;
2. Уравнения реакций по 1 б	1б*24 = 24 б;
<b>Итого</b>	<b>30 б.</b>

### **Задание 4.** (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Емельянов В.А.).

1. Поскольку металл **M** в соединениях **A–B** имеет степень окисления +2, все описанные реакции не относятся к окислительно-восстановительным. Осадки, выпадающие из раствора нитрата металла при действии плавиковой и серной кислот, скорее всего, являются фторидом и сульфатом металла. Попробуем провести расчет атомной массы **M**, исходя из этого предположения. Молярная масса фторида MF<sub>2</sub> составляет M<sub>M</sub> + 38, сульфата MSO<sub>4</sub> M<sub>M</sub> + 96. Число молей металла **M** во фториде и сульфате одинаково, следовательно  $14,70 / (M_M + 38) = 18,18 / (M_M + 96)$ . Решая это уравнение, получаем M<sub>M</sub> = 207, откуда **M** = Pb (свинец). Следовательно, **B** – Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (нитрат свинца).

Молярная масса газа **Г** составляет  $2 \cdot 22 = 44$  г/моль. Неорганических газов с такой массой два: N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Так как степень окисления металла в ходе растворения пигмента в азотной кислоте не менялась, да и в хлорной кислоте пигмент тоже растворяется, N<sub>2</sub>O нам не подходит. Следовательно, газ **Г** – CO<sub>2</sub> (углекислый газ).

В таком случае, соединение **Б** – PbCO<sub>3</sub> (карбонат свинца), т.к. растворение **A** в кислотах происходит без выделения газа.

Количество CO<sub>2</sub>, выделившегося при растворении 15,5 г пигмента составляет  $896 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 0,04$  моль. Следовательно, карбоната свинца в составе навески было  $0,04 \cdot (207 + 12 + 3 \cdot 16) = 10,68$  г. Оставшиеся  $15,5 - 10,68 = 4,82$  г приходятся на соединение **A**. Общее количество свинца, входившее в состав навески пигмента, находится из масс PbF<sub>2</sub> или PbSO<sub>4</sub>  $14,70 / (207 + 38) = 18,18 / (207 + 96) = 0,06$  моль. Значит, в составе **A** было  $0,06 - 0,04 = 0,02$  моль свинца. Молярная масса **A** составляет

4,82/0,02 = 241 г/моль, из которых 207 приходится на свинец. Масса остатка 241 – 207 = 34, что совпадает с массой двух OH<sup>-</sup> - ионов, откуда **A** – Pb(OH)<sub>2</sub> – гидроксид свинца.

Уравнения реакций: [1] Pb(OH)<sub>2</sub>\*2PbCO<sub>3</sub> + 4HClO<sub>4</sub> = 3Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>↑ + 4H<sub>2</sub>O;

[2] Pb(OH)<sub>2</sub>\*2PbCO<sub>3</sub> + 6HNO<sub>3</sub> = 3Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>↑ + 4H<sub>2</sub>O; [3] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2HF = PbF<sub>2</sub>↓ + 2HNO<sub>3</sub>;

[4] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = PbSO<sub>4</sub>↓ + 2HNO<sub>3</sub>.

2. Сначала найдем молярную массу металла **З**, для чего массу навески разделим на число содержащихся в ней атомов, а затем умножим на число Авогадро: M<sub>З</sub> = (1,086/10<sup>22</sup>)\*6,02\*10<sup>23</sup> = 65,4 г/моль. Следовательно, **З** – Zn (цинк). Тогда **Ж** – ZnO, т.к. цинк имеет единственный оксид.

Поскольку металл **Д** в оксиде **Е** имеет степень окисления +2, то состав зелени будет ДО\*5ZnO. Составим уравнение: M<sub>Д</sub>/(M<sub>Д</sub>+16+5\*81,4) = 0,1223, решая которое, получаем M<sub>Д</sub> = 58,9, **Д** = Co, **Е** = CoO – полностью удовлетворяет условию.

\*Если массу атома цинка взять 65,0 а.е.м., то получается M<sub>Д</sub> = 58,6, **Д** = Ni, **Е** = NiO, что не удовлетворяет условию нечетного числа протонов в ядре. В принципе, даже при таком расчете в этом месте можно сделать вывод о том, что масса получилась близкой и к никелю, и к кобальту, но выбрать кобальт, и тогда это будет верным ответом.

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава **CoO\*5ZnO** будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава **CoO\*50ZnO**.

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава **CoO\*5ZnO** будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава **CoO\*50ZnO**.

3. Оксид **И** взаимодействует с HNO<sub>3</sub>(конц.) в мольном отношении 1:4 с выделением бурого газа. Это означает, что в ходе реакции происходит его окисление, причем продуктом является новый оксид, а не нитрат, т.к. он оказался нерастворим. Если есть сомнения в том, что остаток это тоже оксид, можно вернуться к соединению **И**, вычислив содержание металла в нем. Масса металла в остатке 0,753\*3,24 = 2,44 г, следовательно массовая доля этого металла в **И** 2,44/2,92 = 0,836. Представим формулу оксида как X<sub>2</sub>O<sub>п</sub>, где п – степень окисления металла. Составим уравнение 2M<sub>X</sub>/(2M<sub>X</sub>+16п) = 0,836, откуда M<sub>X</sub> = 40,8п. Единственное разумное решение получаем при п=3: M<sub>X</sub> ≈ 122, откуда **X** – сурьма, **И** – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Действительно, оксид сурьмы(III) взаимодействует с HNO<sub>3</sub>(конц.) в мольном отношении 1:4, образуя нерастворимый оксид сурьмы(V) (см реакцию и, п.4).

Установим оксид **К**. Плотность воды при н.у. 1 г/мл, следовательно, при восстановлении получилось 0,45/18 = 0,025 моля воды, которая содержит 0,025\*16 = 0,4 г кислорода. Значит, в 1,87 г оксида **К** (представим его формулу как Y<sub>2</sub>O<sub>п</sub>) содержалось 1,87-0,4 = 1,47 г металла **У**. Составим уравнение 2M<sub>У</sub>/(2M<sub>У</sub>+16п) = 1,47/1,87, откуда M<sub>У</sub> = 29,4п. При п=2 получаем M<sub>У</sub> ≈ 58,8, откуда **У** – кобальт или никель, при п=3 M<sub>У</sub> ≈ 88,2, откуда **У** – стронций или иттрий. Однако, у кобальта и иттрия в ядре нечетное число протонов, а у стронция не может быть оксида Sr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, **К** – NiO.

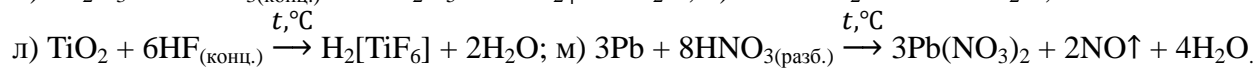
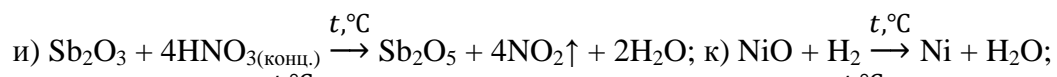
Теперь вычислим молярную массу вещества **Л** в составе пигмента Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*NiO\*20**Л**. По условию 20M<sub>Л</sub>/(20M<sub>Л</sub>+291,5+74,7) = 0,8135, откуда M<sub>Л</sub> = 79,9 г/моль. Если в составе оксида один атом кислорода, то на металл остается 79,9-16 = 63,9 г/моль, что близко к меди и к двум атомам серы. Однако, сера неметалл, а CuO черного цвета. Если в составе оксида два атома кислорода, то на металл остается 79,9-2\*16 = 47,9 г/моль, что совпадает с молярной массой титана. Действительно, диоксид титана является невероятно стойким ослепительно белым пигментом и полностью отвечает условию задачи. Итак, **Л** – TiO<sub>2</sub>.

4. Уравнения реакций: а) Pb(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(конц.)  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  PbO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O; б) PbCO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  PbO + CO<sub>2</sub>↑;

в) 2Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  2PbO + 4NO<sub>2</sub>↑ + O<sub>2</sub>↑; г) CO<sub>2</sub> + C  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  2CO; д) Co + HCl  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  CoCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>↑;

е) 6CoO + O<sub>2</sub>  $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$  2Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ж) ZnO + 4NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>;

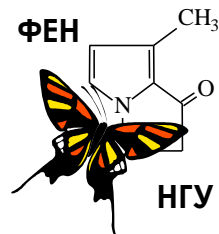
з) Zn + 2NaOH → Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>↑ либо Zn + 2NaOH + 2H<sub>2</sub>O → Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>↑;



**Система оценивания:**

- |                                                                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1. Металл М 2 б, <u>названия</u> веществ А-Г по 1 б (если не подтверждено расчетом, то баллы делятся пополам) | 2б+1б*4 = 6 б;     |
| Уравнения реакций [1-4] по 0,5 б                                                                              | 0,5б*4 = 2 б;      |
| 2. Zn и ZnO по 1 б, Co и CoO по 2 б (если Ni и NiO, то по 1 б за расчеты)                                     | 1б*2+2б*2 = 6 б;   |
| Интенсивность окраски 1 б                                                                                     | 1 б;               |
| 3. Формулы оксидов по 3 б (если CoO или Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> вместо NiO, то 2 б за расчеты)          | 3б*3 = 9 б;        |
| 4. Уравнения реакций по 0,5 б                                                                                 | 0,5б*12 = 6 б;     |
|                                                                                                               | <b>Итого 30 б.</b> |



**Задание 1. (Автор Емельянов В.А.).**

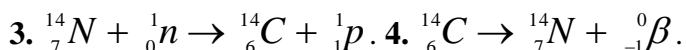
1 – уран; 2 – радий; 3 – германий; 4 – франций; 5 – медь; 6 – алюминий; 7 – менделевий; 8 – вольфрам; 9 – ртуть; 10 – титан; 11 – платина; 12 – литий; 13 – рутений; 14 – осмий; 15 – самарий; 16 – железо; 17 – никель; 18 – кальций; 19 – хром; 20 – золото.

**Система оценивания:****1-20. Правильные названия металлов по 1 б****16\*20 = 20 б;  
Итого 20 б.****Задание 2. (Автор Сальников О.Г.).**

1. Изотопы – разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра (одинаковое количество протонов в ядре), но разную массу (разное количество нейтронов в ядре). В одном атоме  $^{14}\text{C}$  содержится по 6 протонов и электронов, и  $14-6=8$  нейтронов.

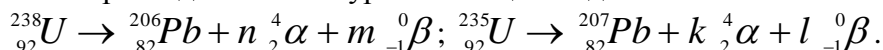
2. Атомная масса углерода в периодической системе равна 12,011 а.е.м. Возьмем 1000 атомов природного углерода. Их общая масса составит  $12,011 \cdot 1000 = 12011$  а.е.м. Обозначим количество изотопов  $^{13}\text{C}$  в этой тысяче атомов за  $x$ , тогда количество  $^{12}\text{C}$  будет равно  $1000-x$  (содержанием радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  в условии разрешается пренебречь). Составляем уравнение:

$12011 = 13 \cdot x + 12 \cdot (1000-x) = x + 12000$ . Отсюда находим  $x = 11$ . Атомная доля изотопа  $^{13}\text{C}$  в природе составит  $11/1000 = 0,011$  или 1,1 %.

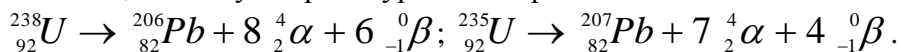


5. Радиоактивность зуба в  $1/16 = (1/2)^4$  раз меньше, чем радиоактивность окружающей среды. Это означает, что со дня гибели животного прошло 4 периода полураспада, то есть  $5730 \cdot 4 = 22900$  лет.

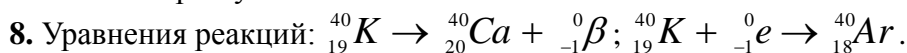
6. Суммарные уравнения распада изотопов урана в общем виде:



Массовое число ядра уменьшается только при  $\alpha$ -распаде. Следовательно, количество выделившихся в ходе цепочки радиоактивных распадов  $\alpha$ -частиц будет равно разности массовых чисел начального и конечного изотопов, делённой на 4 (масса  $\alpha$ -частицы):  $n = (238-206)/4 = 8$ ;  $k = (235-207)/4 = 7$ . Количество  $\beta$ -частиц определяется по балансу заряда ( $92 = 82 + 2n - m$ ;  $92 = 82 + 2k - l$ ). В результате получаем  $m = 6$ ,  $l = 4$ . Суммарные уравнения распада:



7. Уравнение реакции:  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^4_2\alpha$ . Отношение  $^{206}\text{Pb} : ^{238}\text{U}$  приблизительно равно 1 : 1. Это означает, что примерно половина  $^{238}\text{U}$  превратилась в  $^{206}\text{Pb}$ , то есть время, прошедшее с момента образования породы метеорита, равно периоду полураспада (4,47 млрд. лет). Кстати, это достаточно близко к возрасту Земли.



9. Продуктами распада  $^{40}\text{K}$  являются  $^{40}\text{Ca}$  и  $^{40}\text{Ar}$ . В отличие от аргона, значительная часть кальция в составе горных пород имеет нерадиогенную природу, поэтому для измерения возраста определяют именно содержание аргона.

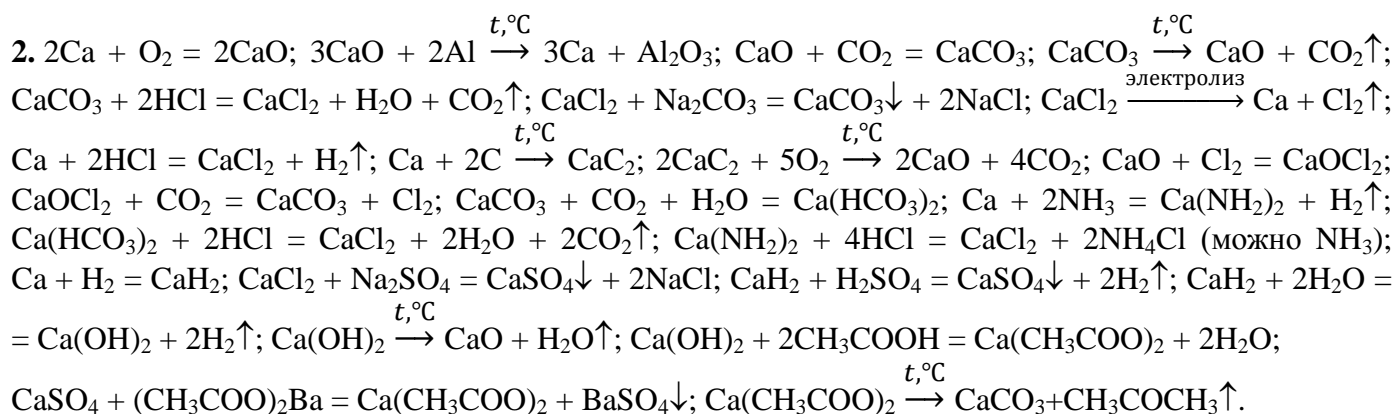
10. В организме человека содержится  $70 \cdot 0,0025 \cdot 1000 = 175$  г калия. Количество  $^{40}\text{K}$  составляет  $0,000117 \cdot (175/39,1) = 5,24 \cdot 10^{-4}$  моль. Количество атомов  $= 5,24 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,15 \cdot 10^{20}$ .

**Система оценивания:****1. Определение 1 б, протоны и электроны по 0,5 б, нейтроны 1 б****1б+0,5б+0,5б+1б = 3 б;**

2. Расчет атомной доли 2 б	2 б;
3-4. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
5. Расчет возраста 2 б	2 б;
6. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
7. Уравнение реакции 1 б, оценка возраста 2 б	16+26 = 3 б;
8. Уравнения реакций по 1 б	16*2 = 2 б;
9. Аргон 1 б, нерадиогенность кальция 1 б	16+16 = 2 б;
10. Расчет количества атомов 2 б	2 б;
<b>Итого</b>	<b>20 б.</b>

### Задание 3. (Автор Задесенец А.В.).

1. Среди щелочноземельных металлов наиболее известными являются кальций и барий (кто-то может отнести к ним и магний). По описанию однозначно подходит кальций, но можем и посчитать. Металл **A** двухвалентен и сгорает в кислороде с образованием оксида формулы  $AO$ . Следовательно,  $A_r(A) = 16 / (100 - 71,5) \cdot 71,5 = 40,1$ . – кальций. При его взаимодействии с кислородом получается оксид, который с углекислым газом дает карбонат, в реакции которого с  $HCl$  образуется хлорид и т.д. Пройдя по всем стрелкам с подписанными реагентами, в итоге получаем: **A** – Ca, **B** –  $CaO$ , **C** –  $CaCO_3$ , **D** –  $CaCl_2$ , **E** –  $Ca(NH_2)_2$  ( $100 \cdot 40 / 72 = 55,6$ ), **F** –  $CaC_2$  ( $100 \cdot 40 / 64 = 62,5$ ), **G** –  $CaOCl_2$ , **H** –  $Ca(HCO_3)_2$ , **I** –  $Ca(CH_3COO)_2$ , **J** –  $CaSO_4$ , **K** –  $CaH_2$ , **L** –  $Ca(OH)_2$ .



#### *Система оценивания:*

1. Металл <b>A</b> , формулы веществ <b>B–L</b> по 0,5 б	0,56*12 = 6 б;
2. Уравнения реакций по 1 б	16*24 = 24 б;
<b>Итого</b>	<b>30 б.</b>

### Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Емельянов В.А.).

1. Поскольку металл **M** в соединениях **A–B** имеет степень окисления +2, все описанные реакции не относятся к окислительно-восстановительным. Осадки, выпадающие из раствора нитрата металла при действии плавиковой и серной кислот, скорее всего, являются фторидом и сульфатом металла. Попробуем провести расчет атомной массы **M**, исходя из этого предположения. Молярная масса фторида  $MF_2$  составляет  $M_M + 38$ , сульфата  $MSO_4$   $M_M + 96$ . Число молей металла **M** во фториде и сульфате одинаково, следовательно  $14,70 / (M_M + 38) = 18,18 / (M_M + 96)$ . Решая это уравнение, получаем  $M_M = 207$ , откуда **M** = Pb (свинец). Следовательно, **B** –  $Pb(NO_3)_2$  (нитрат свинца).

Молярная масса газа **Г** составляет  $2 \cdot 22 = 44$  г/моль. Неорганических газов с такой массой два:  $N_2O$  и  $CO_2$ . Так как степень окисления металла в ходе растворения пигмента в азотной кислоте не менялась, да и в хлорной кислоте пигмент тоже растворяется,  $N_2O$  нам не подходит. Следовательно, газ **Г** –  $CO_2$  (углекислый газ).

В таком случае, соединение **B** –  $PbCO_3$  (карбонат свинца), т.к. растворение **A** в кислотах происходит без выделения газа.

Количество  $CO_2$ , выделившегося при растворении 15,5 г пигмента составляет  $896 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 0,04$  моль. Следовательно, карбоната свинца в составе навески было  $0,04 \cdot (207 + 12 + 3 \cdot 16) = 10,68$  г. Оставшиеся  $15,5 - 10,68 = 4,82$  г приходятся на соединение **A**. Общее количество свинца, входившее в состав навески пигмента, находится из масс  $PbF_2$  или  $PbSO_4$   $14,70 / (207 + 38) = 18,18 / (207 + 96) =$

= 0,06 моль. Значит, в составе **А** было  $0,06 - 0,04 = 0,02$  моль свинца. Молярная масса **А** составляет  $4,82/0,02 = 241$  г/моль, из которых 207 приходится на свинец. Масса остатка  $241 - 207 = 34$ , что совпадает с массой двух  $\text{OH}^-$  - ионов, откуда **А** –  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – гидроксид свинца.

Уравнения реакций: [1]  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCO}_3 + 4\text{HClO}_4 = 3\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ;

[2]  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCO}_3 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ; [3]  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HF} = \text{PbF}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$ ;

[4]  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ .

2. Сначала найдем молярную массу металла **З**, для чего массу навески разделим на число содержащихся в ней атомов, а затем умножим на число Авогадро:  $M_3 = (1,086/10^{22}) * 6,02 * 10^{23} = 65,4$  г/моль. Следовательно, **З** – Zn (цинк). Тогда **Ж** – ZnO, т.к. цинк имеет единственный оксид.

Поскольку металл **Д** в оксиде **Е** имеет степень окисления +2, то состав зелени будет  $\text{ДO} * 5\text{ZnO}$ . Составим уравнение:  $M_{\text{Д}} / (M_{\text{Д}} + 16 + 5 * 81,4) = 0,1223$ , решая которое, получаем  $M_{\text{Д}} = 58,9$ , **Д** = Co, **Е** = CoO – полностью удовлетворяет условию.

\*Если массу атома цинка взять 65,0 а.е.м., то получается  $M_{\text{Д}} = 58,6$ , **Д** = Ni, **Е** = NiO, что не удовлетворяет условию нечетного числа протонов в ядре. В принципе, даже при таком расчете в этом месте можно сделать вывод о том, что масса получилась близкой и к никелю, и к кобальту, но выбрать кобальт, и тогда это будет верным ответом.

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава  $\text{CoO} * 5\text{ZnO}$  будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава  $\text{CoO} * 50\text{ZnO}$ .

Поскольку оксид цинка не окрашен, интенсивность окраски пигмента будет снижаться при увеличении содержания ZnO в пигменте (оксид кобальта CoO имеет темно-зеленый, почти черный цвет). То есть пигмент состава  $\text{CoO} * 5\text{ZnO}$  будет иметь существенно более интенсивную зеленую окраску, чем пигмент состава  $\text{CoO} * 50\text{ZnO}$ .

3. Уравнения реакций: а)  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{конц})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{PbO} + \text{CO}_2\uparrow$ ;

в)  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ ; г)  $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{CO}$ ; д)  $\text{Co} + \text{HCl} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ ;

е)  $\text{CoO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Co} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ ; ж)  $\text{ZnO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;

з)  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$  либо  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ ;

м)  $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

### Система оценивания:

1. Металл **М** 2 б, формулы веществ **А-Г** по 1 б, названия **А-Г** по 1 б (если не подтверждено расчетом, то баллы делятся пополам) 2б+(1б+1б)\*4 = 10 б;

Уравнения реакций [1-4] по 1 б 1б\*4 = 4 б;

2. Zn и ZnO по 1 б, Co и CoO по 2 б (если Ni и NiO, то по 1 б за расчеты) 1б\*2+2б\*2 = 6 б;

Интенсивность окраски 1 б 1б;

3. Уравнения реакций по 1 б 1б\*9 = 9 б;

**Итого 30 б.**