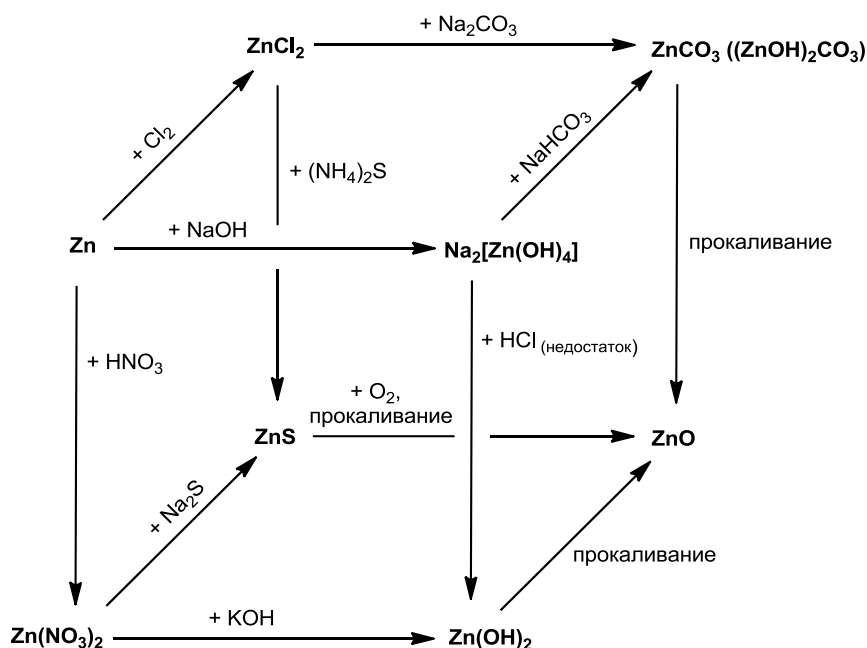


10 класс

№ 1



Уравнения реакций:

- 1) $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
- 2) $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$
- 3) $3\text{Zn} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
(также принимаются другие продукты восстановления, например NH_4NO_3 , N_2 , N_2O)
- 4) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KNO}_3$
- 5) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{NaNO}_3$
- 6) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$
- 7) $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 + 2\text{NaCl}$
(или $2\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{HCl}$)
- 9) $\text{ZnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- 10) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 4\text{NaHCO}_3 = \text{ZnCO}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$
- 12) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Рекомендации к оцениванию:

1. Каждое определённых веществ **A-3** – по 0.5 балла 4 балла
 2. Каждое из уравнений, соответствующих ребру кубика – по 0.5 балла 6 баллов
- ИТОГО: 10 баллов**

№ 2

Н. Гринвуд, А. Эрншо. Химия элементов. М., БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008.

- 1) Определим молярную массу неизвестного металла. Пусть его валентность во фториде равна x . Тогда справедлива следующая пропорция: $\frac{M}{2.16} = \frac{19x}{0.76}$, где M и 2.16 – это массы навесок металлов (в граммах), $19x$ и 0.76 – соответствующие приросты массы при фторировании.

Получаем $\frac{M}{x} = 54.00$ г/моль. Данному условию соответствуют два металла: при $x = 2M$ = 108 г/моль – серебро, при $x = 3M = 162$ г/моль – диспрозий.

Пересчитаем изменения масс на 1 моль металла. Для 1 моль серебра увеличение массы при взаимодействии со фтором составит 38 г ($Ag + F_2 = AgF_2$), а с фторидом калия и со фтором – 115 г ($Ag + F_2 + KF = KAgF_4$). В случае диспрозия второе изменение массы может соответствовать образованию соединения K_2DyF_5 .

2) Реакции с соляной кислотой:

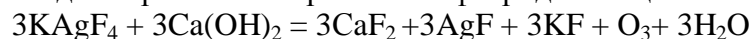
$KAgF_4 + 3HCl = KF + AgCl \downarrow + Cl_2 \uparrow + 3HF$ – выпадает белый осадок;

$K_2DyF_5 + HCl$ – реакция не идет вследствие высокой прочности фторокомплексов лантаноидов (в данном случае ион металла – это «жесткая кислота», а фторид-ион – «жесткое основание»). Кроме того, хлорид диспрозия хорошо растворим в воде. Значит, искомый металл – серебро.

Очевидно, при обработке баритовой водой получится некоторая соль, содержащая барий. Вместе с тем это не фторид бария – последний белого цвета. Следовательно, это комплексная соль – фтороаргентат бария. Так как при этом выделяется озон, протекает окислительно-восстановительная реакция. Вероятно, серебро восстанавливается из +3 в +2 и образуется $Ba[AgF_4]$. Поскольку в опыте 2 получается $n = 4,46/223 = 0,02$ моль соли, можно предположить, что и количество вещества осадка составит столько же. Действительно, масса осадка соответствует 0,02 моль $Ba[AgF_4]$. Уравнение образования фтороаргентата бария:



При добавлении известковой воды запах озона усиливается: восстановление протекает сильнее. Тогда белый осадок – это, скорее всего, фторид кальция. Из 0,02 моль $KAgF_4$ должно получиться 0,04 моль фторида кальция, что соответствует полученной массе осадка. Уравнение образования фторида кальция:



3) Образование «нехарактерных» степеней окисления элементов обычно возможно только в отсутствие сильного внешнего поляризирующего электрического поля. Соответственно, в роли противоиона должна выступать достаточно крупная частица. Значит, использовать фторид лития нельзя, фторид цезия – можно. Этот же фактор определяет и различие в действии баритовой и известковой воды.

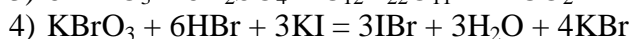
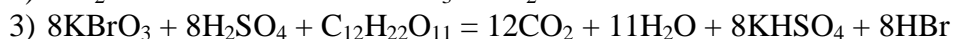
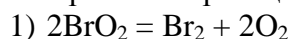
Рекомендации к оцениванию:

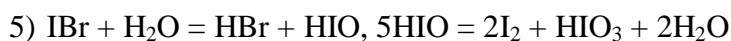
- | | |
|--|----------|
| 1. Обоснованное определение металла. | 3 балла |
| • Если не рассматривается диспрозий – 1 балл. | |
| • Если нет обоснования – 0 баллов. | |
| 2. Каждое верное уравнение реакции – по 1 баллу. | 5 баллов |
| 3. Объяснение роли внешнесферного катиона. | 2 балла |
| ИТОГО: 10 баллов | |

№ 3

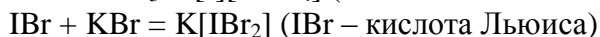
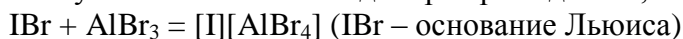
Термическая неустойчивость вещества **A**, взаимодействие с раствором щелочи, образование экзотермически разлагающейся соли позволяют прийти к заключению, что вещество **A** – это оксид галогена. Исходя из массовой доли элемента **A** и объемного соотношения веществ **B** и **B** легко увидеть, что **A** – диоксид брома, **B** – бром, **B** – кислород, **Г** – бромат калия, **Д** – монобромид иода.

Уравнения реакций:





Бромид иода может являться как кислотой Льюиса, так и основанием Льюиса, т.е. может выступать как в качестве донора бромид-иона, так и в качестве его акцептора:



Данные реакции могут протекать в безводной среде – в неводных растворителях, расплаве или в газовой фазе.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Каждое из определённых веществ А–Д – по 0.5 балла. | 2.5 балла |
| 2. Каждое уравнение реакции (кроме реакции с сахарозой) с указанием условий – по 1 баллу. | 4 балла |
| 3. Реакция бромата калия с сахарозой. | 1.5 балла |
| 4. Уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства $I\text{Br}$ – по 1 баллу. | 2 балла |

ИТОГО: 10 баллов

№ 4

- 1) Рассчитаем количества атомов каждого из элементов А и В в элементарной ячейке с учётом их пространственного расположения:

$$N(\mathbf{A}) = 4$$

$$N(\mathbf{B}) = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{4} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 6 + 1 = 8$$

Тогда мольное соотношение $N(\mathbf{A}) : N(\mathbf{B}) = 4 : 8 = 1 : 2$. Стехиометрический состав \mathbf{X} : AB_2 .

- 2) Для элементарной ячейки число формульных единиц $N(\text{AB}_2) = 4$. Масса элементарной ячейки может быть выражена через число частиц, входящих в её состав:

$$m = v \cdot M = \frac{N}{N_A} M$$

Объём элементарной ячейки может быть рассчитан исходя из её формы (из рисунка ясно, что она кубическая):

$$V = a^3$$

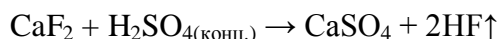
Подставив эти выражения в определение плотности, получим:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

Из этого выражения можно найти $M(\mathbf{X})$:

$$M(\mathbf{X}) = \frac{a^3 \cdot N_A \cdot \rho}{N} = \frac{(5.4626 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.18}{4} = 78 \text{ г/моль}$$

- 3) При действии на минерал того же состава концентрированной серной кислоты выделяется газ с молярной массой $0,69 \cdot 29 = 20$ г/моль – фтороводород HF. Значит, исходный минерал – это фторид, тогда $M(\mathbf{A}) = 78 - 19 \cdot 2 = 40$ г/моль, что соответствует молярной массе кальция:



\mathbf{X} – CaF_2 , флюорит (плавиковый шпат).

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Найдены количества атомов А и В в элементарной ячейке – по 1 баллу | 2 балла |
| 2. Рассчитан стехиометрический состав. | 0.5 балла |
| 3. Указано число формульных единиц \mathbf{X} в элементарной ячейке. | 0.5 балла |
| 4. Вычислена молярная масса \mathbf{X} . | 3 балла |
| 5. Определено, что при действии $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ на \mathbf{X} выделяется HF | 0.5 балла |

6. Написано уравнение реакции H_2SO_4 (конц.) и **X**. 1.5 балла
 7. Указано название минерала **X** 1 балл
 8. Обосновано сравнение радиусов ионов, составляющих **X**. 1 балл
- ИТОГО: 10 баллов**

№ 5

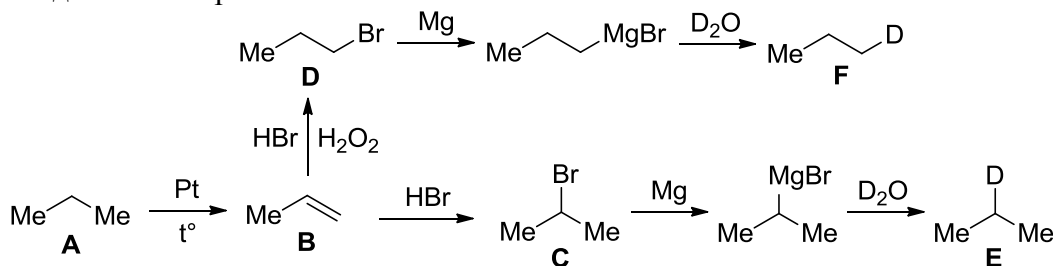
- 1) Пусть в состав формульной единицы вещества входит один атом стронция. Тогда на анионную часть приходится $M = 89 \cdot (100 - 55,63) / 55,63 = 71$ г/моль. Таким образом, искомый препарат – хлорид стронция, $SrCl_2$.
- 2) Известно три типа радиоактивного распада: альфа, бета(-) и бета(+). Альфа-частицы вследствие относительно большой массы обладают малой длиной пробега. Следовательно, речь идет о бета-распаде. Возможными продуктами распада являются, соответственно, иттрий-89 или рубидий-89. Поскольку первый из них устойчив, вероятно, именно он и является основным продуктом радиоактивного распада стронция-89.
- 3) Для определения количества атомов стронция переведем время в секунды. Тогда $T_{1/2} = 4.32 \cdot 10^6$ с. Далее определим количество атомов:
- $$N = \frac{A \cdot T_{1/2}}{0.693} = \frac{200 \cdot 10^6 \cdot 4.32 \cdot 10^6}{0.693} = 1.247 \cdot 10^{15} \text{ атомов, что составляет } 2.07 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$$
- препарата. Масса препарата составит $160 \cdot 2.07 \cdot 10^{-9} = 3.31 \cdot 10^{-7}$ г
- 4) Возможность использования стронция-89 в лечебных целях определяет его сходство в химических свойствах с кальцием.

Рекомендации к оцениванию:

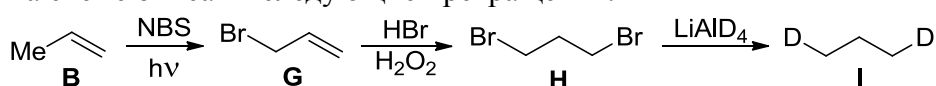
1. Определение состава препарата ($SrCl_2$). 2 балла
 2. Определение продукта распада стронция-89 (иттрий-89). 3 балла
 3. Определение количества вещества препарата. 3 балла
 4. Определение массы препарата. 1 балл
 5. Указан элемент, сходство с которым обуславливает использование стронция-89 в медицине. 1 балла
- ИТОГО: 10 баллов**

№ 6

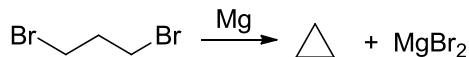
- 1) Из условия явно следует, что **C** и **D** – это изомеры, и **E** и **F** – это изомеры. Установим молярную массу **E** из известных данных: $M(E) = \frac{mRT}{pV}$. Так как давление не указано, примем его равным атмосферному давлению (101325 Па), массу переведем в граммы. Тогда: $M(E) = \frac{1930 \cdot 8.31 \cdot 284}{101325 \cdot 1} = 45$ г/моль, что соответствует брутто-формуле C_3H_7D . Тогда **A** – это пропан:



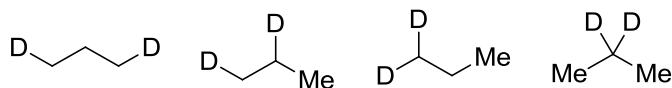
- 2) На схеме описаны следующие превращения:



При попытке получить магнийорганическое соединение будет образовываться циклопропан, поэтому подобным образом 1,3-дидейтеропропан получить не удастся.



Всего существует 4 изомерных дидейтеропропана:



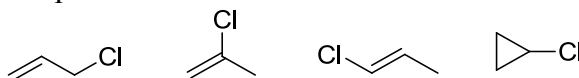
Рекомендации к оцениванию:

1. Структурные формулы веществ А–I – каждая по 0.9 балла. 0.9 · 9 балла
2. Написано, что при попытке получить реактив Гриньяра из 1,3-дибромпропана образуется циклопропан. 1.1 балла
3. Структурные формулы изомеров дидейтеропропана – каждая по 0.2 балла. 0.2 · 4 балла

ИТОГО: 10 баллов

№ 7

Ключевым для решения задачи является выяснение структуры соединения **В**. Для него может существовать несколько изомеров:



Образование хлорпроизводных под действием концентрированной соляной кислоты характерно для спиртов. Среди вышеуказанных хлорпроизводных только первое (аллилхлорид) и четвертое (хлорциклопропан) могут быть получены из соответствующих спиртов. Рассмотрение последующих реакций (образование двух продуктов в реакции с HOCl и образование из них единственного продукта под действием NaOH) позволяет сделать выбор в пользу аллилхлорида.

После присоединения HOCl к аллилхлориду образуются два изомерных спирта, каждый из которых может давать в щелочной среде один и тот же продукт **Д**.

Так как современным перспективным методом получения **Х** является взаимодействие бензола с N_2O , то можно предположить, что в ходе этой реакции образуется молекула азота, тогда **Х** – это фенол. В щелочной среде фенол **Х** существует в форме фенолят-аниона, который замещает хлор в **Д** с образованием **Е**.

Структуру **Г** можно расшифровать, воспользовавшись его брутто-формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Если бы соединение было полностью насыщенным и не содержало циклов, то оно имело бы формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Следовательно, степень ненасыщенности равна $(22 - 10)/2 = 6$. Степень ненасыщенности 4 соответствует бензольному кольцу, остаётся ещё 2 единицы. По условию задачи **Е** присоединяет CO_2 , при этом получается соединение с двумя циклическими фрагментами в молекуле. Следовательно ещё одна единица С. Н. соответствует второму циклическому фрагменту. Можно предположить, что ещё одна С. Н. соответствует двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Учитывая, что наименее прочные связи в оксирановом цикле (в соединении **Е**) – это связи $\text{C}-\text{O}$, а также то, что связь $\text{O}-\text{O}$ вряд ли образуется при присоединении CO_2 , так как является непрочной, приходим к структурной формуле **Г**.

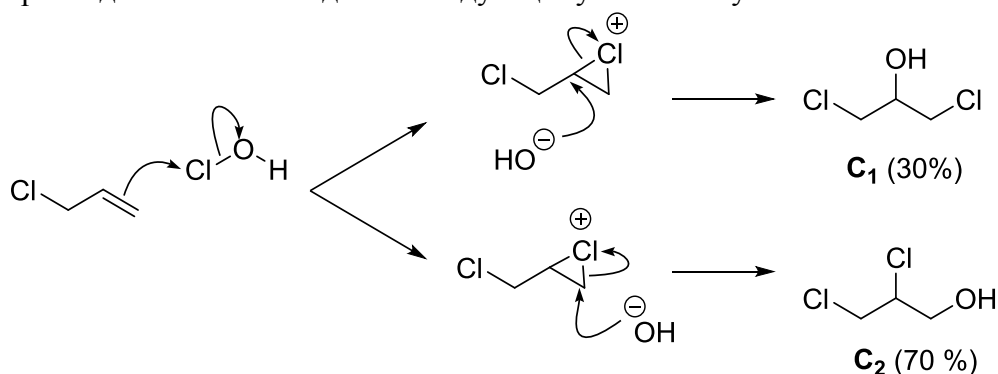
Таблица с зашифрованными веществами представлена ниже:

Вещество	Структурная формула	Вещество	Структурная формула
А		Д	

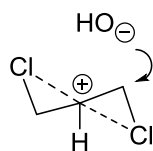
B		E	
C₁ и C₂		F	
		X	

Хотя присоединение HOCl к пропену происходит по правилу Марковникова (образуется 1-хлорпропан-2-ол), схожая реакция аллилхлорида с HOCl происходит в основном против правила Марковникова.¹

За счет отрицательного индуктивного эффекта атома хлора, имеющегося в аллилхлориде, связь вторичного атома углерода (с хлором) в хлорониевом ионе упрочняется, поэтому атака гидроксид-аниона происходит преимущественно по более стерически доступному атому углерода. Присоединение HOCl идёт по следующему механизму:



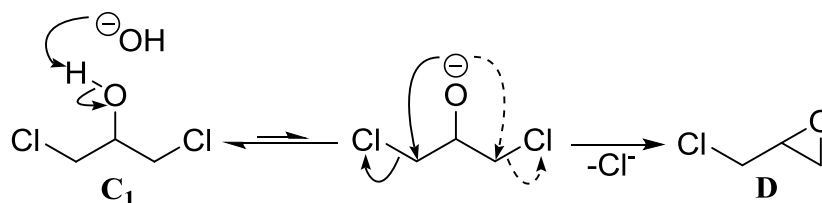
Другим возможным объяснением наблюдаемой региоселективности является участие в реакции симметричного интермедиата, в котором катионный центр стабилизируется сразу обоими атомами хлора и подход гидроксид-аниона к центральному атому углерода затруднен:



Однако присоединение HOCl к аллилхлориду протекает через этот интермедиат не больше, чем на 12 %. В основном, по-видимому, в качестве интермедиатов образуются несимметричные катионы, изображённые на схеме выше.

Реакция получения **D** из **C₁** протекает быстрее, так как в **C₁** рядом с OH-группой расположены два атома хлора, которые могут быть атакованы алколюлятом, образующимся из спирта под действием щелочи:

¹ Статью, в которой приведено исследование присоединения HOCl к аллилхлориду, можно найти по ссылке <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1954/jr/jr9540003910#!divAbstract>



В C₂ рядом с OH-группой расположен только один атом хлора. Следовательно, для C₂ процесс замещения хлора оказывается менее вероятным, чем для C₁.

Рекомендации к оцениванию:

1. Каждое из 8 расшифрованных веществ – по 1 баллу. 8 баллов
 - 2,3-дихлорпропан-1-ол и 1,3-дихлорпропан-2-ол засчитываются как верные в независимости от того, какая буква им приписана: C₁ или C₂.
2. Верно объяснено, почему изомер C₂ образуется в большем количестве, чем C₁. 1 балл
3. Правильно дан ответ на вопрос, какой из изомеров (C₁ или C₂) быстрее претерпевает элиминирование с образованием E. 1 балла

ИТОГО: 10 баллов