**Задача 1.** (автор В. А. Емельянов).

1. Нитрат серебра – AgNO_3 – бесцветный раствор (1), сульфат меди – CuSO_4 – голубой раствор (2), бромат марганца – $\text{Mn}(\text{BrO}_3)_2$ – бледно-розовый раствор (3), перхлорат железа(III) – $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ – желто-коричневый раствор (4).

2. Уравнения реакций: (1) $2\text{AgNO}_3 + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}\downarrow$ или $2\text{Ag}^+ + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}\downarrow$;

(2) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$ или $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}\downarrow$;

(3) – реакция не идет, так как марганец в ряду напряжений находится левее железа;

(4) $2\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + \text{Fe} = 3\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ или $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$. Здесь ЮХ промахнулся – для сравнения надо было готовить раствор соли железа(II), тогда реакции бы не было. В нашем же случае идет классическая реакция о-в сопропорционирования, поскольку Fe(III) довольно сильный окислитель.

3. Растворы (1), (2) и (4) будут иметь светло-зеленый цвет за счет Fe^{2+} , раствор (3) останется бледно-розовым. Исходный цвет железной пластинки – серый (серебристо-белый, стальной и т.п.). Пластинка в растворе (1) слабо изменит свой цвет (разве что станет чуть светлее), в растворе (2) будет красного цвета, цвет пластинки в растворах (3) и (4) не изменится. Масса пластинок в пузырьках 1 и 2 увеличится (станет >), в пузырьке 3 – не изменится (=), в пузырьке 4 – уменьшится (<).

4. В растворе (1) на каждый моль осажденного серебра растворяется 0,5 моль железа, поэтому пластинка прибавит в массе на $(108 - 0,5 \cdot 56) \cdot 0,100 \cdot 60 / 1000 = 0,48$ г.

В растворе (2) на каждый моль осажденной меди растворяется 1 моль железа, поэтому пластинка прибавит в массе на $(63,5 - 56) \cdot 0,100 \cdot 60 / 1000 = 0,045$ г. Если взять округленную молярную массу меди 64 г/моль, то получится 0,048 г.

В растворе (4) на каждый моль железа(III) растворяется 0,5 моль металлического железа, поэтому пластинка потеряет в массе $0,5 \cdot 56 \cdot 0,100 \cdot 60 / 1000 = 0,168$ г.

Система оценивания:

1. Формулы солей по 0,5 б., цвета исходных растворов по 0,5 б.	$0,5 \times 4 + 0,5 \times 4 = 4$ б.
2. Уравнения реакций и указание на ее отсутствие по 1 б. (если неверно записана только формула аниона, то за уравнение балл полный)	$1 \times 4 = 4$ б.
3. Цвета пластинок и растворов по 0,5 б., кач. изменение массы по 0,5 б.	$0,5 \times 8 + 0,5 \times 4 = 6$ б.
4. Изменения масс пластинок по 2 б.	$2 \times 3 = 6$ б.
Всего	20 баллов

Задача 2. (авторы П.А. Демаков, В. А. Емельянов).

1. Содержание меди в борните $100 - 25,56 - 11,13 = 63,31$ %, в халькопирите $w_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} / M_{\text{CuFeS}_2} = 64 / (64 + 56 + 2 \cdot 32) = 0,348$ или 34,8 %. Один килограмм меди будет содержаться в $1 / 0,6331 = 1,580$ кг борнита и в $1 / 0,348 = 2,874$ кг халькопирита.

В борните меди почти в 2 раза больше, да еще и плотность его больше, поэтому и без точного расчета видно, что объем образца борнита будет меньше. Для определения соотношения объемов образцов их массы надо поделить на плотности и взять отношение большего к меньшему: $2,874 / 4,30 : 1,580 / 5,09 = 0,6684 : 0,3104 = 2,15$. То есть объем образца борнита будет в 2,15 раза меньше.

2. Уравнения реакций: а) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$;

б) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{400-500^\circ\text{C}, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$; в) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ разб.}} \text{H}_2\text{SO}_4$.

3. В 1 м^3 содержится $(10^2)^3 = 10^6 \text{ см}^3$. Масса 96 % раствора серной кислоты в цистерне составит $30 \cdot 1,836 \cdot 10^6 = 55,08 \cdot 10^6$ г или 55,08 тонн. Масса вещества чистой серной кислоты в цистерне $0,96 \cdot 55,08 \cdot 10^6 \text{ г} = 52,88 \cdot 10^6$ г, ее количество $52,88 \cdot 10^6 / 98 = 5,40 \cdot 10^5$ моль.

Поскольку пирит содержит два атома серы, его количество будет в два раза меньше, т.е. $2,7 \cdot 10^5$ моль, а масса составит $120 \cdot 2,7 \cdot 10^5 = 32,4 \cdot 10^6$ г или 32,4 тонн.

4. При 100 % выходе руды потребуется $32,4 / 0,3 = 108$ тонн, при 90 % выходе $108 / 0,9 = 120$ тонн.

5. По условию задачи, в кубаните, борните и халькопирите элементы одинаковые, следовательно, кубанит тоже содержит медь, массовая доля которой $100 - 41,15 - 35,44 = 23,41\%$. Алгоритм расчета формулы можно составить, представив навеску минерала массой 100 г. Эта навеска будет содержать 41,15 г железа, 35,44 г серы и 23,41 г меди. Количества молей атомов каждого элемента в этой навеске легко находятся, если поделить массу элемента на его атомную массу: Fe – $41,15/56 = 0,74$; S – $35,44/32 = 1,11$; Cu – $23,41/64 = 0,37$. Соотноситься между собой эти количества атомов будут, как Fe:S:Cu = 0,74:1,11:0,37. Поделив все эти числа на наименьшее из них, получим соотношение в целых числах 2:3:1. То есть, формула кубанита CuFe_2S_3 .

Борнит: $n(\text{Cu}):n(\text{Fe}):n(\text{S}) = (63,31/64):(11,13/56):(25,56/32) = 0,99:0,20:0,80 = 5:1:4$. Формула Cu_5FeS_4 .

Троилит: $w(\text{Fe}) + w(\text{S}) = 100\%$. $n(\text{Fe}):n(\text{S}) = (63,52/56):(36,48/32) = 1:1$. Формула FeS.

Аргентопирит: название подталкивает к мысли, что в этом минерале есть серебро. Если это так, то его $100 - 35,37 - 30,47 = 34,16\%$. Проверим соотношение: $n(\text{Ag}):n(\text{Fe}):n(\text{S}) = (34,16/108):(35,37/56):(30,47/32) = 0,32:0,63:0,95 = 1:2:3$. Формула AgFe_2S_3 . Можно считать и по-другому, так, как далее для расвумита.

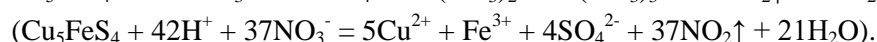
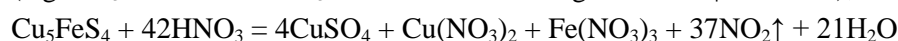
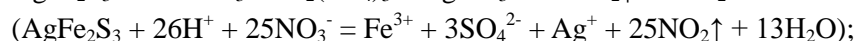
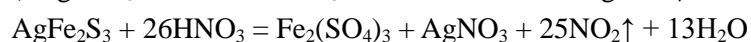
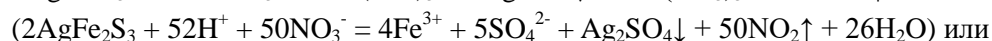
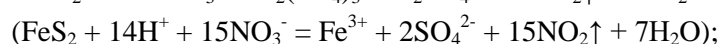
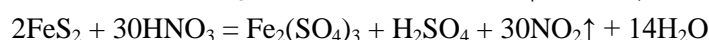
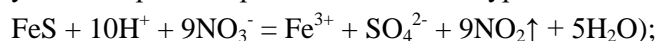
Расвумит: $n(\text{Fe}):n(\text{S}) = (45,22/56):(38,95/32) = 2:3$. $M_{\text{остатка}} = (2 \cdot 56/0,4522) - 2 \cdot 56 - 3 \cdot 32 = 39,7 \approx M_{\text{K}}$, тем более, что в тексте задачи сказано, что породы богаты натрием и калием (отклонение за счет округления атомных масс). Формула KFe_2S_3 .

6. В пирите степень окисления железа +2, серы –1.

Аргентопирит: $\text{AgFe}_2\text{S}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{FeS} \cdot \text{FeS}_2$. Борнит: $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 = \text{CuS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$.

7. Уравнения реакций: $3\text{FeS} + 30\text{HNO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 27\text{NO}_2\uparrow + 15\text{H}_2\text{O}$ или

$\text{FeS} + 12\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ (Здесь и далее в продуктах засчитываются и сульфаты, и нитраты металлов в правильных степенях окисления и серная кислота. Коэффициенты должны удовлетворять сокращенным ионным уравнениям:



Система оценивания:

1. Массы образцов по 1 б., объем борнита меньше 1 б., в 2,15 раза 1 б.	$1 \times 2 + 1 + 1 = 4 \text{ б.}$
2. Уравнения реакций по 1 б. (без условий по 0,5 б., точная t° не нужна)	$1 \times 3 = 3 \text{ б.}$
3. Количество серной кислоты 2 б., масса пирита 2 б.	$2 + 2 = 4 \text{ б.}$
4. Масса руды 2 б.	2 б.
5. Общие формулы минералов по 2 б.	$2 \times 5 = 10 \text{ б.}$
6. Степени окисления в пирите по 1 б., формулы в виде комбинаций по 1 б.	$1 \times 2 + 1 \times 2 = 4 \text{ б.}$
7. Уравнения реакций по 2 б. (если неверные коэффициенты, но продукты в правильных степенях окисления, то 1 б., уравнение в сокращенной ионной форме засчитывается)	$2 \times 4 = 8 \text{ б.}$
Всего	35 баллов

Задача 3. (авторы В.Н. Конев, В.А. Емельянов).

1. Учитывая принятые допущения, получаем: для нагрева мороженого массой 100 г от -20°C до $+36,6^\circ\text{C}$ необходимо: $Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T = 4,2 \text{ (кДж/кг}\cdot\text{K)} \cdot 0,1 \text{ кг} \cdot 56,6 = 23,8 \text{ кДж}$ тепла. При этом температура тела человека массой 50 кг + 0,1 кг (плюс масса съеденного мороженого) понизится на температуру $\Delta T = Q / (c_p \cdot m) = 23,8 \text{ кДж} / (4,2 \text{ (кДж/кг}\cdot\text{K)} \cdot 50,1 \text{ кг}) = 0,1 \text{ K}$.

2. Оценим, сколько тепла выделяется при сгорании в организме человека съеденной порции:

$$Q_{\text{сгор. белка}} = 4 \text{ ккал/г} \cdot 4,2 \text{ ккал/кДж} \cdot 4 \text{ г} = 67,2 \text{ кДж}; \quad Q_{\text{сг. угл.}} = 4 \text{ ккал/г} \cdot 4,2 \text{ ккал/кДж} \cdot 30 \text{ г} = 504 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{сгор. жиров}} = 9 \text{ ккал/г} \cdot 4,2 \text{ ккал/кДж} \cdot 14 \text{ г} = 529,2 \text{ кДж}.$$

Таким образом, суммарно $Q_{\text{сгор. 100 г пломбира}} = 67,2 + 504 + 529,2 = 1100,4 \text{ кДж}$ или 262 ккал.

3. Температура тела человека повысилась бы на $\Delta T = 1100,4 \text{ кДж} / (4,2 \text{ (кДж/кг}\cdot\text{K)} \cdot 50,1 \text{ кг}) = 5,2 \text{ K}$.

4. Если бы было возможно съесть мороженое очень быстро, а усвоение питательных веществ было полным и

мгновенным, то температура тела после съедания 100 г классического пломбира повысилась бы на $5,2 - 0,1 = 5,1$ К и стала бы равна $36,6 + 5,1 = 41,7$ °С.

5. Оценим, сколько тепла нужно для нагрева 250 мл воды с температурой +4 °С до +36,6 °С:

$Q = 4,2$ (кДж/кг·К) · 0,25 кг · 32,6 К = 34,2 кДж. При этом температура тела человека массой 50 кг понизится на $\Delta T = 34,2$ кДж / (4,2 (кДж/кг·К) · 50,25 кг) = 0,16 К.

6. Уравнения реакций полного сгорания в избытке кислорода:

- для белка: $4C_{81}H_{125}O_{39}N_{22} + 371O_2 = 324CO_2 + 250H_2O + 44N_2$;

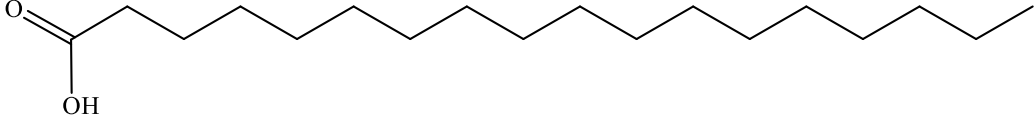
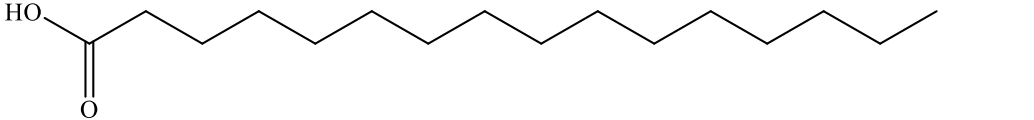
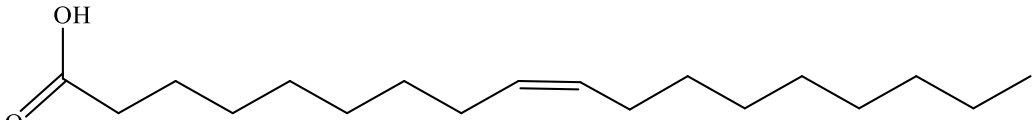
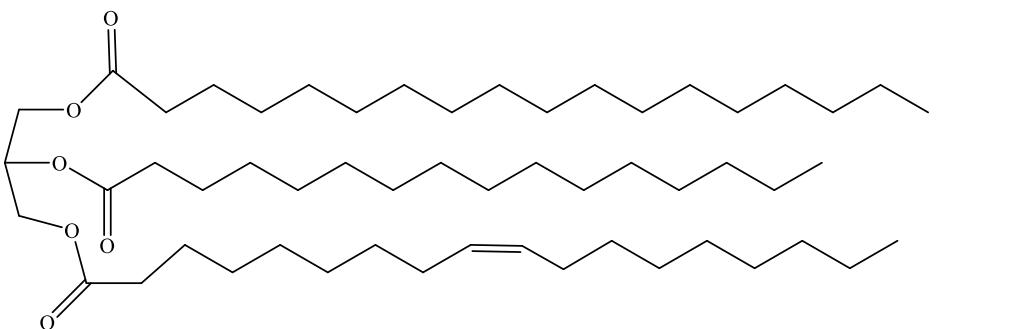
- для углеводов: $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 12CO_2 + 11H_2O$;

- для жиров: $C_{55}H_{104}O_6 + 78O_2 = 55CO_2 + 52H_2O$.

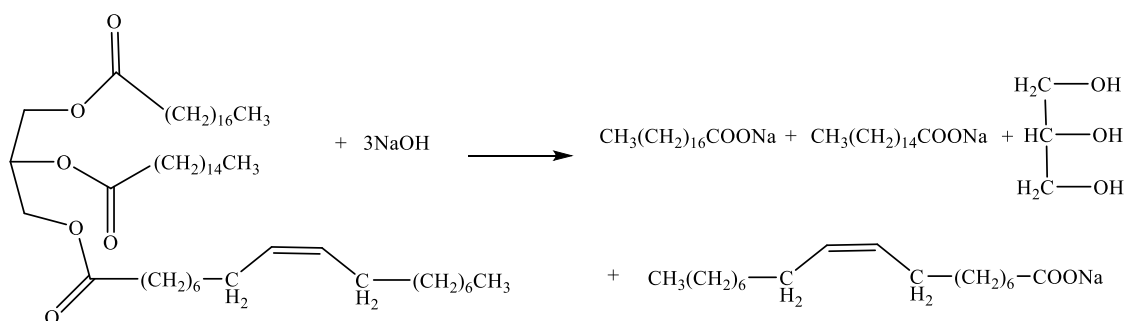
7. $Q_{\text{сгор. жиров}} = 9$ ккал/г · 4,2 ккал/кДж = 37,8 кДж/г или $37,8$ кДж/г · 861 г/моль = 32500 кДж/моль. Из следствия закона Гесса получаем (см. уравнение сгорания):

$Q_{\text{сгор. жиров}} = 52Q_{\text{обр. (H}_2\text{O)}} + 55Q_{\text{обр. (CO}_2\text{)}} - 78Q_{\text{обр. (O}_2\text{)}} - Q_{\text{обр. (C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6\text{)}}.$

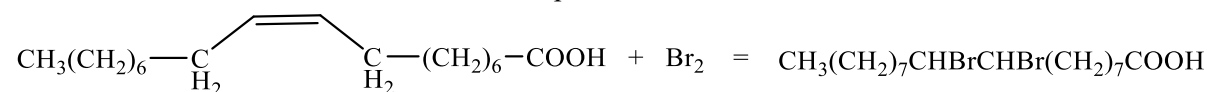
Следовательно, $Q_{\text{обр. (C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6\text{)}} = 52Q_{\text{обр. (H}_2\text{O)}} + 55Q_{\text{обр. (CO}_2\text{)}} - Q_{\text{сгор. жиров}} - 78Q_{\text{обр. (O}_2\text{)}} =$
 $= 52 \cdot 286 + 55 \cdot 394 - 32500 - 78 \cdot 0 = 4042$ кДж/моль.

8. Стеариновая кислота:	
Пальмитиновая кислота:	
Олеиновая кислота:	
Жир:	

9. Уравнение гидролиза жира



10. Взаимодействие олеиновой кислоты с бромной водой:



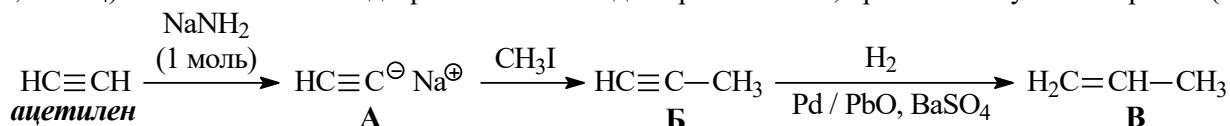
Система оценивания:

1. Снижение температуры тела без калорийности 3 б.	3 б.
2. Суммарная калорийность в кДж 4 б. (за компоненты в кал или Дж по 1 б.)	4 б.
3. Увеличение температуры тела за счет калорийности 2 б.	2 б.
4. Температура тела после поедания мороженого 1 б.	1 б.

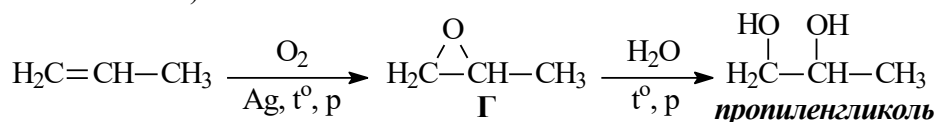
5. Изменение температуры тела после питья 2 б.	2 б.
6. Уравнения реакций по 2 б. (если неверные коэффициенты, то по 0,5 б.)	2×3 = 6 б.
7. Теплота образования жира 4 б.	4 б.
8. Структурные формулы по 1 б.	1×4 = 4 б.
9-10. Уравнения реакций по 1 б.	1×2 = 2 б.
Всего	28 баллов

Задача 4. (авторы В.Н. Конев, М.А. Ильин).

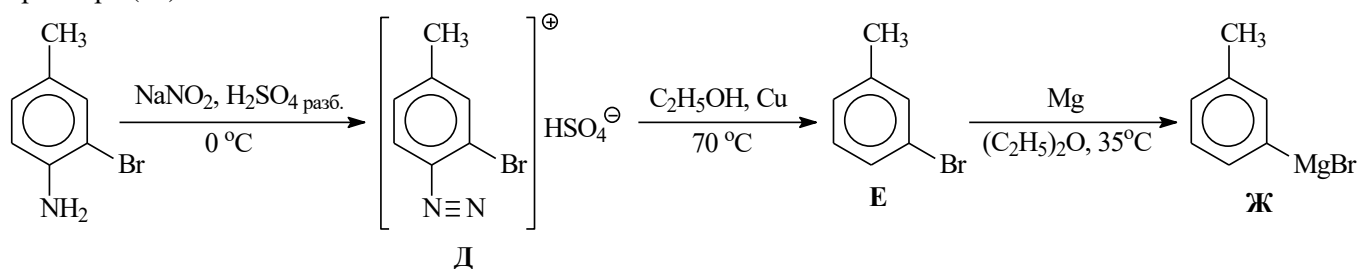
1. Структурные формулы пропана, изобутана и этанола:
- $$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 & \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 & \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{пропан} & \text{изобутан} & \text{этанол} \end{array}$$
2. Ацетилен является С-Н кислотой и при взаимодействии с 1 молем амида натрия образует ацетиленид натрия (А). При действии на полученную соль А иодистым метилом в результате реакции нуклеофильного замещения образуется пропин (Б). В результате гидрирования пропина водородом на катализаторе Линдлара (Pd / PbO, BaSO₄) восстановлению подвергается только одна кратная связь, при этом получается пропен (В).



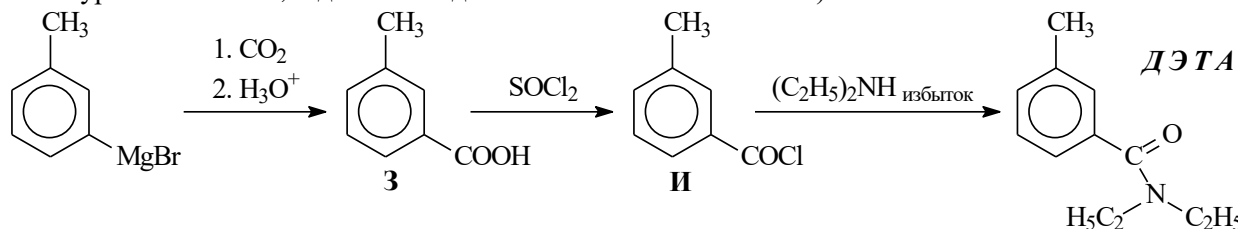
Окисление пропена кислородом в присутствии серебряного катализатора при нагревании и повышенном давлении приводит к образованию пропиленоксида (Г), который затем в результате гидролиза превращается в пропандиол-1,2 (пропиленгликоль).



- 3-4. При действии на амины азотистой кислоты (NaNO₂ + H₂SO₄ разб.) при охлаждении образуются малоустойчивые соли диазония (Д). При обработке соли диазония Д этиловым спиртом в присутствии металлической меди в результате реакции восстановления образуется м-бромтолуол (Е). При взаимодействии арилгалогенида (Е) с металлическим магнием в абсолютном эфире образуется соответствующий реактив Гриньяра (Ж).



Обработка реактива Гриньяра Ж углекислым газом приводит к образованию сначала магниевой соли 3-метилбензойной кислоты, а после подкисления – к свободной кислоте (З). При взаимодействии кислоты З с тионилхлоридом образуется соответствующий хлорангидрид (И). На заключительной стадии полученный хлорангидрид И реагирует с диэтиламино, взятом в избытке для нейтрализации выделяющегося хлороводорода, что приводит к образованию соответствующего амида (ДЭТА) – ДиЭтилТолуАмид (название по номенклатуре ИЮПАК: N,N-диэтиламид 3-метилбензойной кислоты).



Система оценивания:

1-2. Структурные формулы по 1 б.	1×9 = 9 б.
3. Структурные формулы ДЭТА и соединений Д-И по 2 б.	2×6 = 12 б.
4. Расшифровка аббревиатуры «ДЭТА» 1 б.	1 б.
Всего	22 балла