

## 10 класс

### № 1

1) Общий комментарий: задача предполагает вариативное решение, можно ответить на первый вопрос исходя из общих соображений, а затем, угадав минерал, подтвердить состав минерала расчётами. Мы же пойдём строгим путём, по логике которого проще ответить сначала на второй вопрос, то есть определить состав минерала, а затем отвечать на 1 и 3 вопросы.

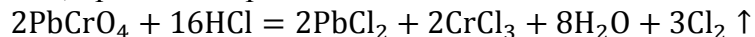
2) Исходя из условий задачи видно, что в соединении **X** количество атомов кислорода кратно двум, а количество всех атомов кратно трём. Так как мольные доли атомов **A** и **B** равны друг другу, то очевидно, что **X** имеет состав  $ABO_4$ . Из условий задачи видно, что и **A** и **B** – металлы. Указание на то, что элемент **A** назвали «цветным» говорит о том, что это один из переходных металлов. Так как **B** является крайне ядовитым металлом и используется в гальванических элементах и ядерных реакторах, следует предположить, что это один из тяжёлых металлов (например, свинец). По реакции с концентрированной соляной кислотой, как минимум один из металлов в составе **X** проявляет сильные окислительные свойства.

Определим количество выделяющегося хлора:  $pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = 4,66 * 10^{-3}$  моль

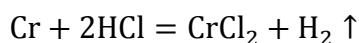
Дальше будем считать, что на 1 моль **X** выделяется *t* моль хлора. Тогда несложно выразить молярную массу **X**:  $M_X = \frac{1*t}{4,66*10^{-3}} = 214,5t$

Далее необходимо учесть содержание 4 кислорода и выразить сумму молярных масс металлов **A** и **B**:  $M_A + M_B = 214,5t - 64$

Далее следует логический перебор. Для переходных металлов наиболее стабильны степени окисления +2 и +4. Вряд ли один из участников реакции восстанавливается до степени окисления +1 (если это так – то можно было бы провести соответствующий расчёт, но пока допустим, что это не так). Допустим, что оба металла восстановятся до  $CO +2$ . Тогда  $t = 2$ ,  $M_A + M_B = 365$  г/моль. Но тогда наиболее разумные варианты: олово и свинец, отпадают ( $M_A = 158$  и  $246$  соответственно). Аналогичную ситуацию получим, если оба металла восстанавливаются до  $CO +3$ . Тогда предположим, что один из металлов восстанавливается до степени окисления +2, а другой до степени окисления +3. Тогда  $M_A + M_B = 258$  г/моль. Если предположить, что **B** – свинец, то  $M_A = 51$  г/моль, что в целом соответствует ванадию. Однако, для ванадия не характерна степень окисления +6 (т.к. он в 5 группе), поэтому можно предположить, что металл **A** – хром, не случайно в условии указано, что объём 114 мл *приблизительный*. Итак, приходим к решению: **X** =  $PbCrO_4$ , **A** = Cr, **B** = Pb.

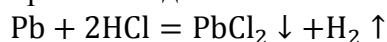


1) Элементы уже определены: это хром и свинец. В случае хрома ответ очевиден: хром стоит в ряду активности металлов до водорода и, следовательно, растворяется в соляной кислоте с образованием соли хрома (II):



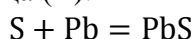
Часто раствор получается зелёного цвета, характерного для хрома (III). Но это связано с окислением хрома кислородом воздуха: кислоты-неокислители не могут окислить металлический хром до хрома (III).

В случае свинца всё менее однозначно. С одной стороны, в ряду активности он также находится до водорода и на первый взгляд должен быть растворим в кислотах-неокислителях. Однако, как можно увидеть в таблице растворимости, хлорид свинца нерастворим в воде, поэтому в результате реакции поверхность свинца медленно покрывается плёнкой хлорида, нерастворимого в воде, в результате мы не получаем растворения, хотя реакция на поверхности идёт:



Интереснее обстоит дело, если соляную кислоту брать концентрированную. Тогда свинец способен растворяться, образуя хлоридные комплексы. Но такой способ растворения свинца не очень эффективен, поэтому проще переводить его в раствор, используя 30% азотную кислоту (нитрат свинца растворим в воде).

3) Свинец образует крайне устойчивый сульфид, с чем и связана его опасность: он способен «отбирать» серу у аминокислот цистеина и метионина. Итак,  $\text{Y} = \text{S}$ , при взаимодействии свинца и серы образуется сульфид свинца (II).



#### Рекомендации к оцениванию:

1.	Определены элементы <b>A</b> , <b>B</b> и <b>Y</b> по 1 баллу (без качественного и/или количественного обоснования – 1 балл)	3 балла
2.	Определение состава минерала <b>X</b> – 3 балла (без расчёта – 1 балл)	3 балла
3.	Уравнение реакции растворения хрома в хлороводородной кислоте или письменное указание на образование соли хрома (II) или указание на образование соли хрома (III) при доокислении кислородом воздуха – 1 балл (в любом другом случае 0 баллов)	1 балл
4.	Указание на нерастворимость свинца в соляной кислоте – 1 балл	1 балл
5.	Уравнения реакций из вопросов 2 и 3 по 1 баллу	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

#### № 2

1) Определим состав газа **C**, вычислив его молярную массу по уравнению Менделеева-Клапейрона:

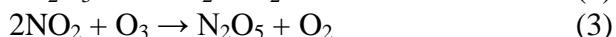
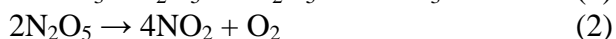
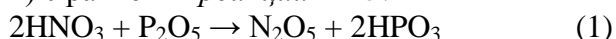
$$pV = \frac{m}{M}RT \quad pM = \frac{m}{V}RT \quad M = \frac{\rho RT}{p}$$

$$M(\text{C}) = \frac{1.41 \cdot 8.314 \cdot (273 + 120)}{100000} = 0.046 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Следовательно, **C** – оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$ . При взаимодействии с озоном будет образовываться высший оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$  (вещество **B**). Получить высшие оксиды можно также действуя сильным вод отнимающим средством (например, пентаоксидом фосфора) на соответствующую кислоту. Таким образом:

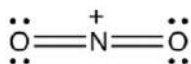
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\text{HNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{NO}_2$	$\text{O}_2$

2) Уравнения реакций 1 – 3:

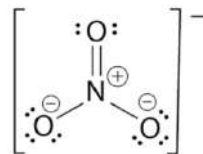


Структуры ионов, образующих оксид азота (V) –  $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ :

NO<sub>2</sub><sup>+</sup> - линейное строение



NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - плоский треугольник



3) Преобразуем уравнение зависимости концентрации от времени, выразив время:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln 2.5}{0.07} = 13 \text{ мин}$$

**Рекомендации к оцениванию:**

1.	Расчет молярной массы <b>C</b> – 1 балл Формулы <b>A – D</b> по 0.5 балла	3 балла
2.	Уравнения реакций по 1 баллу Структуры ионов по 0.5 балла	4 балла
3.	Расчет времени – 3 балла	3 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

### № 3

1) Исходя из массовой доли **Y** в соединении **B** очевидно, что вторым элементом в этом соединении с **Y** может быть только водород. Тогда попробуем вычислить молярную массу **Y**:

$$\frac{2.47}{1} : \frac{97.53}{M(Y)} = 2,47 : \frac{97.53}{M(Y)} = 1 : \frac{39.49}{M(Y)} = 2 : \frac{78.98}{M(Y)} = 3 : \frac{118.47}{M(Y)} = 4 : \frac{157.96}{M(Y)}$$

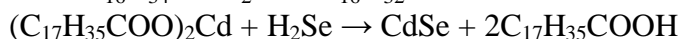
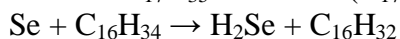
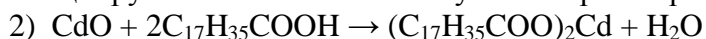
При переборе степеней окисления элемента **Y** в соединении **B** приходим к выводу, что единственным подходящим водородным соединением **B** является селеноводород – H<sub>2</sub>Se, а элементом **Y** является селен – Se.

Далее не составит труда определить состав бинарного соединения **Z**, зная массовую долю Se:

$$\frac{41.27}{79} : \frac{58.73}{M(X)} = 0.5224 : \frac{58.73}{M(X)} = 1 : \frac{112.42}{M(X)} = 2 : \frac{224.85}{M(X)}$$

Из расчетов понятно, что самый очевидный элемент **X** в данном случае – кадмий, а вещество **Z** – селенид кадмия, CdSe.

Синтез квантовых точек на основе селенида кадмия заключается в последовательном растворении оксида кадмия в стеариновой кислоте и порошка селена в гексадекане. Реакция инициируется смешиванием полученных растворов при 210° С.



3) Название селена происходит от греческого слова «Луна». Это связано с тем, что в природе селен является спутником химически сходного с ним теллура, названного в честь Земли.

Элемент **C** – Te.

$$4) \lambda = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2.14} = 5.85 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 585 \text{ нм}$$

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \cdot 585^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \cdot 585^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \cdot 585^2 - 0.4277 \cdot 585 + 41.57 = 4 \text{ нм}$$

**Рекомендации к оцениванию:**

1.	Определены элементы <b>X, Y</b> по 0.5 балла Вещества <b>A, B</b> и <b>Z</b> по 1 баллу	4 балла
2.	Уравнения реакций по 1 баллу	3 балла
3.	Указание элемента <b>C</b> – 0.5 балла Объяснение – 0.5 балла	1 балла
4.	Верно рассчитаны длина волны $\lambda$ и размер частиц $D$ по 1 баллу	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

#### № 4

1) Следует отметить, что присоединение фтороводорода к кратным связям протекает очень трудно. К тому же, присоединение легкой молекулы HF не может обеспечить увеличение массы в четыре раза, что требуется по условию. Поэтому будем рассматривать присоединение только HCl, HBr и HI.

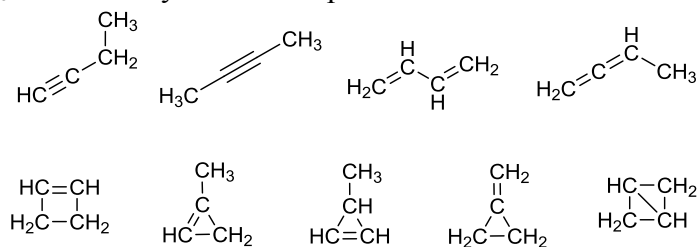
Из условия задачи следует:  $M(C_xH_y) + n M(HHal) = 4 M(C_xH_y)$ , то есть  $M(C_xH_y) = n M(HHal)/3$ , где  $n$  – количество присоединившихся молекул галогеноводорода.

Подставляя значения  $M(HHal)$  и  $n$  в формулу, можно рассчитать молярную массу углеводорода **A** и по ней брутто-формулу. Получим следующую таблицу:

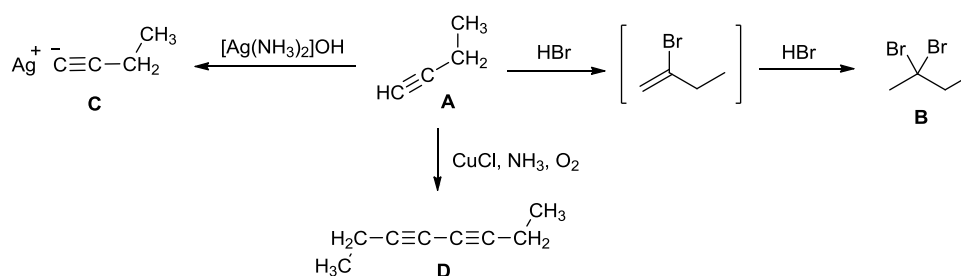
HHal	M(HHal), г/моль	n	M(C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ), г/моль	Формула углеводорода <b>A</b>
HCl	36.5	1	12.1	-
HCl	36.5	2	24.2	-
HCl	36.5	3	36.3	-
HBr	81	1	27	-
HBr	81	2	54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
HBr	81	3	81	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> (нечетная масса и не газ)
HI	128	1	42.6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
HI	128	2	85.3	-
HI	128	3	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> (не газы)

Так как углеводород **A** реагирует с аммиачным раствором оксида серебра с выпадением осадка, то это терминальный алкин (образуется осадок ацетиленида). Из двух возможных разумных формул C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> алкинам соответствует первая – **C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>**, тогда углеводород **A** – **бут-1-ин**.

Брутто-формуле C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> соответствуют 9 изомеров:



2) Реакции из условия задачи выглядят следующим образом:



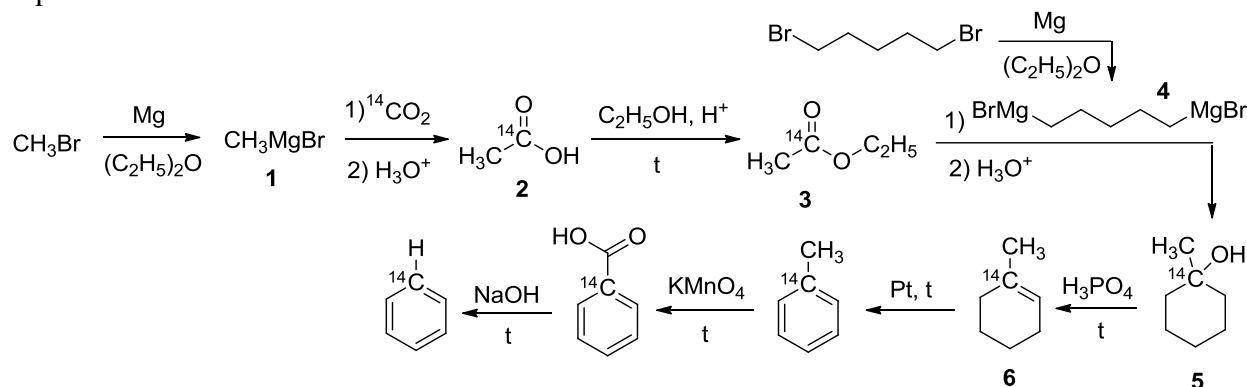
Гидробромирование происходит по правилу Марковникова. Последняя реакция – реакция Глазера – окислительная димеризация терминальных алкинов. Прийти к структуре углеводорода **D** можно на основе того, что он жидкий (значит произошло увеличение молярной массы) и симметричности структуры.

#### Рекомендации к оцениванию:

1.	Определение брутто-формулы углеводорода – 2 балла	2 балла
2.	Любые 8 изомеров углеводорода $C_4H_6$ по 0.5 балла	4 балла
3.	Структуры продуктов <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> по 1 баллу	4 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

#### № 5

1) Реактивы Гриньяра – соединения **1** и **4**. Реакция соединения **4** с этилацетатом происходит последовательно, сначала реагирует один магнийорганический фрагмент (образуется кетон), а затем второй фрагмент реагирует по кетогруппе, замыкается цикл и образуется третичный спирт.



Литература: M. Fields, M. A. Leaffer, S. Rothchild, J. Rohan, Syntheses of Benzene, Toluene and Benzoic Acid Labeled in the Ring with Isotopic Carbon. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5498.

2) Тoluол образуется в результате дегидрирования метилциклогексена над платиной, палладием или элементарной серой при нагревании. Превращение толуола в бензойную кислоту осуществляют нагреванием с перманганатом калия (возможные варианты: окисление дихроматом калия, каталитическое окисление кислородом и др.). Декарбосилирование бензойной кислоты можно провести прокаливанием со щелочью (или нагреванием с хинолином и медью).

3) Меченые соединения используются в химии для изучения механизмов органических реакций, в биохимии для выяснения распределения вещества или его метаболитов в клетке или ткани, в океанологии для изучения океанских течений и др. Изотоп  $^{14}C$  – радиоактивный, поэтому его присутствие нужно детектировать радиометрически (по радиоактивности).

#### Рекомендации к оцениванию:

1.	Правильные структурные формулы соединений <b>1</b> – <b>6</b> по 1 баллу (если в структурных формулах <b>2</b> , <b>3</b> , <b>5</b> , <b>6</b> не указан изотоп $^{14}C$ – по 0.5 балла)	6 баллов
----	---	----------

2.	Подходящие реагенты и условия для последних трех реакций – по 1 баллу	3 балла
3.	Два применения меченых соединений по 0.5 балла	1 балл
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

### № 6

1. Сумма массовых долей углерода, водорода и серы меньше 100%. Можно предположить, что в состав неизвестного вещества входит кислород (12,2%).

По данным элементного анализа получим молекулярную формулу неизвестного вещества:

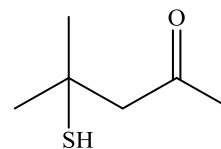
$$\frac{54,5}{12} : \frac{9,1}{1} : \frac{24,2}{32} : \frac{12,2}{16} = 4,54:9,1:0,76:0,76 = 6:12:1:1$$

Таким образом, неизвестное вещество имеет формулу  $(C_6H_{12}SO)_x$ . Вероятнее всего, что  $x=1$ , иначе вещество было бы твердым из-за высокой молекулярной массы. Наличие в веществе фрагмента  $C_6H_{12}$  указывает на то, что в него могут входить два остатка ацетона.

Реакция вещества с сулемой характерна для меркаптанов, следовательно, атом серы входит в состав группы  $-SH$ .

Иодоформная реакция (известная во времена Цейзе) позволяет предположить, что вещество содержит группировку метилкетона  $-CO-CH_3$ .

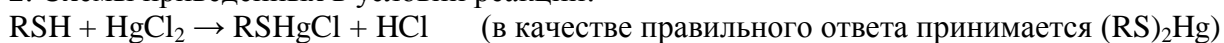
Наличие трех метильных групп позволяет предположить, что один из ацетоновых фрагментов присоединен к другому углеродом бывшей карбонильной группы, т.е. имеет место фрагмент  $(CH_3)_2C<$ . (Если бы два ацетоновых фрагмента соединялись концевыми атомами углерода, то в продукте были бы лишь 2 метильных группы).



Комбинируя фрагменты  $-SH$ ,  $-CO-CH_3$  и  $(CH_3)_2C<$ , можно установить строение неизвестного соединения (см. справа):

(В принципе, эту структуру можно было бы предложить без использования данных ЯМР. Для этого достаточно вспомнить, что при конденсации карбонильных соединений хотя бы она из молекул должна реагировать по углероду карбонильной группы. Однако, во времена Цейзе о механизмах реакций не было ничего известно, поэтому строение продукта нельзя было бы считать строго доказанным).

2. Схемы приведенных в условии реакций:



3. В продукте только 2 метильных группы являются эквивалентными, третья обладает другими свойствами.

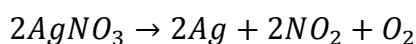
Используемая литература: D. Seyferth. *Organometallics* **2001**, 20(1), 2-6

### Рекомендации к оцениванию:

1.	Правильная брутто-формулу $(C_6H_{12}SO)$ – 1 балл	1 балл
2.	Обоснование наличия в молекуле фрагмента $-CO-CH_3$ – 1 балл Обоснование наличия в молекуле группы $-SH$ – 1 балл	2 балла
3.	Правильная структурная формула продукта реакции – 3 балла	3 балла
4.	Написание двух схем реакций по 1 баллу	2 балла
5.	Эквивалентность двух из трех метильных групп – 2 балла	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>

### № 7

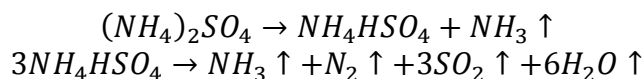
1) Нитрат серебра разлагается по уравнению



$$\begin{aligned}
m_{\text{до}} &= m(\text{AgNO}_3) \\
m_{\text{после}} &= m(\text{Ag}) \\
\nu(\text{AgNO}_3) &= \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{m_{\text{до}}}{M(\text{AgNO}_3)} = \nu(\text{Ag}) \\
m_{\text{после}} &= \nu(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgNO}_3)} \cdot m_{\text{до}} \\
\omega &= \frac{m_{\text{после}}}{m_{\text{до}}} = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{108}{170} = 64\%
\end{aligned}$$

Описанному разложению с конечным значением  $\omega = 64\%$  соответствует ТГ-кривая **Б**.

2) Сульфат аммония разлагается в две стадии:



\*Допускается запись двух реакций одним уравнением.

Найдём  $\omega$  после полного разложения:

$$\begin{aligned}
m_{\text{до}} &= (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \\
m_{\text{после}} &= 0 \\
\omega &= \frac{m_{\text{после}}}{m_{\text{до}}} = \frac{0}{m_{\text{до}}} = 0\%
\end{aligned}$$

Описанному разложению с конечным значением  $\omega = 0\%$  соответствует ТГ-кривая **А**.

3) Гидрокарбонат калия по уравнению

$$\begin{aligned}
2\text{KHCO}_3 &\rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow \\
m_{\text{до}} &= m(\text{KHCO}_3) \\
m_{\text{после}} &= m(\text{K}_2\text{CO}_3) \\
\nu(\text{KHCO}_3) &= \frac{m(\text{KHCO}_3)}{M(\text{KHCO}_3)} = \frac{m_{\text{до}}}{M(\text{KHCO}_3)} = 2\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) \\
m_{\text{после}} &= \nu(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{K}_2\text{CO}_3)}{2 \cdot M(\text{KHCO}_3)} \cdot m_{\text{до}} \\
\omega &= \frac{m_{\text{после}}}{m_{\text{до}}} = \frac{M(\text{K}_2\text{CO}_3)}{2 \cdot M(\text{KHCO}_3)} = \frac{138}{2 \cdot 100} = 69\%
\end{aligned}$$

Описанному разложению с конечным значением  $\omega = 69\%$  соответствует ТГ-кривая **Г**.

4) Малахит разлагается по уравнению

$$\begin{aligned}
\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 &\rightarrow 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow \\
m_{\text{до}} &= m(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2) \\
m_{\text{после}} &= m(\text{CuO}) \\
\nu(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2) &= \frac{m(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)}{M(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)} = \frac{m_{\text{до}}}{M(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{2} \nu(\text{CuO}) \\
m_{\text{после}} &= \nu(\text{CuO}) \cdot M(\text{CuO}) = \frac{M(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)}{2 \cdot M(\text{CuO})} \cdot m_{\text{до}} \\
\omega &= \frac{m_{\text{после}}}{m_{\text{до}}} = \frac{2 \cdot M(\text{CuO})}{M(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)} = \frac{2 \cdot 80}{222} = 72\%
\end{aligned}$$

Описанному разложению с конечным значением  $\omega = 72\%$  соответствует ТГ-кривая **В**.

В итоге получаем следующие соответствия:

ТГ-кривая	Вещество
<b>А</b>	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
<b>Б</b>	$\text{AgNO}_3$

<b>В</b>	$CuCO_3 * Cu(OH)_2$
<b>Г</b>	$KHCO_3$

**Рекомендации к оцениванию:**

<b>1.</b>	Правильно установлено соответствие между ТГ-кривыми и веществами по 1,5 балла (без расчёта – по 0.5 балла за соотнесение)	6 баллов
<b>2.</b>	Уравнения реакций по 1 баллу	4 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>