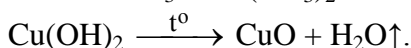
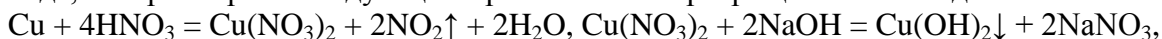
**Задание 1. (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).**

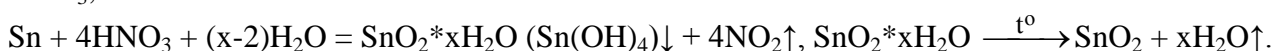
1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид:



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

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

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок. Единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с  $\text{HNO}_3$ , - олово:



Проверим свою догадку.

Количество олова равняется количеству оксида олова(IV):

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

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

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

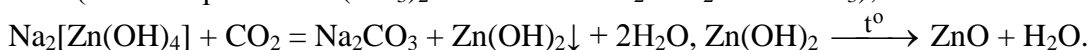
$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{В}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г}.$$

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

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

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

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



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

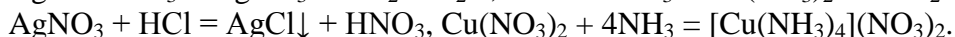
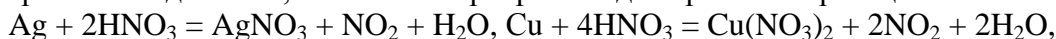
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

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

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

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

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



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

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

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

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

4. Самая известная жидкость - "царская водка". Уравнение реакции растворения золота:  
 $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$  (можно зачесть  $\text{NO}_2$ ).

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

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

### Система оценивания:

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

1,5 б + 9 б = 10,5 б;

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

0,5 б + 0,5 б = 1 б;

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

1 б + 3 б + 1 б = 5 б;

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

0,5 б + 1 б + 0,5 б = 2 б;

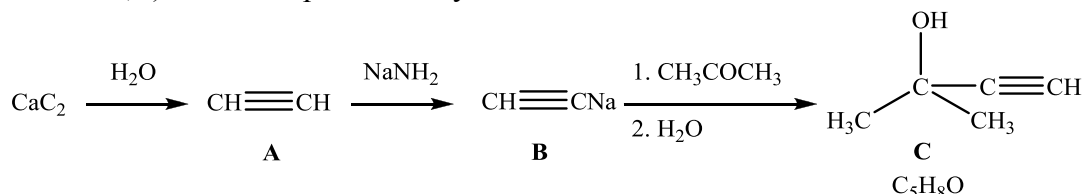
5. Девиз 1 б, точное число 1,5 б (22-26 1 б, 19-29 0,5 б, другое число 0 б)

1 б + 1,5 б = 2,5 б;

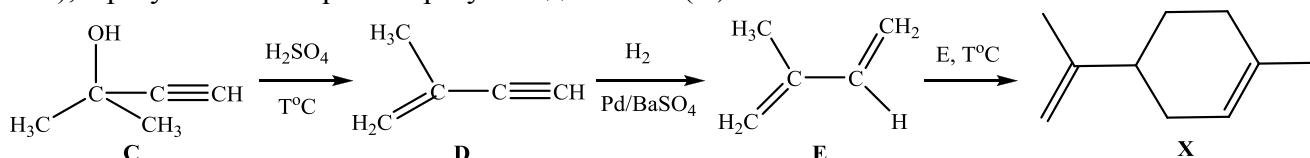
**Итого 21 б.**

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

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

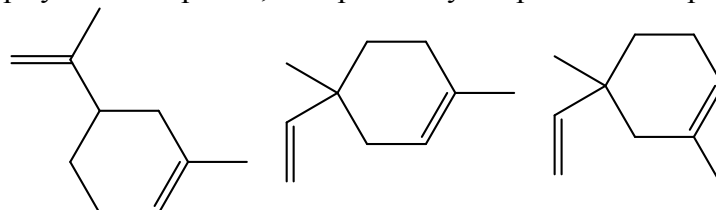


Нагревание спирта (С) с серной кислотой приводит к дегидратации с образованием соединения 2-метилбутен-1-ин-3 (D). Восстановление водородом вещества (D) на отравленном катализаторе приводит к гидрированию лишь тройной связи, при этом образуется изопрен (E). Термическая димеризация изопрена (E) представляет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

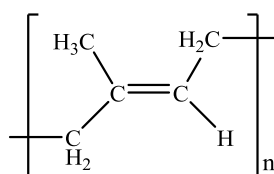


2. Изопрен относится к классу диенов, поскольку содержит 2 кратные связи. Диены в свою очередь подразделяют на следующие типы: кумулированные, сопряженные и изолированные.

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



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



**Система оценивания:**

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

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

1. Хлорос (χλωρός) – зеленый, иодэс (ιώδης) – фиолетовый, похожий на фиалку (по одной, но очень распространенной версии, «подобный ржавчине»), бромос (βρῶμος) – зловонный, фторос (φθόρος) – разрушение. Для фтора в некоторых языках применяются производные от названия fluo-um – текучий.

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

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

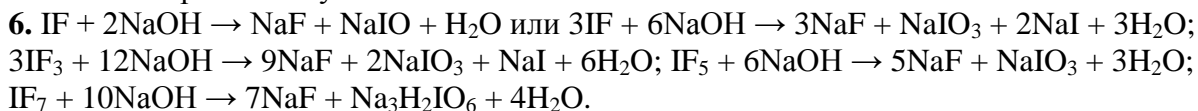
4. Вычислим массы, а затем количество брома и иода:

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

Для газообразных хлора и фтора - количество одинаково:

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

5. Фтор может образовывать соединения с другими элементами только в степени окисления  $-1$ . В соответствии с электронной конфигурацией у иода четыре нечетных положительных степени окисления. То есть возможны 4 соединения:  $\text{IF}$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{IF}_7$ . Пространственное строение и геометрия молекул:



**Система оценивания:**

1. Перевод названий элементов $4 \cdot 0,5 \text{ б}$	2 б;
2. Уравнения реакций $1 \text{ б} \cdot 2$ , расчет $1 \text{ б}$	$2 \text{ б} + 1 \text{ б} = 3 \text{ б}$ ;
3. Правильное соотнесение вещества и номера $0,5 \text{ б} \cdot 4$	2 б;
4. Расчет масс хлора и фтора $0,5 \text{ б} \cdot 2$ , количества брома и иода $0,5 \text{ б} \cdot 2$	$1 \text{ б} + 1 \text{ б} = 2 \text{ б}$ ;
5. Формулы соединений $0,5 \text{ б} \cdot 4$ , строение $0,5 \text{ б} \cdot 4$ , геометрия $0,5 \text{ б} \cdot 4$	$2 \text{ б} + 2 \text{ б} + 2 \text{ б} = 6 \text{ б}$ ;
6. Уравнения реакций $1 \text{ б} \cdot 4$	4 б;
<b>Итого</b>	<b>19 б.</b>

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

1. Электронные конфигурации:

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

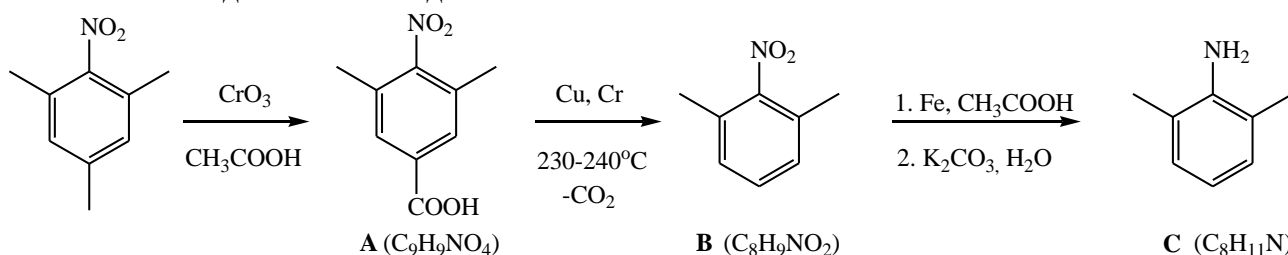
Тот же результат получится, если решать задачу графически. Из диаграммы видно, что сумма значений энергий для процессов **VI** и **VII** равна сумме значений энергий для процессов **I-V**, взятых по модулю:  $|E_I| + |E_{II}| + |E_{III}| + |E_{IV}| + |E_V| = 2 \cdot |E_{VI}| + |E_{VII}|$ , тогда  $|E_{VII}|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

**Система оценивания:**

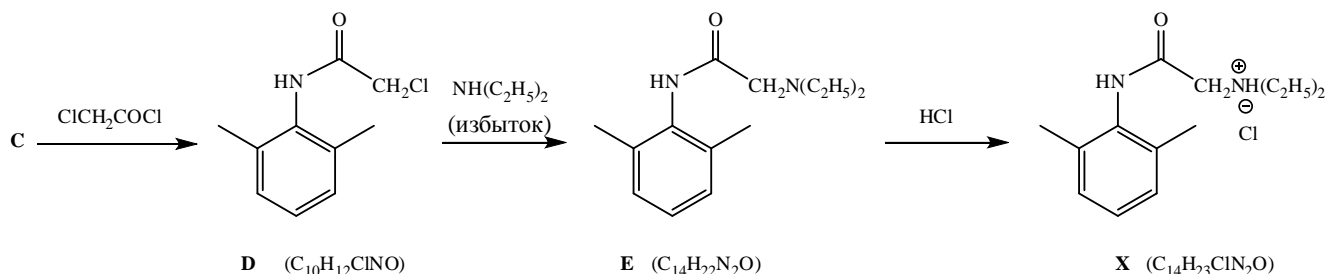
- |  |  |
|--|--|
| 1. Электронные конфигурации частиц $4 \cdot 0,5$ б   | 2 б;   |
| 2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность $\text{CaF}_2$ 2 б  | $2 \text{ б} + 2 \text{ б} = 4 \text{ б};$                   |
| 3. Название минерала 0,5 б, две области применения $2 \cdot 0,5$ б   | $0,5 \text{ б} + 1 \text{ б} = 1,5 \text{ б};$               |
| 4. Термохимическое уравнение 2,5 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчёт теплового эффекта 0,5 б, запись его в уравнение 0,5 б)                   |  |
| Расчет теплоты образования $\text{CaF}_2$ 1,5 б  | $2,5 \text{ б} + 1,5 \text{ б} = 4 \text{ б};$               |
| 5. Формулировка закона, не искажающая смысл 2 б (по 1 б за 1-ю и 2-ю половину)   | 2 б;   |
| 6. Названия значений энергий для процессов <b>II-V</b> $0,5 \text{ б} \cdot 4$   | 2 б;   |
| 7. Состояние <b>Ж</b> 0,5 б, уравнения процессов <b>VI</b> и <b>VII</b> $0,5 \text{ б} \cdot 2$ , названия значений энергий для процессов <b>VI</b> и <b>VII</b> $0,5 \text{ б} \cdot 2$ | $0,5 \text{ б} + 1 \text{ б} + 1 \text{ б} = 2,5 \text{ б};$ |
| 8. Расчёт энергии кристаллической решётки 2 б (если не учтена «двойка», то 1,5 б)  | 2 б;   |
|  | <b>Итого 20 баллов</b>                                       |

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

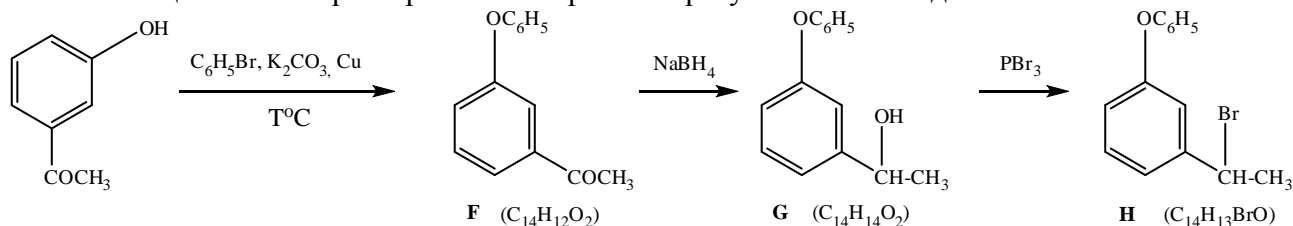
1. Соединение **А** получается окислением 2,4,6-триметилнитробензола хромовым ангидридом, при этом молекулярная формула продукта указывает на то, что окислению подвергается только одна метильная группа. Дополнительно известно, что в соединении **А** все ароматические протоны эквивалентны, следовательно,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



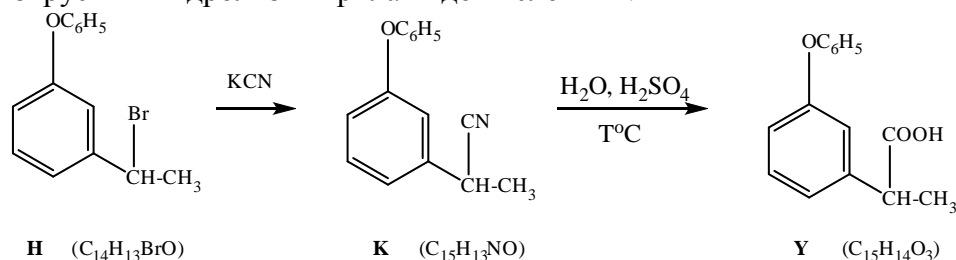
Следующая стадия представляет собой пример реакции нуклеофильного замещения. В связи с тем, что карбонильный атом углерода в хлорангидриде хлоруксусной кислоты имеет больший положительный заряд, реакция идет преимущественно с образованием амида **Д**. При действии на него избытка диэтиламина (избыток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



Для синтеза фенпрофена используется 3-ацетилфенол. Сравнив его молекулярную формулу и молекулярную формулу продукта реакции на первой стадии можно отметить, что при этом произошло удаление  $\text{HBr}$  и добавился фрагмент " $\text{C}_6\text{H}_5$ ". Вероятно, образовался простой эфир **F**. На следующей стадии борогидрид натрия восстанавливает карбонильную группу до спиртовой с образованием вещества **G**. Взаимодействие спиртов с трибромидом фосфора относится к реакциям нуклеофильного замещения. Так при обработке спирта **G** образуется галогенид **H**.



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



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

**Система оценивания (11 класс):**

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