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

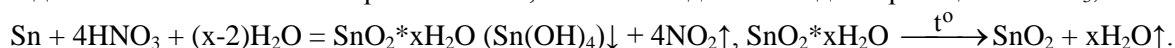
1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,



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

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

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок. Единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 , - олово:



Проверим свою догадку.

Количество олова равняется количеству оксида олова(IV):

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

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

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 SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокаливании 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.

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

Составляем уравнение: $0,1247 / \text{Mr}(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot \text{Mr}(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606 \text{Mr}(\text{B})$, откуда $\text{Mr}(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $\text{Mr}(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4 \text{ г/моль}$, металл **Б** - 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 N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$); $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^0} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$.

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

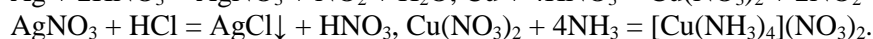
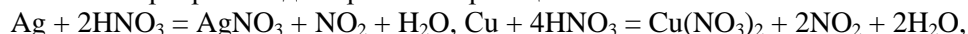
$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

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

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

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

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:



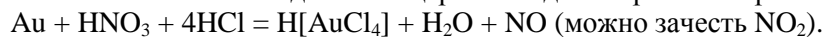
Отсюда можем рассчитать массу серебра в сплаве: $m(\text{Ag}) = m(\text{AgCl}) \cdot \text{Mr}(\text{Ag}) / \text{Mr}(\text{AgCl})$.

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

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

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

4. Самая известная жидкость - "царская водка". Уравнение реакции растворения золота:



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.

4. Пространственные формулы энантимеров X

(с указанием соответствия R- и S-изомера)

1 б. × 2 = 2 балла

5. Структурные формулы двух возможных димеров E

1 б. × 2 = 2 балла

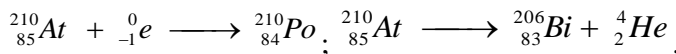
6. Структурный фрагмент полимера (изопренового каучука)

1 балл

Итого 16 баллов**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 – текущий.

2. Этот «родственник» – астат. Все его изотопы неустойчивы. Уравнения реакций:



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 г/см³), 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.

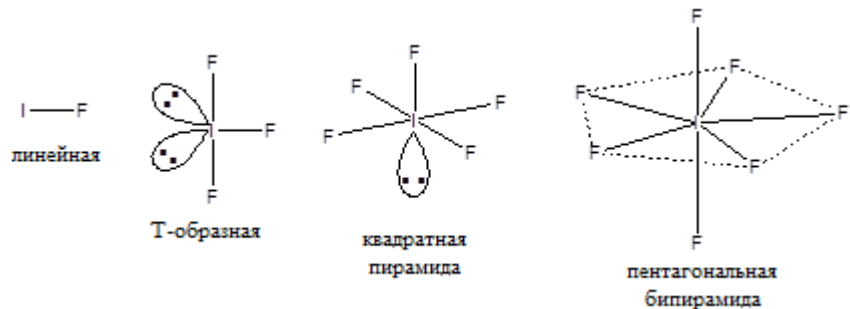
4. Вычислим массы, а затем количество брома и иода:

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

Для газообразных хлора и фтора - количество одинаково:

$\nu = 5 \cdot 10^{-3}/22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4}$ моль. $m(\text{Cl}_2) = \nu \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016$ г, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085$ 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: IF, IF₃, IF₅ и IF₇. Пространственное строение и геометрия молекул:



6. $\text{IF} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{NaIO} +$

H_2O или $3\text{IF} + 6\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 2\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$;

$3\text{IF}_3 + 12\text{NaOH} \rightarrow 9\text{NaF} + 2\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{IF}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow 5\text{NaF} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

$\text{IF}_7 + 10\text{NaOH} \rightarrow 7\text{NaF} + \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

1. Перевод названий элементов 4 * 0,5 б

2 б;

2. Уравнения реакций 1 б * 2, расчет 1 б

2 б + 1 б = 3 б;

3. Правильное соотношение вещества и номера 0,5 б * 4

2 б;

4. Расчет масс хлора и фтора 0,5 б * 2, количества брома и иода 0,5 б * 2

1 б + 1 б = 2 б;

5. Формулы соединений 0,5 б * 4, строение 0,5 б * 4, геометрия 0,5 б * 4

2 б + 2 б + 2 б = 6 б;

6. Уравнения реакций 1 б * 4

4 б;

Итого 19 баллов**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 $m = 4 \cdot M(\text{CaF}_2) / N_A$. 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 $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$, тогда $n(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ г}/100 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$. Следовательно, при растворении 1 моль CaCO_3 выделится $1,56/0,01 = 156 \text{ кДж}$ теплоты. Термохимическое уравнение реакции:



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

$$Q_r = Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) - 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}).$$

Тогда теплота образования $Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) = Q_r - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) + 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}) = 156 - 393 - 286 + 1207 + 2 \cdot 303 = 1290 \text{ кДж/моль}$.

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 решётка CaF_2 состоит из ионов, то *энергией кристаллической решётки* для этого соединения называется значение энергии для процесса образования CaF_2 (кр) из ионов: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$ (кр) (процесс VII). Именно состояния $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ не хватает на нашей диаграмме (состояние Ж). Для перехода в это состояние из состояния Е ($\text{Ca}^{2+} + 2e + 2\text{F}$ (г)) необходимо присоединить по одному электрону к каждому атому фтора: F (г) + $e \rightarrow \text{F}^-$ (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: $E_{\text{VII}} = -2 \cdot E_{\text{VI}}$ (против стрелки) $-E_{\text{V}} - E_{\text{IV}} - E_{\text{III}} - E_{\text{II}} + E_{\text{I}} = -2 \cdot 337 + 159 + 1145 + 589 + 161 + 1290 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

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: $|E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| = 2 \cdot |E_{\text{VI}}| + |E_{\text{VII}}|$, тогда $|E_{\text{VII}}| = |E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| - 2 \cdot |E_{\text{VI}}| = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 - 2 \cdot 337 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

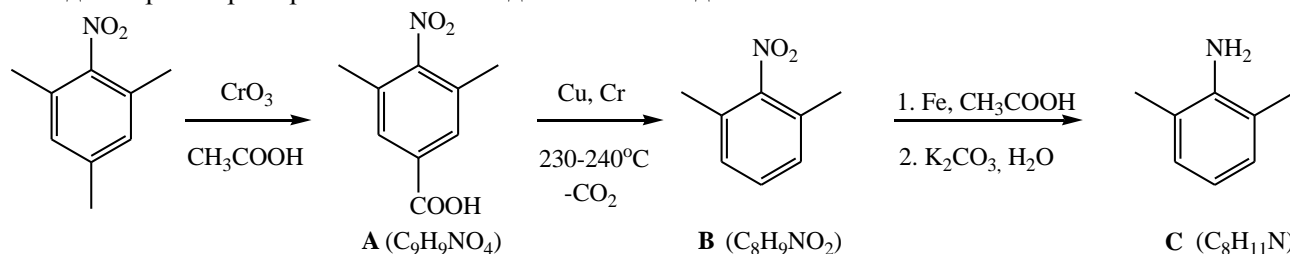
1. Электронные конфигурации частиц $4 \cdot 0,5 \text{ б}$

2 б;

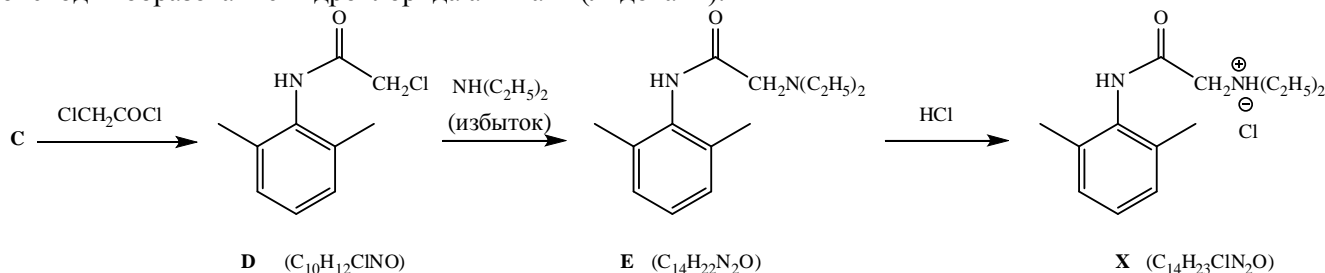
2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность CaF_2 2 б 2 б + 2 б = 4 б;
 3. Название минерала 0,5 б, две области применения 2 * 0,5 б 0,5 б + 1 б = 1,5 б;
 4. Термохимическое уравнение 2,5 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчёт теплового эффекта 0,5 б, запись его в уравнение 0,5 б)
 Расчет теплоты образования CaF_2 1,5 б 2,5 б + 1,5 б = 4 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 II–V 0,5 б * 4 2 б;
 7. Состояние Ж 0,5 б, уравнения процессов VI и VII 0,5 б * 2, названия значений энергий для процессов VI и VII 0,5 б * 2 0,5 б + 1 б + 1 б = 2,5 б;
 8. Расчёт энергии кристаллической решётки 2 б (если не учтена «двойка», то 1,5 б) 2 б;
Итого 20 баллов

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

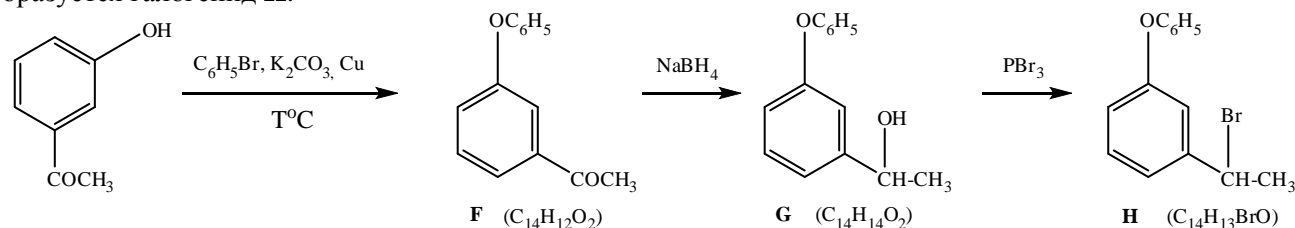
1. Соединение **A** получается окислением 2,4,6-триметилнитробензола хромовым ангидридом, при этом молекулярная формула продукта указывает на то, что окислению подвергается только одна метильная группа. Дополнительно известно, что в соединении **A** все ароматические протоны эквивалентны, следовательно, веществом **A** 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 **A** образуется 2,6-диметилнитробензол **B**. При растворении железа в уксусной кислоте образуется водород, который в момент выделения является очень сильным гидрирующим агентом. Восстановление нитрогруппы вещества **B** приводит к соли амина **C**. После прибавления к реакционной смеси водного раствора карбоната калия выделяется свободный амин **C**.



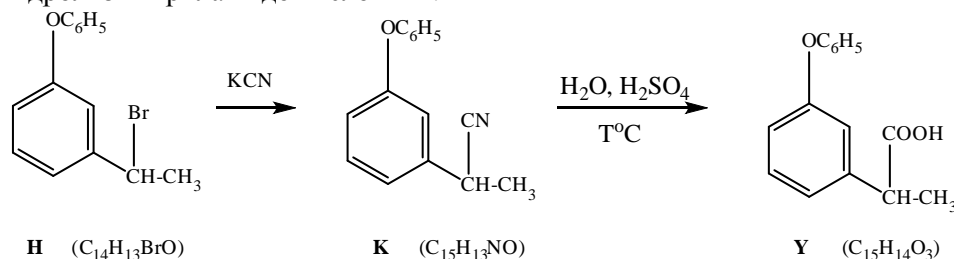
Следующая стадия представляет собой пример реакции нуклеофильного замещения. В связи с тем, что карбонильный атом углерода в хлорангидриде хлоруксусной кислоты имеет больший положительный заряд, реакция идет преимущественно с образованием амида **D**. При действии на него избытка диэтиламина (избыток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



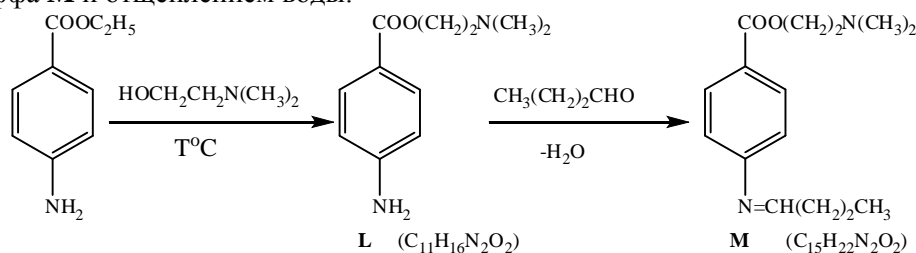
Для синтеза фенпрофена используется 3-ацетилфенол. Сравнив его молекулярную формулу и молекулярную формулу продукта реакции на первой стадии можно отметить, что при этом произошло удаление HBr , и добавился фрагмент " C_6H_5 ". Вероятно, образовался простой эфир **F**. На следующей стадии борогидрид 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**.



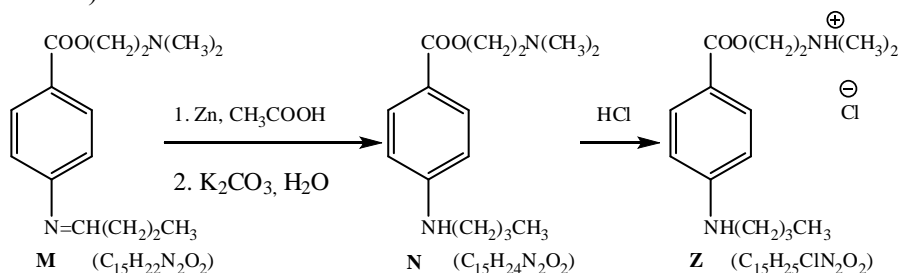
Следующая стадия также является реакцией нуклеофильного замещения, цианид-анион замещает атом брома вещества **H** с образованием нитрила **K**. На заключительной стадии происходит кислотнокатализируемый гидролиз нитрила **K** до кислоты **Y**.



Исходным соединением для синтеза дикаина служит этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты, при взаимодействии которого с *N,N*-диметиламиноэтанолом происходит реакция перегэтерификации, с образованием эфира **L**. Взаимодействие **L** с альдегидом может идти только по ароматической аминогруппе с образованием основания Шиффа **M** и отщеплением воды.



Сравнение молекулярных формул **M** и **N** приводит к выводу, что происходит восстановление кратной C=N связи. Таким образом, при восстановлении иминовой связи азометина **M** образуется амин **N**. На следующей стадии при взаимодействии **N** с хлороводородом образуется дикаин **Z**. Следует отметить, что хлороводород реагирует по алифатическому, а не ароматическому амину (ароматические амины менее основны, чем их алифатические аналоги).



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

3. Органические амины **E** и **N** мало растворимы в воде, в отличие от их солей. Поэтому для приготовления водных растворов лидокаина и дикаина используют соли аминов **E** и **N** (в данном случае, так называемые гидрохлориды).

Система оценивания (11 класс):

1. Структурные формулы веществ **A-N**, **X**, **Y**, **Z** 1,5 б. × 15 = 22,5 балла
2. Выбор фенопрофена 1 б, если указаны 2 вещества, то 0,5 б, если все 3, то 0 б 1 балл
3. Объяснение использования гидрохлоридов 0,5 балла
- Всего 24 балла