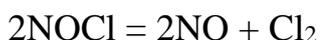


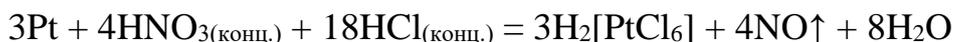
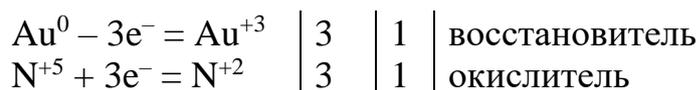
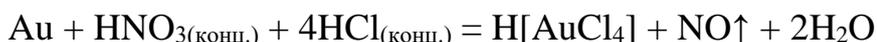
## 10 класс

### Задача 1. «Царская водка» и подобные системы

1. «Царская водка» – это смесь концентрированных соляной и азотной кислот (с обычным соотношением 3:1). Смесь нельзя долго хранить (поэтому ее обычно готовят и сразу используют), т.к. происходит процесс разложения с образованием газообразных продуктов (которые постепенно улетучиваются), например, можно привести следующие уравнения:

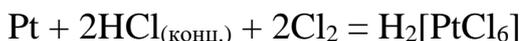
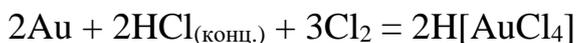


2. Уравнения растворения золота и платины в «царской водке» с коэффициентами:

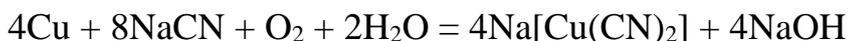


Серебро практически не растворяется в царской водке, т.к. при таком процессе происходит образование хлорида серебра (хлоридные комплексы серебра неустойчивы), который малорастворим и остается на поверхности металла, тем самым препятствуя дальнейшему растворению.

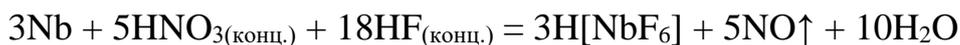
3. Уравнения растворения золота и платины в упомянутом аналоге «царской водки» с коэффициентами:

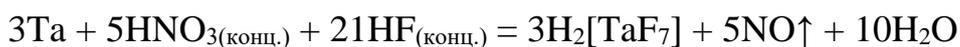
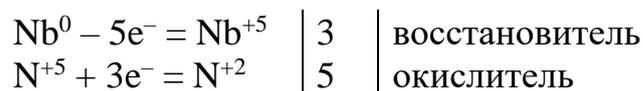


4. Уравнения растворения меди в растворе цианида натрия, а также в концентрированном аммиаке в присутствии кислорода:



5. Более легкий аналог соляной кислоты – плавиковая кислота. Уравнения растворения ниобия и тантала с коэффициентами:





6. Упомянутое широко распространенное вещество – хлорид натрия, NaCl. Уравнение упомянутой реакции:



### Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **3 балла** (**1 балл** за состав «царской водки», **2 балла** за объяснение, подтвержденное уравнениями реакций (не менее двух); если нет уравнений, но правильное объяснение – то **1 балл**).

2. Ответ на второй вопрос – **7 баллов** (по **2,5 балла** за 2 уравнения реакций с правильными коэффициентами и приведенным балансом; если нет баланса, но коэффициенты верны – **1,5 балла** за уравнение, если нет коэффициентов или они неверны, но правильные продукты реакции, то по **1 баллу** за уравнение; если в качестве продукта вместо NO приведен NO<sub>2</sub>, то оценивается в половину возможных баллов; **2 балла** за объяснение, касающееся серебра).

3. Уравнения двух реакций – **3 балла** (по **1,5 балла** за уравнение с правильными коэффициентами).

4. Уравнения двух реакций – **3 балла** (по **1,5 балла** за уравнение с правильными коэффициентами).

5. Ответ на пятый вопрос – **6 баллов** (по **3 балла** за 2 уравнения реакций с правильными коэффициентами и приведенным балансом; если нет баланса, но коэффициенты верны – **1,5 балла** за уравнение, если нет коэффициентов или они неверны, но правильные продукты реакции, то по **1 баллу** за уравнение; если в качестве продукта вместо NO приведен NO<sub>2</sub>, то оценивается в половину возможных баллов; если нет уравнений, но есть догадка, что легкий аналог – это плавиковая кислота, то участник получает **1 балл**).

6. Ответ на шестой вопрос – **3 балла** (**1,5 балла** за хлорид натрия и **1,5 балла** за уравнение реакции с правильными коэффициентами).

**ИТОГО: 25 баллов.**

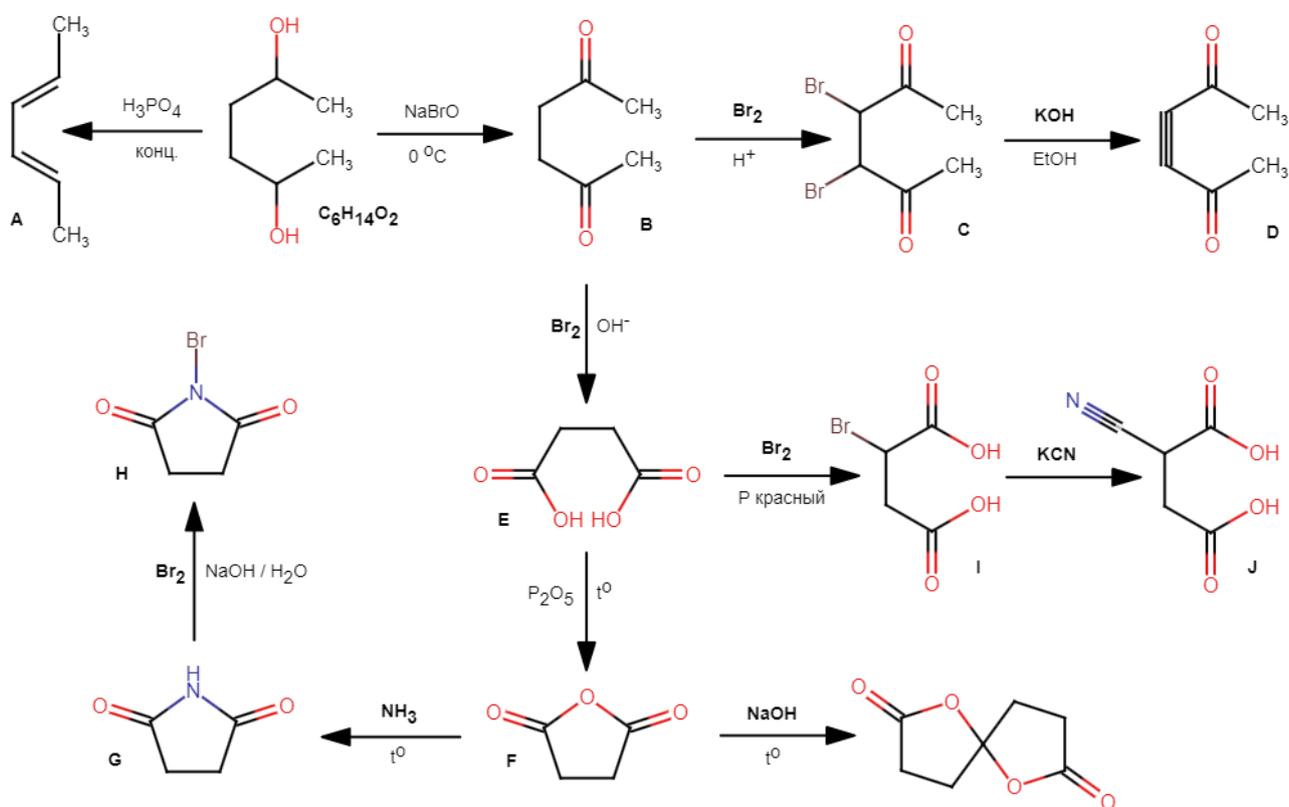
## Задача 2. Цепочка органическая и не только

1. По подсказкам к задаче можно сделать предположение, о том, что элементом **X** является бром. В дальнейшем при решении и написании уравнений также будет видно, что **X** – это представитель галогенов.

Целесообразно начать решение с брутто-формулы в начале цепочки. Соединение  $C_6H_{14}O_2$  может быть простым эфиром или спиртом, причем алифатическим. Реакции, в которые вовлекается это вещество, дают понять, что неизвестное вещество – это двухатомный спирт.

На данном этапе можно начать делать предположения о взаимном расположении гидроксигрупп и строении углеродного скелета на основании подсказок (вещество **A** – сопряженный диен, так как вступает в реакцию Дильса-Альдера). Однако, можно начать решать задачу с конца: с известной структурной формулы. Подспорьем в решении является то, что в конце появляется симметричная структура и, если написать реакцию декарбоксилирования, то сразу становится ясно, что вещество **F** – ангидрид янтарной кислоты.

Расшифрованная цепочка превращений:



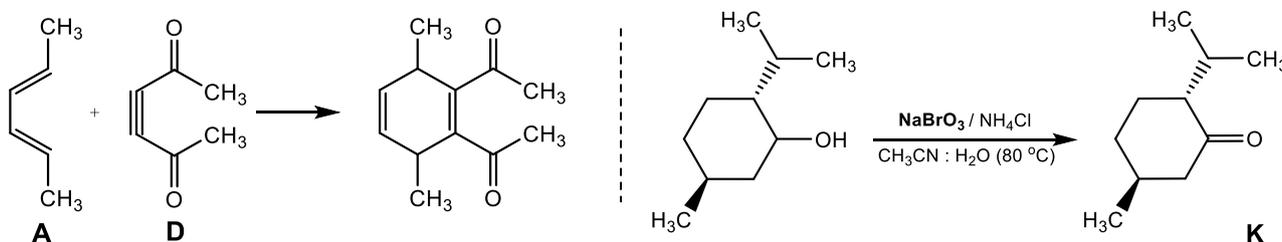
Реакция	Комментарии
$C_6H_{14}O_2 \rightarrow A$	В результате дегидратации образуется наиболее термодинамически устойчивый сопряженный диен, который способен вступать в реакцию Дильса-Альдера. В данном случае конфигурацию заместителей при двойной связи можно не учитывать
$C_6H_{14}O_2 \rightarrow B$	Гипобромиты, как и гипохлориты, могут использоваться для селективного окисления вторичных спиртов до кетонов.

<b>B → C</b>	Бром в кислой среде не является окислителем, поэтому протекает реакция по енольной форме. Количество вступающих в реакцию молекул брома и структуру соединения <b>C</b> можно установить, если воспользоваться подсказкой: молекула содержит два асимметрических атома углерода, но не является оптически активной – можно провести плоскость симметрии (мезо-форма)
<b>C → D</b>	Классическая реакция элиминирования протекает с образованием тройной связи (вещество <b>D</b> не содержит бром). Алкин с электроноакцепторными заместителями будет являться хорошим диенофилом в реакции Дильса-Альдера и может реагировать с <b>A</b> без дополнительных условий
<b>B → E</b>	Это галоформная реакция, которая также протекает по енольной форме карбонильных соединений. Бром в щелочной среде проявляет окислительные свойства; в результате реакции образуются бромформ и янтарная кислота
<b>E → F</b>	Пентаокись фосфора – сильный водоотнимающий агент. Может происходить два варианта дегидратации: внутримолекулярная и межмолекулярная, однако если мы посмотрим на структуру из следующей реакции, то будет ясно что здесь протекает внутримолекулярный процесс
<b>F → G</b>	При обработке ангидрида янтарной кислоты в токе аммиака происходит образование сукцинимида с отщеплением молекулы воды
<b>G → H</b>	Классический метод получения N-бромсукцинимида – реактива, часто используемого в органическом синтезе
<b>E → I</b>	Реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского, в которой получают α-галоген производные карбоновых кислот. Допустимо написание симметричного продукта замещения (при участии двух эквивалентов брома)
<b>I → J</b>	Реакция нуклеофильного замещения галогена на нитрильную группу

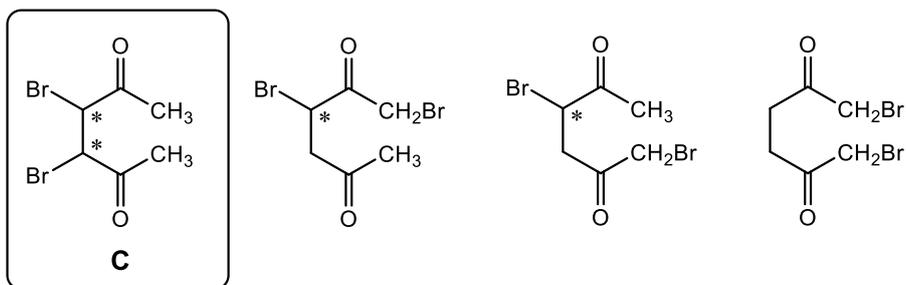
Уравнения реакций с неорганическими веществами (соединения **P<sub>4</sub>** и **P<sub>5</sub>** взаимозаменяемы):

- $\text{Br}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} (\text{L}) + \text{AgBr} (\text{P}_1) + \text{HNO}_3 (\text{P}_2)$
- $\text{Br}_2 + \text{HBrO} (\text{L}) + 2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_2 (\text{M}) + 2 \text{AgBr} (\text{P}_1) + 2 \text{HNO}_3 (\text{P}_2)$
- $\text{NaBr} + \text{NaClO} \rightarrow \text{NaBrO}_3 (\text{N}) + \text{NaCl} (\text{P}_3)$
- $\text{NaBrO}_3 (\text{N}) + \text{F}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO}_4 (\text{O}) + 2 \text{NaF} (\text{P}_4) + \text{H}_2\text{O} (\text{P}_5)$

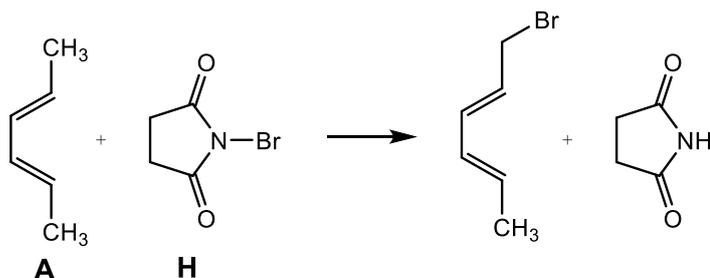
*Примечание: Поскольку в печатном сборнике была допущена опечатка, в реакциях 1) и 2) принимаются любые более-менее адекватные варианты.*



2. Структурные изомеры **C** и дополнительно описанные в условии реакции:



3. Взаимодействие между **A** и **H** приведено, на рисунке выше: здесь NBS действует как бромлирующий агент (бромирование по Циглеру):



4. Реакция образования бромпроизводного янтарной кислоты с применением красного фосфора – процесс Гелля-Фольгарда-Зелинского.

**Система оценивания:**

1. Ответ на первый вопрос – **20,5 баллов**. Определено, что элемент **X** – это бром: 1 балл. Верно определенные структуры и формулы соединений **A-O** и  $C_6H_{14}O_2$  – 1 балл за 1 формулу (12 органических соединений и 4 неорганических): 16 баллов; определение неорганических соединений  $P_1 - P_5$  по 0,5 балла каждое: 2,5 балла. Написана реакция Дильса-Альдера (**A + D**): 1 балл.

2. Ответ на второй вопрос – **2 балла**. Верно определенные структурные изомеры **C** (3 структуры, кроме молекулы **C**): по 0,5 балла за структуру и 0,5 за отмеченные хиральные атомы в любой структуре. Баллы за неуказанные хиральные атомы в молекуле **C** не снимаются.

3. Ответ на третий вопрос – **1,5 балла**. За верно написанную реакцию бромирования по Циглеру **A + H**).

4. Указано, что реакция **E** → **I** – это реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского – **1 балл**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 3. Непростая кристаллохимия

1. Для подсчета числа атомов на одну ячейку следует учесть, что если атом лежит внутри ячейки (обозначим его как **O**), то он принадлежит ячейке полно-

стью, если находится на грани (Г), то только наполовину (т.к. поровну принадлежит двум соседним ячейкам), если на ребре (Р), то на четверть, если на вершине (В), то на одну восьмую. С учетом этого для представленных в условии задачи ячеек получается:

$$\text{Тип I: } n(\mathbf{X}) = 1(\text{O}) = 1; n(\mathbf{Y}) = 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 1$$

$$\text{Тип II: } n(\mathbf{X}) = 4(\text{O}) = 4; n(\mathbf{Y}) = 1/2 \cdot 6(\Gamma) + 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 4$$

$$\text{Тип III: } n(\mathbf{X}) = 1/2 \cdot 6(\Gamma) + 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 4; n(\mathbf{Y}) = 8(\text{O}) = 8$$

2. Образование осадков с нитратом серебра и их цвета наводят на мысль, что вещества  $\mathbf{A}_1$ - $\mathbf{A}_3$  – это хлорид, бромид и йодид соответственно, причем металл одновалентен исходя из соотношения атомов  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$  в решетке типа I. Для определения металла следует воспользоваться массовой долей в  $\mathbf{A}_1$ . Однако по условию задачи не известно, к какому элементу она относится, поэтому расчет делается для двух случаев:

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cl})}{\omega} - M(\text{Cl}) = \frac{35,45}{0,7894} - 35,45 = 9,45 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cl})}{1 - \omega} - M(\text{Cl}) = \frac{35,45}{1 - 0,7894} - 35,45 = 132,88 \text{ г/моль}$$

Для первой цифры соответствия нет (бериллий далек по массе и не подходит по валентности), а для второй получается цезий. Таким образом, вещества имеют следующий состав:



3. Оба упомянутых сплава образуют решетку типа I, а, значит, имеют стехиометрию 1:1. Металлы, которые известны с глубокой древности и встречаются в самородном виде – это элементы подгруппы меди: медь, серебро и золото. Для определения атомной массы общего элемента, а также определения, какие из трех металлов упомянуты в задаче, нужно выполнить расчеты:

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cu})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Cu}) = \frac{63,55}{1 - 0,5071} - 63,55 = 65,38 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Ag})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Ag}) = \frac{107,87}{1 - 0,5071} - 107,87 = 110,98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Ag})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Ag}) = \frac{107,87}{1 - 0,2492} - 107,87 = 35,80 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Au})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Au}) = \frac{196,97}{1 - 0,2492} - 196,97 = 65,38 \text{ г/моль}$$

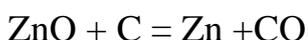
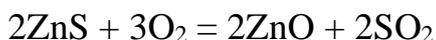
Из представленных расчетов видно, что атомный вес общего элемента совпадает только в паре медь/золото, причем он соответствует цинку. Отсюда сплавы имеют следующий состав:



4. Исходя из решетки, вещество  $A_6$  должно иметь стехиометрию 1:1. Простое вещество  $A_8$ , которое широко применяется в качестве покрытий, а в лабораторной практике – в виде гранул, особенно часто вместе с раствором соляной кислоты – это цинк Zn. Для установления газа  $A_7$  следует рассчитать его молярную массу, исходя из данных задачи:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{2,43 \times 8,314 \times 303}{95,6 \times 1} = 64,03 \text{ г/моль}$$

Газ получается при отжиге, значит, это оксид. Единственный подходящий под данную молярную массу для  $A_7$  вариант – это диоксид серы,  $\text{SO}_2$ . Исходя из установленных веществ и превращений, описанных в задаче, можно сделать вывод, что вещество  $A_6$  – сульфид цинка,  $\text{ZnS}$ . Уравнения упомянутых превращений:



Цинк с соляной кислотой – это система, используемая для получения водорода, причем в процессе образуется атомарный водород, который является сильным восстановителем. Поэтому (и ввиду доступности реагентов) система цинк/соляная кислота широко используется в лабораторной практике в качестве восстановителя.

5. «Экаалюминием» называли галлий. Для определения второго элемента в составе  $A_9$ , нужно определить газ  $A_{10}$ . Термическая неустойчивость и высокое содержание элемента намекают на то, что наиболее вероятен вариант с водородным соединением. Тогда в предположении, что второй элемент в газе – водород, можно рассчитать эквивалентную массу неизвестного элемента:

$$M_3 = \frac{M_3(\text{H})}{1 - \omega} - M_3(\text{H}) = \frac{1,01}{1 - 0,9612} - 1,01 = 25,02 \text{ г/моль}$$

Подходящий под условия задачи вариант получается при валентности равной трем – мышьяк, а газ  $A_{10}$  – арсин,  $\text{AsH}_3$ . Тогда соединение  $A_9$ , с учетом стехиометрии в решетке, – это арсенид галлия,  $\text{GaAs}$ .

6. Описание в условии задачи (слабая кислота, нельзя хранить в стеклянной посуде) намекает на то, что  $A_{13}$  – это фтороводород,  $\text{HF}$ . Тогда  $A_{11}$  – это фторид,

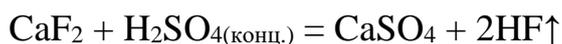
причем, с учетом стехиометрии решетки, это фторид двухвалентного металла, дающего малорастворимый сульфат. Соль, известная в виде кристаллогидрата, тоже дает намеки на определенное соединение. Сам кристаллогидрат можно установить и исходя из массовой доли кислорода. Формулу можно представить в виде  $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , тогда молярную массу металла можно выразить через число атомов кислорода:

$$M(M) = \frac{(4 + n)M(O)}{0,5576} - (4 + n)M(O) - M(S) - 2nM(H)$$

Откуда перебором  $n$  можно получить молярную массу металла:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29.47	40.17	50.86	61.56	72.25	82.94	93.64	104.33	115.03	125.72

Как видно из результатов перебора, единственный вариант, не противоречащий условию задачи, это 40 г/моль, что соответствует кальцию. Таким образом,  $A_{11} - \text{CaF}_2$ ,  $A_{12} - \text{CaSO}_4$ , упомянутый кристаллогидрат –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $A_{13} - \text{HF}$ . Упомянутое в условии задачи уравнение:



Плавииковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде, т.к. она растворяет стекло:



### Система оценивания:

1. Подсчет атомов в ячейках – **3 балла** (по **0,5 балла** за правильное число атомов **X** и **Y** для каждой из трех ячеек).

2. Определение веществ  $A_1$ – $A_3$  – **4,5 балла** (по **1 баллу** за формулу вещества, **1,5 балла** за подтверждение расчетом, если формулы не определены или определены неправильно, но сказано, что это соответствующие галогениды, то по **0,5 балла** за вещество).

3. Определение состава сплавов – **3 балла** (по **1,5 балла** за сплавы  $A_4$  и  $A_5$ , подтвержденные расчетом, если участник дошел до того, что два элемента, известные с глубокой древности и встречающиеся в самородном виде, это элементы подгруппы меди, то может получить до **1 балла**).

4. Ответ на четвертый вопрос – **5,5 баллов** (по **1,5 балла** за вещества  $A_6$ – $A_8$ , если нет подтверждения расчетом и уравнениями реакций – по **0,5 балла** за вещество; **1 балл** за применение  $A_8$  вместе с раствором соляной кислоты).

5. Формулы веществ  $A_9$  и  $A_{10}$  – **3 балла** (по **1,5 балла** за вещество; если нет подтверждения расчетом – по **0,5 балла** за вещество).

6. Ответ на шестой вопрос – **6 баллов** (по **1 баллу** за формулы веществ  $A_{11}$  и  $A_{13}$ , по **1,5 балла** за формулу вещества  $A_{12}$  и кристаллогидрата, подтвержденные расчетом и уравнением реакции; **1 балл** за объяснение про невозможность использования стеклянной посуды).

**ИТОГО: 25 баллов.**

#### Задача 4. Главное – сохранять равновесие

1. Отметим верные выражения:

а) верно.

б) неверно: равновесие в реакции, в которой изменяется число молекул в газовой фазе, согласно принципу Ле-Шателье, зависит от общего давления.

в) верно.

г) верно: действительно, из константы равновесия

$$K = \frac{p_B}{p_A^3}$$

Получим пропорциональность  $p_A$  кубическому корню из давления В:

$$p_A^3 = \frac{p_B}{K} \Rightarrow p_A = \sqrt[3]{\frac{p_B}{K}}$$

д) верно: поскольку энтальпия реакции равна разности энергий связей в реагентах и продуктах, то отрицательный знак  $\Delta_r H^\circ$  говорит о том, что в данной реакции суммарная энергия связей в продуктах выше суммарной энергии связей в реагентах.

е) неверно: во-первых, реакция не эндотермическая, а во-вторых, значение  $\Delta_r S^\circ$  не связано напрямую с значением  $\Delta_r H^\circ$ .

Итого, верные утверждения: а, в, г, д.

2. Если количества А и В равны, то и их давления равны. Тогда, поскольку общее давление 10 бар,  $p_A = p_B = 5$  бар. Можем найти константу равновесия и температуру, при которой она достигается.

$$K = \frac{p_B}{p_A^3} = \frac{5}{5^3} = 0.04$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$
$$-8.314 \cdot \ln(0.04) \cdot T = -95000 + 280 T$$

$$T = 375 \text{ К.}$$

Чтобы найти выход реакции, положим, что изначально было  $n$  моль А. Если образовалось  $x$  моль В, то оставшееся количество А равно  $n - 3x$ , причем по условию  $n - 3x = x$ , то есть  $x = 0,25n$  (\*).

При этом теоретически из  $n$  моль А могло образоваться  $n/3$  моль В, значит, выход равен:

$$\eta = \frac{0.25x}{\frac{1}{3}x} = 0.75 = 75\%$$

3. Ответим на вопросы:

а) запишем условие через энтальпию и энтропию:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ &< 0 \\ -95000 + 280T &< 0 \\ T &< 339 \text{ К.}\end{aligned}$$

б) поскольку  $\ln 1 = 0$ , условия  $K > 1$  и  $\Delta_r G^\circ < 0$  эквивалентны. Ответ тот же:  $T < 339 \text{ К.}$

в) равновесие сдвигается **вправо** с ростом температуры.

4. Исходные давления А и В соответствовали равновесию, значит:

$$K = \frac{p_B}{p_A^3} = \frac{2}{1^3} = 2.$$

Сначала давление В увеличили на  $10^{-3}$ , но вследствие смещения равновесия влево его давление несколько уменьшилось: пусть оно стало равным  $2 + 10^{-3} - x$  бар. Тогда, исходя из коэффициентов в уравнении реакции  $3A = B$ , давление А должно стать  $1 + 3x$  бар. При этом константа равновесия не изменилась:

$$\begin{aligned}K = \frac{p_B}{p_A^3} &= \frac{2 + 10^{-3} - x}{(1 + 3x)^3} = 2 \\ 2 + 10^{-3} - x &= 2 + 18x + 54x^2 + 54x^3 \\ 10^{-3} &= 19x + 54x^2 + 54x^3\end{aligned}$$

Отметим, что  $x$  – небольшая величина (менее 0,001 бар), поэтому величины  $x^2$  и  $x^3$  пренебрежимо малы по сравнению с  $x$ , а значит можно преобразовать кубическое уравнение к линейному, пренебрегая членами высших порядков:

$$\begin{aligned}10^{-3} &= 19x \\ x &= 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ бар.}\end{aligned}$$

Изменение давления А равно  $3x = 1,6 \cdot 10^{-4}$  бар.

**Система оценивания:**

1. Каждый верный выбор – **1,5 балла** (каждый неверный выбор – **минус 1 балл**, суммарно не менее 0 б. за этот пункт). Всего **6 баллов**.

2. Температура – **3 балла**. Выход реакции – **3 балла**. Всего **6 баллов**.

3. а) **2 балла**; б) **2 балла**; в) **2 балла**. Всего **6 баллов**.

4. Расчет константы равновесия – **1 балл**, составление уравнения – **3 балла**, ответ – **3 балла**. Всего **7 баллов**.

**ИТОГО: 25 баллов.**