

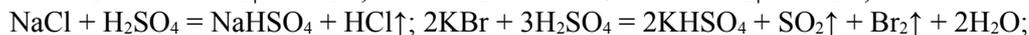
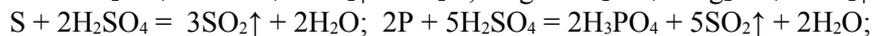
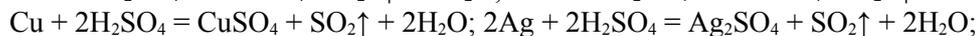
**Решения и ответы к заданиям  
Заключительного этапа Всесибирской открытой олимпиады школьников  
по химии (2008-2009 уч. год)**

**9 класс**

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

1. Описание физических и химических свойств, а также объемов производства «крови химии» не оставляет выбора – это **серная кислота (0,5 б)**, как, собственно, гласит и надпись на фотографии цистерны.

Уравнения описанных в условии задачи реакций (**9\*0,5б = 4,5 б**):



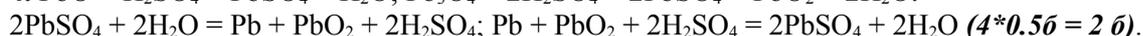
Серная кислота – настолько сильное водоотнимающее средство, что она способна не только поглощать водяные пары, но и разрушать вещества, содержащие водород с кислородом, химически связанные с другими атомами (например, углеродом) (**0,5 б**). Углерод в результате остается в виде черных хлопьев, при нагревании растворяющихся:  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (**0,5 б**).

Основной потребитель серной кислоты – туковая промышленность (производство минеральных удобрений) (**0,5 б**). **Всего за п. 1 – 6,5 б.**

2. На завод поступило  $40,0 \cdot 10^6 \cdot 1,834 = 73,36 \cdot 10^6$  г жидкости, в которой содержалось  $73,36 \cdot 10^6 \cdot 0,95 = 69,692 \cdot 10^6$  г = **69,692 т** серной кислоты (**0,5 б**). Для заправки 1 прибора ее требуется  $1,5 \cdot 10^3 \cdot 1,260 \cdot 0,35 = 0,6615 \cdot 10^3$  г. Всего завод сможет заправить  $69,692 \cdot 10^6 / 0,6615 \cdot 10^3 = 105354$  или около **105 тыс.** аккумуляторов (**1 б**). Общая масса 35 % раствора, которую можно приготовить, составляет  $69,692 / 0,35 = 199,12$  т, из которых 73,36 т – масса поступившей жидкости. Воды потребуется  $199,12 - 73,36 = 125,76$  т, или, с учетом ее плотности, 125,76 м<sup>3</sup>. Точное соотношение объемов  $125,76 / 40,0 = 3,14/1$  (**1 б**). Заметим сразу, что объем полученного раствора  $199,12 / 1,260 = 158,03$  м<sup>3</sup> заметно отличается от суммы объемов кислоты и воды ( $40,0 + 125,76 = 165,76$ ). Имейте в виду, что попытки применить несуществующий закон сохранения объемов для расчетов по разбавлению таких концентрированных растворов приведут Вас к неверным ответам!

Аппаратчик должен сначала залить в смеситель воду, а затем при перемешивании подавать кислоту (**1 б**). В случае обратного порядка вода может закипеть, и, в зависимости от герметичности аппарата, ее либо оттуда выбросит, либо резко повысится давление. Никакую воду из предложенного Вам списка брать нельзя, поскольку даже «чистая вода» содержит соли, которые могут дать нежелательные продукты, как с самой кислотой, так и при зарядке аккумулятора. На заводах используют дистиллированную либо деионизованную воду, а корректирующие электролит автолюбители порой берут воду дождевую (**1 б**). **Всего за п. 2 – 4,5 б.**

3. Возьмем 1 л 35 % раствора. Он весит 1260 г и содержит  $1260 \cdot 0,35 = 441$  г или  $441/98 = 4,5$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Т.е. ее концентрация **4,5 моль/л (0,5 б)**. В водном растворе серная кислота полностью диссоциирует по первой ступени:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ , давая по 4,5 моль/л ионов ( $\text{H}^+ \equiv \text{H}_3\text{O}^+$  – ион **оксония** или гидроксония). **Гидросульфат**-ион в крепких растворах диссоциирует не полностью:  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Константа равновесия этого процесса  $1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(4,5+x) \cdot x}{(4,5-x)}$ , где  $x = [\text{SO}_4^{2-}]$  – равновесная концентрация **сульфат**-ионов в растворе. Решив квадратное уравнение (иксом можно и пренебречь), получаем:  $x = [\text{SO}_4^{2-}] \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \ll [\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_4^-] \approx 4,5 (\pm 0,012)$  моль/л. Формулы + названия: **3\*(0,5 + 0,5) = 3 б**, концентрации **3\*0,5 = 1,5 б**. **Всего за п. 3 – 5 б.**

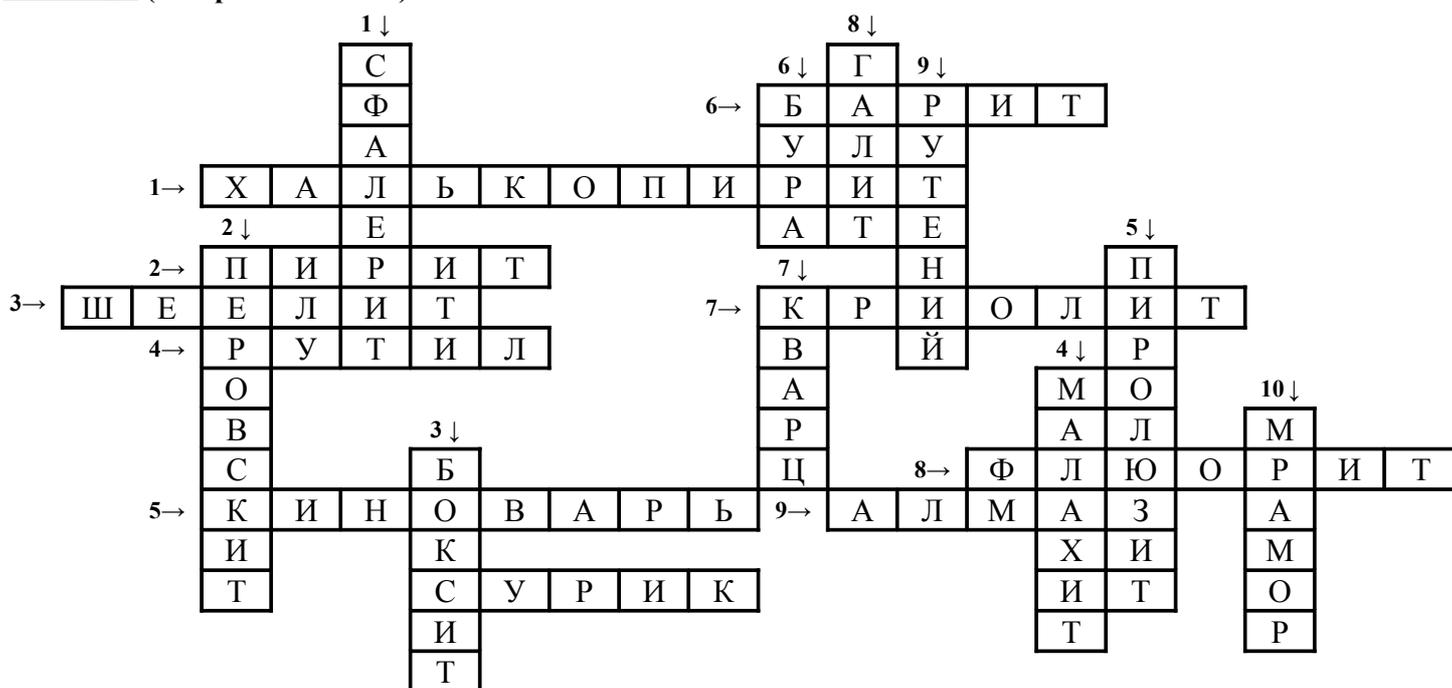


Если присмотреться к уравнению процесса разрядки, можно видеть, что уменьшение массы раствора происходит за счет превращения серной кислоты в воду, т.е. из раствора удаляется фрагмент «SO<sub>3</sub>». При допущении, что объем раствора не изменился, очень грубую оценку можно сделать просто по уменьшению массы раствора:  $1500 \cdot (1,260 - 1,140) = 180$  г в расчете на «SO<sub>3</sub>», что означает, что израсходовано  $180 \cdot 98/80 = 220,5$  г серной кислоты. Заметно более точной будет оценка, учитывающая концентрацию кислоты в конечном растворе. Масса кислоты в новом аккумуляторе  $0,6615 \cdot 10^3 = 661,5$  г (п.2), после разрядки  $0,2 \cdot 1,140 \cdot 1500 = 342$  г. Израсходовано  $661,5 - 342 = 319,5$  г. (**1 б за любую из двух приближенных оценок**).

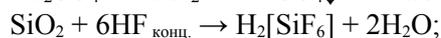
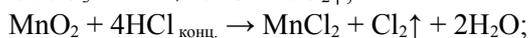
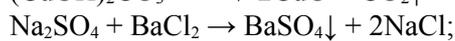
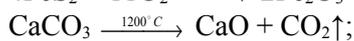
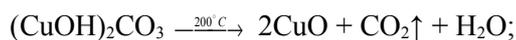
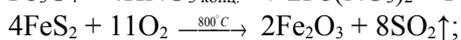
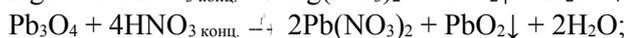
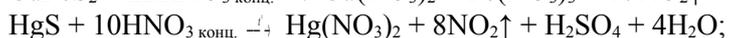
А теперь посчитаем точно. Общая масса раствора в новом аккумуляторе  $1500 \cdot 1,260 = 1890$  г. Пусть израсходовалось  $x$  моль кислоты, следовательно, получилось  $x$  моль воды. Масса кислоты в конечном растворе будет составлять  $661,5 - 98x$  г, масса всего раствора  $1890 - 98x + 18x = 1890 - 80x$ . Составим уравнение:  $(661,5 - 98x) / (1890 - 80x) = 0,2$ , откуда  $x = 3,46$  моля. Точное значение массы израсходованной серной кислоты  $3,46 \cdot 98 = 339$  г (**1 б**), что больше сделанной нами оценки. Действительно, объем электролита в разряженном аккумуляторе будет заметно меньше прежнего  $(1890 - 80 \cdot 3,46) / 1,14 = 1,42$  л. **Всего за п. 4 – 4 б.**

**Итого за задачу 20 баллов.**

**Задание 2.** (автор М.А. Ильин)



**Уравнения реакций с участием а-л:**



**Система оценивания:**

1. Название минерала в кроссворде ..... 0,5 б. × 20 = 10 б.

2. Уравнения реакций с участием соединений а-л ..... 1 б. × 10 = 10 б.

Всего ..... 20 б.

**Задание 3.** (автор М.М. Быков)

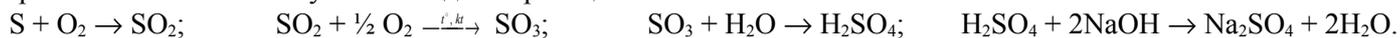
1. Простых газообразных при нормальных условиях веществ не так уж много – азот, кислород, фтор, хлор, водород и инертные газы (последние в рамках данной задачи можно не рассматривать). Желтое простое вещество **В** – скорее всего, сера. Тогда можно предположить, что **А** – кислород (дискислород), а дальнейшее окисление образующегося вначале  $\text{SO}_2$  кислородом происходит по довольно известной реакции (одна из ключевых стадий в производстве серной кислоты) с использованием катализатора (kt). Тогда **С** –  $\text{SO}_2$  – оксид серы (IV), **Д** –  $\text{SO}_3$  – оксид серы (VI), **Е** –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота, **Х** –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – сульфат натрия.

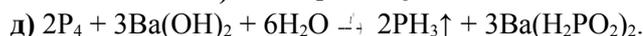
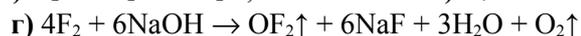
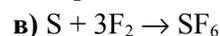
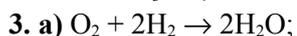
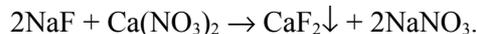
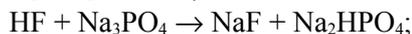
Определим вещество **У** – натриевая соль некоей кислородсодержащей кислоты **Н**. Простое твердое вещество **Г** – неметалл желтовато-белого цвета – очень похоже на описание белого фосфора. Тогда **Г** –  $\text{P}_4$  (белый фосфор), **З** –  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , оксид фосфора (V)), **И** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфорная кислота), **У** –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (ортофосфат натрия).

Вещество **К**, судя по реакции взаимодействия со щелочью также обладает кислотными свойствами. **К**, вероятно, не содержит кислород, но содержит водород – очень легкий газ **Ж**. Вещество **И** может быть хлором или фтором, тогда **К** – соответствующий галогеноводород, а **З** – галогенид натрия. Обратим внимание, что при взаимодействии растворов галогенида натрия **З** и нитрата кальция выпадает белый осадок – это однозначно позволяет установить, что речь идет о соединениях фтора. Итак, **Ж** –  $\text{H}_2$  – водород, **И** –  $\text{F}_2$  – фтор, **К** –  $\text{HF}$  – фтороводород, **З** –  $\text{NaF}$  – фторид натрия.

Теперь, когда определены соль **У** (соль многоосновной кислоты, ортофосфат натрия), соединение **К** (фтороводород или плавиковая кислота) и **З** – фторид натрия, логично предположить, что **Л** – кислая соль ортофосфорной кислоты. Поскольку известно, что молярная масса вещества **Л** равна молярной массе сульфата натрия (**Х**) и составляет 142 г/моль, из всех возможных вариантов подходит лишь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , т.е. **Л** –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (гидроортофосфат натрия).

2. Уравнения описанных в условии задания реакций:





4. Процесс окисления сернистого газа до серного ангидрида проводят при нагревании (400-500 °С) в присутствии катализатора – чаще всего  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

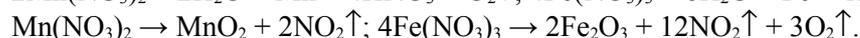
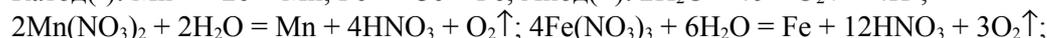
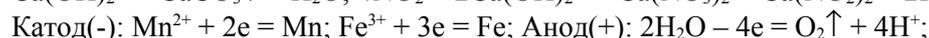
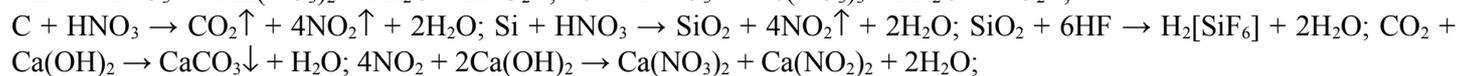
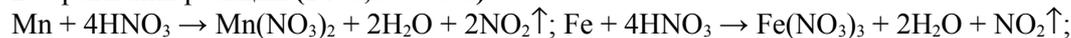
#### Система оценивания:

1. Названия неизвестных веществ А-Л, X, Y, Z .....	0,5 б. $\times 15 = 7,5$ б.
2. Уравнения описанных в условии задания реакций .....	0,5 б. $\times 11 = 5,5$ б.
3. Уравнения реакций а-д .....	0,5 б. $\times 5 = 2,5$ б.
4. Катализатор окисления .....	0,5 б.
Всего .....	16 б.

#### Задание 4. (авторы А.В. Задесенец, В.А. Емельянов)

1. Судя по названию, два металла – марганец и железо, которые оба растворяются при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Криво-красное окрашивание с роданид-ионом – качественная реакция на железо(III) (это если вдруг возникли сомнения, что железо в этих условиях растворится):  $\text{Fe}^{3+} + \text{nSCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ . Неметаллы окисляются концентрированной азотной кислотой до высших оксидов (либо соответствующих кислот). Летучим высшим оксидом, вызывающим образование осадка в известковой воде является  $\text{CO}_2$ , а нерастворимым в воде и сильных кислотах белым порошком, растворимым в плавиковой кислоте –  $\text{SiO}_2$ . Имеющий большую и активную поверхность силикагель вкладывают в товары для поглощения резких запахов (в случае обуви) и паров воды (орешки). Таким образом, качественный состав сплава – Fe–Mn–Si–C. (4\*1 б – состав сплава, 2\*0,5 б – реакция с роданидом и роль силикагеля). Всего за п. 1 – 5 б.

2. Уравнения реакций (14\*0,5 б = 7 б):



3. Проще всего рассчитываются содержание кремния и углерода:

$$v(\text{Si}) = v(\text{SiO}_2) = 1.29/60 = 0.0215 \text{ моль}; \quad m(\text{Si}) = 0,6 \text{ г}, \quad \omega = 6\% \text{ (1 б)}.$$

$$v(\text{C}) = v(\text{CaCO}_3) = 5.83/100 = 0.0583 \text{ моль}; \quad m(\text{C}) = 0,7 \text{ г}, \quad \omega = 7\% \text{ (1 б)}.$$

Сумма масс металлов в четвертой части пробы 2,175 г, значит, во всем образце  $4*2,175 = 8,7 \text{ г} = 10,0 - 0,7 - 0,6$  – все сходится. Сумма масс оксидов в четвертой части пробы 3,38 г, значит, на весь образец получилось бы  $4*3,38 = 13,52 \text{ г}$ . (1 б). Составляем систему:

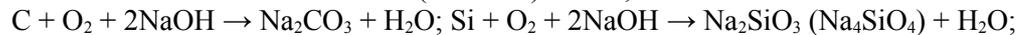
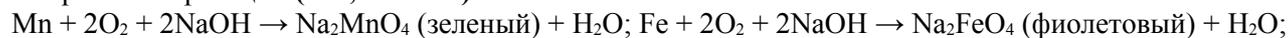
$$55.8v(\text{Fe}) + 54.9v(\text{Mn}) = 8,7; \quad \text{(0,5 б)}.$$

$$79.8v(\text{Fe}) + 86.9v(\text{Mn}) = 13.52; \quad \text{(0,5 б)}.$$

Решая ее, получаем  $v(\text{Fe})=0.030$  моль,  $v(\text{Mn})=0.127$  моль;  $m(\text{Fe}) = 1,7 \text{ г}$ ,  $\omega=17\%$ ;  $m(\text{Mn}) = 7.0 \text{ г}$ ,  $\omega = 70\%$  (2\*1 б).

Всего за п. 3 – 6 б.

2. Уравнения реакций (4\*0,5 б = 2 б):



Итого за задачу 20 баллов.

#### Задание 5. (автор К.А. Коваленко)

1. Найдём сначала формулу соединения А. Его формулу можно представить в виде  $\text{ЭН}_x$ , тогда  $x*1/(x+M(\text{Э})) = 17,65/100$ . Перевернув дробь, получим  $1 + M(\text{Э})/x = 5,666$ , откуда  $M(\text{Э}) = 4,666x$ . Очевидно, что для  $x = 1$  нет подходящего элемента, для  $x = 2$ ,  $M(\text{Э}) = 9,33$  – также нет; для  $x = 3$ ,  $M(\text{Э}) = 14,00$ , что очень хорошо соответствует азоту. Тогда соединение А – это аммиак  $\text{NH}_3$  – газ с резким запахом, действительно окрашивающий смоченную лакмусовую бумажку в синий цвет.

«Мягким» окислением аммиака с помощью гипохлорита натрия в присутствии желатина (реакция Рашига) получают гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  – соединение Б. Гидразин также как и аммиак проявляет основные свойства (окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет).

Соединение В, напротив, является кислотой (окрашивание лакмуса в красный цвет). Реакция с аммиаком приводит к образованию Г, которое содержит 6,67 % водорода, тогда  $\omega(\text{H}) = 100 - 6,67 = 93,33$ .  $n(\text{H}) : n(\text{N}) = 6,67 : 6,67 = 1 : 1$ . То есть, простейшие формулы Г и Д – NH. Тогда соединение Г – это азид аммония  $\text{NH}_4\text{N}_3$ , а соединение В – азидоводород  $\text{HN}_3$ . Соединение Д – азид гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ . Неустойчивая кислота Е, растворы которой окрашены в синий цвет – азотистая,  $\text{HNO}_2$ .

Элемент – 1 б, формулы А-Е – 6\*1 б, названия соединений – 6\*0,5 б, всего 10 б.

2. Уравнения реакций:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ;  $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{HN}_3 = \text{NH}_4\text{N}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HN}_3 = \text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (5\*0,5 б = 2,5 б).

3. В качестве топлива на «Аполлоне» использовали смесь 1:1 метилгидразина  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$  (**Б1**) и несимметричного диметилгидразина  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  (**Б2**). (**2\*0.5 б = 1 б**). Термохимические уравнения:

а)  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + 5/2\text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1,3 \cdot 10^3 \text{ кДж}$ ;

б)  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + 4\text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3,14 \cdot 10^3 \text{ кДж}$ ; в)  $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 - 9,16 \text{ кДж}$ .

Уравнения реакций **Б1** и **Б2** с  $\text{N}_2\text{O}_4$ : г)  $4\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + 5\text{N}_2\text{O}_4 = 9\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + Q_{\text{г}}$ ;

д)  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 = 3\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + Q_{\text{д}}$ . (**5\*0.5 б = 2,5 б**).

$Q_{\text{г}} = 4Q_{\text{а}} - 5Q_{\text{в}} = 4 \cdot 1,3 \cdot 10^3 - (-5 \cdot 9,16) = 5245,8 \cdot 10^3 \text{ кДж} \approx 5,25 \text{ МДж}$  (или 1,31 МДж/моль **Б1**);

$Q_{\text{д}} = Q_{\text{б}} - 2Q_{\text{в}} = 3,14 \cdot 10^3 - (-2 \cdot 9,16) = 3158,32 \cdot 10^3 \text{ кДж} \approx 3,16 \text{ МДж}$  (на моль **Б2**). (**2\*2 б = 4 б**).

4. Пусть в 3 т топлива содержится по  $x$  моль **Б1** и **Б2**, тогда  $46x + 60x = 3 \cdot 10^6$ ,  $x = 2,83 \cdot 10^4$  моль.

Из уравнений реакций г) и д):  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,83 \cdot 10^4 \cdot (5/4 + 2) = 9,20 \cdot 10^4$  моль,  $m(\text{N}_2\text{O}_4) = 9,2 \cdot 10^4 \cdot 92 \approx 8,5 \text{ т}$ .

Суммарное количество теплоты  $Q = (1,31 + 3,16) \cdot 2,83 \cdot 10^4 = 12,65 \cdot 10^4 \text{ МДж} = 126,5 \text{ ГДж}$ . (**2\*1 б = 2 б**).

**Итого за задачу 22 балла.**

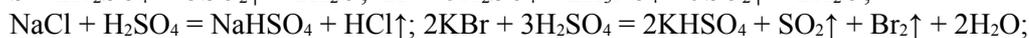
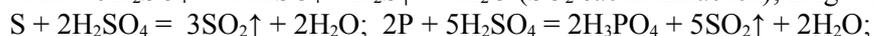
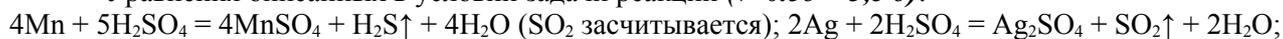
**Решения и ответы к заданиям  
Заключительного этапа Всесибирской открытой олимпиады школьников  
по химии (2008-2009 уч. год)**

**10 класс**

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

1. Описание физических и химических свойств, а также объемов производства «кислоты химии» не оставляет выбора – это **серная кислота (0,5 б)**, как, собственно гласит и надпись на фотографии цистерны.

Уравнения описанных в условии задачи реакций (**7\*0,5б = 3,5 б**):



Серная кислота – настолько сильное водоотнимающее средство, что она способна не только поглощать водяные пары, но и разрушать вещества, содержащие водород с кислородом, химически связанные с другими атомами (например, углеродом) (**0,5 б**). Углерод в результате остается в виде черных хлопьев, при нагревании растворяющихся:  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (**0,5 б**).

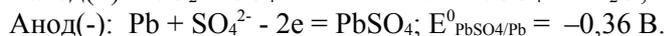
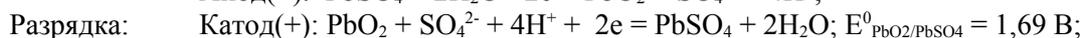
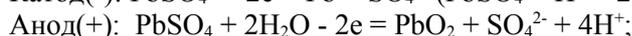
Основной потребитель серной кислоты – туковая промышленность (производство минеральных удобрений) (**0,5 б**). **Всего за п. 1 – 5,5 б.**

2. На завод поступило  $40,0 \cdot 10^6 \cdot 1,834 = 73,36 \cdot 10^6$  г жидкости, в которой содержалось  $73,36 \cdot 10^6 \cdot 0,95 = 69,692 \cdot 10^6$  г = 69,692 т серной кислоты. Для заправки 1 прибора ее требуется  $1,5 \cdot 10^3 \cdot 1,260 \cdot 0,35 = 0,6615 \cdot 10^3$  г. Всего завод сможет заправить  $69,692 \cdot 10^6 / 0,6615 \cdot 10^3 = 105354$  или около **105 тыс.** аккумуляторов (**1 б**). Общая масса 35 % раствора, которую можно приготовить, составляет  $69,692 / 0,35 = 199,12$  т, из которых 73,36 т – масса поступившей жидкости. Воды потребуется  $199,12 - 73,36 = 125,76$  т, или, с учетом ее плотности,  $125,76 \text{ м}^3$ . Точное соотношение объемов  $125,76 / 40,0 = 3,14/1$  (**1 б**). Заметим сразу, что объем полученного раствора  $199,12 / 1,260 = 158,03 \text{ м}^3$  заметно отличается от суммы объемов кислоты и воды ( $40,0 + 125,76 = 165,76$ ). Имейте в виду, что попытки применить несуществующий закон сохранения объемов для расчетов по разбавлению таких концентрированных растворов приведут Вас к неверным ответам!

Аппаратчик должен сначала залить в смеситель воду, а затем при перемешивании подавать кислоту (**0,5 б**). В случае обратного порядка вода может закипеть, и, в зависимости от герметичности аппарата, ее либо оттуда выбросит, либо резко повысится давление. Никакую воду из предложенного Вам списка брать нельзя, поскольку даже «чистая вода» содержит соли, которые могут дать нежелательные продукты как с самой кислотой, так и при зарядке аккумулятора. На заводах используют дистиллированную либо деионизованную воду, а корректирующие электролит автолюбители порой берут воду дождевую (**0,5 б**). **Всего за п. 2 – 3 б.**

3. Возьмем 1 л 35 % раствора. Он весит 1260 г и содержит  $1260 \cdot 0,35 = 441$  г или  $441 / 98 = 4,5$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Т.е. ее концентрация 4,5 моль/л. В водном растворе серная кислота полностью диссоциирует по первой ступени:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ , давая по 4,5 моль/л ионов ( $\text{H}^+ \equiv \text{H}_3\text{O}^+$  – ион **оксония** или **гидроксония**). **Гидросульфат**-ион в крепких растворах диссоциирует не полностью:  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Константа равновесия этого процесса  $1,2 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] = (4,5+x) \cdot x / (4,5-x)$ , где  $x = [\text{SO}_4^{2-}]$  – равновесная концентрация **сульфат**-ионов в растворе. Решив квадратное уравнение (иксом можно и пренебречь), получаем:  $x = [\text{SO}_4^{2-}] \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \ll [\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_4^-] \approx 4,5 (\pm 0,012)$  моль/л. Названия ионов и их концентрации: **3\*(0,5 + 0,5) = 3 б**.

Общая молярная концентрация частиц в растворе 9,012 моль/л, для пересчета в моляльную (моль/кг растворителя) поделим ее на массу воды (в кг) в 1 л раствора:  $9,012 / (1,260 - 0,441) = 11,0$  моль/кг (**1 б**). Температура замерзания такого раствора на  $11,0 \cdot 1,86 = 20,5$  градусов ниже точки замерзания воды, т.е. аккумулятор замерзнет при температуре ниже **минус 20,5 °C (1 б)**. **Всего за п. 3 – 5 б.**



За правильное указание всех электродов с зарядами **1 б**, за все полуреакции **1 б**.

Суммарное уравнение процесса разрядки  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (**0,5 б**). Для него  $\Delta E^0 = 1,69 - (-0,36) = 2,05 \text{ В (0,5 б)}$ ;  $K = \exp(2 \cdot 96485 \cdot 2,05 / 8,31 \cdot 298) = e^{159,7} = 2,4 \cdot 10^{69}$  (**0,5 б**). **Всего за п. 4 – 4,5 б.**

5. Если присмотреться к уравнению процесса разрядки, можно видеть, что уменьшение массы раствора происходит за счет превращения серной кислоты в воду, т.е. из раствора удаляется фрагмент « $\text{SO}_3$ ». При допущении, что объем раствора не изменился, очень грубую оценку можно сделать просто по уменьшению массы раствора:  $1500 \cdot (1,260 - 1,140) = 180$  г в расчете на « $\text{SO}_3$ », что означает, что израсходовано  $180 \cdot 98 / 80 = 220,5$  г серной кислоты. Заметно более точной будет оценка, учитывающая концентрацию кислоты в конечном

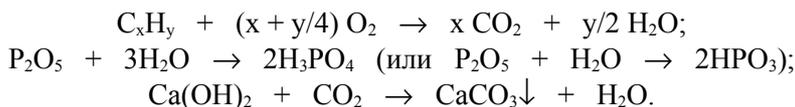
растворе. Масса кислоты в новом аккумуляторе  $0,6615 \cdot 10^3 = 661,5$  г (п.2), после разрядки  $0,2 \cdot 1,140 \cdot 1500 = 342$  г. Израсходовано  $661,5 - 342 = 319,5$  г. (1 б за любую из двух приближенных оценок).

А теперь посчитаем точно. Общая масса раствора в новом аккумуляторе  $1500 \cdot 1,260 = 1890$  г. Пусть израсходовалось  $x$  моль кислоты, следовательно, получилось  $x$  моль воды. Масса кислоты в конечном растворе будет составлять  $661,5 - 98x$  г, масса всего раствора  $1890 - 98x + 18x = 1890 - 80x$ . Составим уравнение:  $(661,5 - 98x) / (1890 - 80x) = 0,2$ , откуда  $x = 3,46$  моля. Точное значение массы израсходованной серной кислоты  $3,46 \cdot 98 = 339$  г (1 б), что больше сделанной нами оценки. Действительно, объем электролита в разряженном аккумуляторе будет заметно меньше прежнего  $(1890 - 80 \cdot 3,46) / 1,14 = 1,42$  л. **Всего за п. 5 – 2 б.**

**Итого за задачу 20 баллов.**

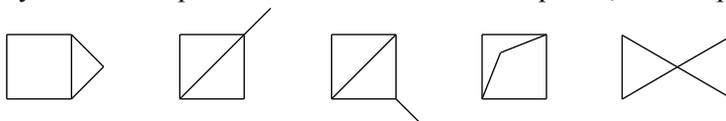
**Задание 2. (автор М.А. Ильин).**

1. При сгорании углеводородов в избытке кислорода образуется вода и углекислый газ. Запишем уравнения реакций сгорания углеводорода **Б** ( $C_xH_y$ ), взаимодействия паров воды с  $P_2O_5$  и углекислого газа с избытком  $Ca(OH)_2$ :

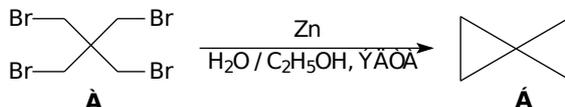


Привес массы трубки с  $P_2O_5$  равен массе образовавшейся в результате сгорания **Б** воды, т.е. 1,081 г (0,06 моля). Количество полученного  $CaCO_3$  совпадает с количеством углекислого газа, образовавшегося при сгорании **Б**, т.е.  $7,508 / 100,1 = 0,075$  моля. Таким образом, соотношение С и Н в исходном углеводороде составляет  $0,075 : (0,06 \cdot 2) = 1 : 1,6 = 5 : 8$ . Простейшая формула **Б** –  $C_5H_8$ . Поскольку молярная масса исходного тетрабромпроизводного **А** не превышает 400 г/моль (за вычетом четырех атомов брома остается 80 г/моль), молекулярная формула **Б** –  $C_5H_8$ .

2. Структурные формулы всех теоретически возможных изомеров **Б**, не содержащих кратных связей:



3-4. Из вышеперечисленных углеводородов существование лишь одного монобромпроизводного возможно только для спиро(2,2)пентана, который был получен из тетрабромпроизводного **А**, имеющего следующее строение:



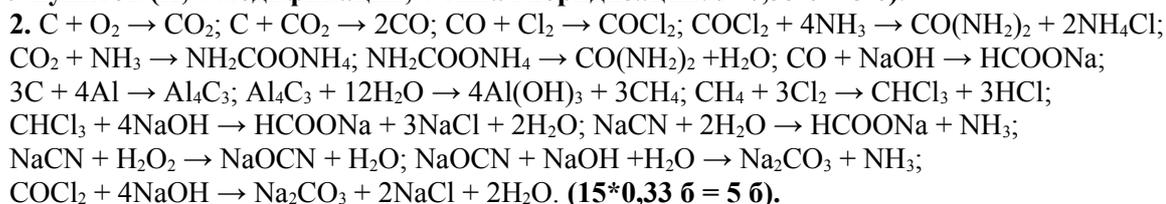
**Система оценивания:**

- Молекулярная формула **Б** (с необходимыми расчетами и уравнениями реакций) ..... 6 б.
  - Структурные формулы изомеров **Б** ..... 2 б.  $\times 5 = 10$  б.
  - Правильный выбор структурной формулы **Б** ..... 2 б.
  - Структурная формула тетрабромпроизводного **А** ..... 2 б.
- Всего ..... 20 б.

**Задание 3. (автор А.В. Задесенец).**

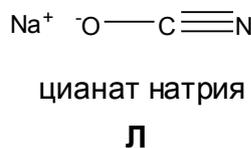
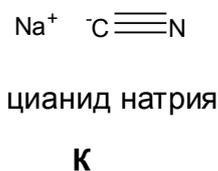
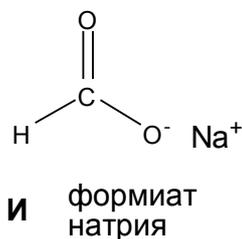
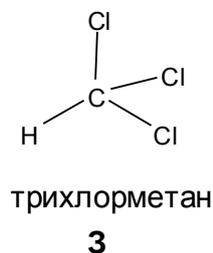
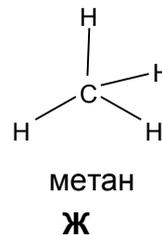
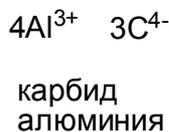
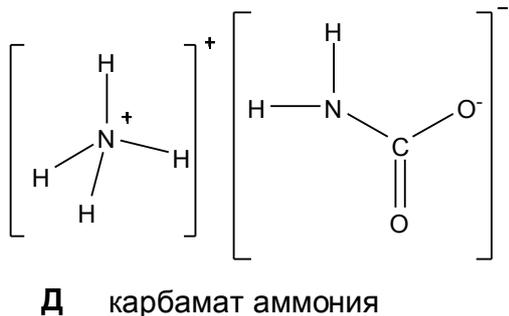
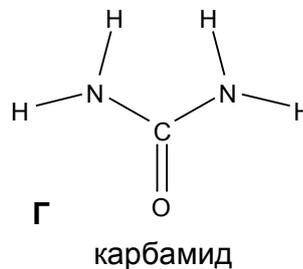
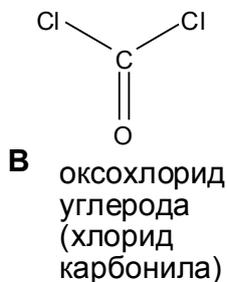
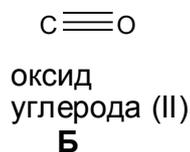
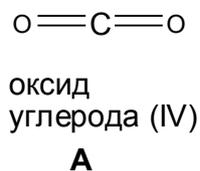
1. Элемент **Х**, входящий в состав всех органических веществ – углерод. Его аллотропные модификации: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерит ( $sp^2$ ), фуллерены и нанотрубки тоже считать за правильный ответ).

**9 пунктов (Х, 4 модификации, 4 типа гибридизации:  $9 \cdot 0,33$  б = 3 б).**



3. Как можно видеть, соединения **К** и **Л** требуется определить расчетом. Так как **К** при кипячении в воде превращается в натриевую соль **И**, следовательно, в ее катионной части находится натрий, т.е. формула **К**  $Na(C_xE_y)$ , где **Е** – третий элемент. Предположим, что в анионе 1 атом углерода, тогда содержание натрия  $23 \cdot 24,5 / 12 = 47,0\%$ , а элемента **Е** – 28,5%. Молярная масса всех атомов **Е** равна  $28,5 \cdot 12 / 24,5 = 14$  г/моль. Следовательно **Е** – это азот, а **К** – это  $NaCN$ . Аналогично определяется **Л** –  $NaOCN$ .

Структурные формулы и названия зашифрованных соединений ( $12 \cdot 2 \cdot 0,33$  б = 8 б):

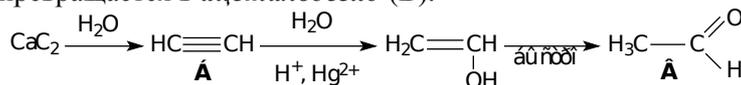


4. **A** – углекислый газ (пожаротушение); **B** – угарный газ (производство метанола, уксусной кислоты); **B** – фосген (отравляющее вещество); **Г** – мочевина (удобрение); **З** – хлороформ (растворитель); **М** – сода, кальцинированная или стиральная (производство стекла). (12\*0,33 б = 4 б).

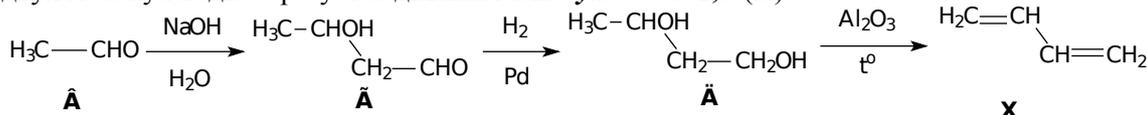
**Итого за задачу 20 баллов.**

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

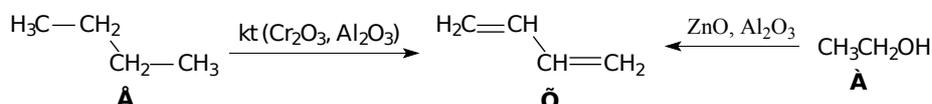
1. При гидролизе карбида кальция образуется **ацетилен (Б)**. Присоединение воды к ацетилену в условиях реакции Кучерова протекает через стадию образования соответствующего енола, который затем в результате кето-енольной таутомерии превращается в **ацетальдегид (В)**.



При действии водного раствора щелочи альдегиды вступают в реакцию альдольной конденсации. Катализируемая основаниями альдольная конденсация начинается с образования енолят-иона под действием гидроксид-иона. Енолят-ион является нуклеофилом и легко атакует альдегидную группу второй молекулы альдегида. Продуктом этой стадии является алкоксид-анион, который затем превращается в конечный продукт – альдоль. Таким образом, альдоль **Г** – **3-гидроксибутаналь**. Следующая стадия представляет собой реакцию восстановления – водород в присутствии палладия восстанавливает альдегидную группу до спиртовой, при этом образуется **бутандиол-1,3 (Д)**. Оксид алюминия является дегидратирующим агентом, поэтому из диола **Д** при отщеплении двух молекул воды образуется дивинил или **бутадиен-1,3 (X)**.



Бутадиен-1,3 может получиться в результате дегидрирования **n-бутана (E)**. Промышленный способ получения дивинила, разработанный С.В. Лебедевым, заключался в пропускании паров **этанол (A)** при 400-500°C над сложным катализатором (ZnO, MgO), который способствует одновременной дегидратации и дегидрированию.

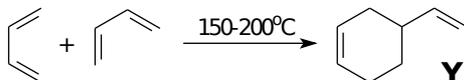


2. Основное количество всего получаемого в настоящее время бутадиена-1,3 используется для получения продуктов его полимеризации и сополимеризации, таких, например, как бутадиеновый каучук, бутадиенстирольный каучук, резина.

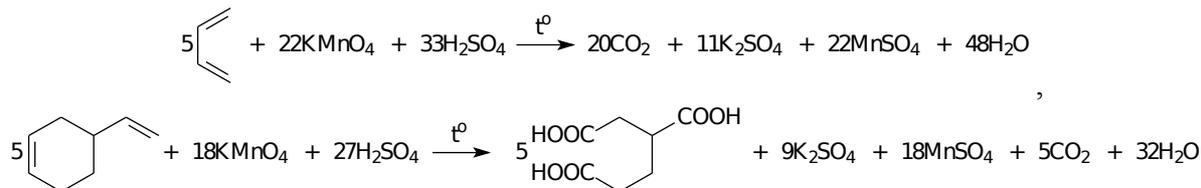
3. При взаимодействии бутадиена-1,3 с бромоводородом в зависимости от температурного режима проведения реакции преобладающим может быть как продукт 1,4-присоединения (+80 °С), так и продукт 1,2-присоединения (-80 °С):



4. При нагревании до 150-200 °С бутадиен-1,3 вступает в реакцию Дильса-Альдера:



5. При кипячении ненасыщенных углеводородов с избытком раствора  $\text{KMnO}_4$ , подкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит разрыв кратной связи и образуются соответствующие кислоты (или углекислый газ, если кратная связь была концевой):



### Система оценивания:

1. Структурные формулы и названия соединений А-Е и X .....	(1+1) б. $\times 7 = 14$ б.
2. Применение X .....	1 б.
3. Структурные формулы продуктов присоединения .....	1 б. $\times 2 = 2$ б.
4. Структурная формула Y .....	1 б.
5. Уравнения реакций окисления X и Y .....	1 б. $\times 2 = 2$ б.
Всего .....	20 б.

### Задание 5. (автор К.А. Коваленко)

1. Найдём сначала формулу соединения А. Его формулу можно представить в виде  $\text{ЭN}_x$ , тогда  $x \cdot 1 / (x + M(\text{Э})) = 17,65 / 100$ . Перевернув дробь, получим  $1 + M(\text{Э}) / x = 5,666$ , откуда  $M(\text{Э}) = 4,666x$ . Очевидно, что для  $x = 1$  нет подходящего элемента, для  $x = 2$ ,  $M(\text{Э}) = 9,33$  – также нет; для  $x = 3$ ,  $M(\text{Э}) = 14,00$ , что очень хорошо соответствует азоту. Тогда соединение А — это аммиак  $\text{NH}_3$  — газ с резким запахом, действительно окрашивающий смоченную лакмусовую бумажку в синий цвет.

«Мягким» окислением аммиака с помощью гипохлорита натрия в присутствии желатина (реакция Рашига) получают гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  — соединение Б. Гидразин также как и аммиак проявляет основные свойства (окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет).

Соединение В, напротив, является кислотой (окрашивание лакмуса в красный цвет). Реакция с аммиаком приводит к образованию Г, которое содержит 6,67 % водорода, тогда  $\omega(\text{N}) = 100 - 6,67 = 93,33$ .  $n(\text{N}) : n(\text{H}) = 6,67 : 6,67 = 1 : 1$ . То есть, простейшие формулы Г и Д — NH. Тогда соединение Г — это азид аммония  $\text{NH}_4\text{N}_3$ , а соединение В — азидоводород  $\text{HN}_3$ . Соединение Д — азид гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ . Неустойчивая кислота Е, растворы которой окрашены в синий цвет – азотистая,  $\text{HNO}_2$ .

Элемент – 1 б, формулы А-Е – 6\*1 б, названия соединений – 6\*0,5 б, всего 10 б.

2. Уравнения реакций:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ;  $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{HN}_3 = \text{NH}_4\text{N}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HN}_3 = \text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (5\*0,5 б = 2,5 б).

3. В качестве топлива на «Аполлоне» использовали смесь 1:1 метилгидразина  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$  (Б1) и несимметричного диметилгидразина  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  (Б2). (2\*0,5 б = 1 б). Термохимические уравнения:

а)  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + 5/2\text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1,3 \cdot 10^3$  кДж;

б)  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + 4\text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3,14 \cdot 10^3$  кДж; в)  $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 - 9,16$  кДж.

Уравнения реакций Б1 и Б2 с  $\text{N}_2\text{O}_4$ : г)  $4\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + 5\text{N}_2\text{O}_4 = 9\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + Q_{\text{г}}$ ;

д)  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 = 3\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + Q_{\text{д}}$ . (5\*0,5 б = 2,5 б).

$Q_{\text{г}} = 4Q_{\text{а}} - 5Q_{\text{в}} = 4 \cdot 1,3 \cdot 10^3 - (-5 \cdot 9,16) = 5245,8 \cdot 10^3$  кДж  $\approx 5,25$  МДж (или 1,31 МДж/моль Б1);

$Q_{\text{д}} = Q_{\text{б}} - 2Q_{\text{в}} = 3,14 \cdot 10^3 - (-2 \cdot 9,16) = 3158,32 \cdot 10^3$  кДж  $\approx 3,16$  МДж (на моль Б2). (2\*2 б = 4 б).

4. Пусть в 3 т топлива содержится по  $x$  моль Б1 и Б2, тогда  $46x + 60x = 3 \cdot 10^6$ ,  $x = 2,83 \cdot 10^4$  моль.

Из уравнений реакций г) и д):  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,83 \cdot 10^4 \cdot (5/4 + 2) = 9,20 \cdot 10^4$  моль,  $m(\text{N}_2\text{O}_4) = 9,2 \cdot 10^4 \cdot 92 \approx 8,5$  т.

Суммарное количество теплоты  $Q = (1,31 + 3,16) \cdot 2,83 \cdot 10^4 = 12,65 \cdot 10^4$  МДж = 126,5 ГДж. (2\*1 б = 2 б).

Итого за задачу 22 балла.

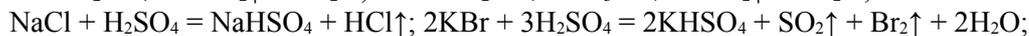
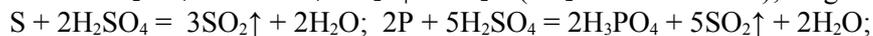
**Решения и ответы к заданиям  
Заключительного этапа Всесибирской открытой олимпиады школьников  
по химии (2008-2009 уч. год)**

**11 класс**

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

1. Описание физических и химических свойств, а также объемов производства «крови химии» не оставляет выбора – это **серная кислота (0,5 б)**, как, собственно гласит и надпись на фотографии цистерны.

Уравнения описанных в условии задачи реакций (**7\*0,5б = 3,5 б**):



Серная кислота – настолько сильное водоотнимающее средство, что она способна не только поглощать водяные пары, но и разрушать вещества, содержащие водород с кислородом, химически связанные с другими атомами (например, углеродом) (**0,5 б**). Углерод в результате остается в виде черных хлопьев, при нагревании растворяющихся:  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (**0,5 б**).

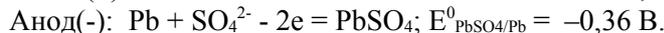
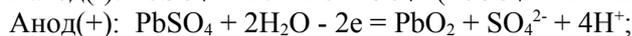
Основной потребитель серной кислоты – туковая промышленность (производство минеральных удобрений) (**0,5 б**). **Всего за п. 1 – 5,5 б.**

2. На завод поступило  $40,0 \cdot 10^6 \cdot 1,834 = 73,36 \cdot 10^6$  г жидкости, в которой содержалось  $73,36 \cdot 10^6 \cdot 0,95 = 69,692 \cdot 10^6$  г = 69,692 т серной кислоты. Для заправки 1 прибора ее требуется  $1,5 \cdot 10^3 \cdot 1,260 \cdot 0,35 = 0,6615 \cdot 10^3$  г. Всего завод сможет заправить  $69,692 \cdot 10^6 / 0,6615 \cdot 10^3 = 105354$  или около **105 тыс.** аккумуляторов (**1 б**). Общая масса 35 % раствора, которую можно приготовить, составляет  $69,692 / 0,35 = 199,12$  т, из которых 73,36 т – масса поступившей жидкости. Воды потребуется  $199,12 - 73,36 = 125,76$  т, или, с учетом ее плотности,  $125,76 \text{ м}^3$ . Точное соотношение объемов  $125,76 / 40,0 = 3,14/1$  (**1 б**). Заметим сразу, что объем полученного раствора  $199,12 / 1,260 = 158,03 \text{ м}^3$  заметно отличается от суммы объемов кислоты и воды ( $40,0 + 125,76 = 165,76$ ). Имейте в виду, что попытки применить несуществующий закон сохранения объемов для расчетов по разбавлению таких концентрированных растворов приведут Вас к неверным ответам!

Аппаратчик должен сначала залить в смеситель воду, а затем при перемешивании подавать кислоту (**0,5 б**). В случае обратного порядка вода может закипеть, и, в зависимости от герметичности аппарата, ее либо оттуда выбросит, либо резко повысится давление. Никакую воду из предложенного Вам списка брать нельзя, поскольку даже «чистая вода» содержит соли, которые могут дать нежелательные продукты как с самой кислотой, так и при зарядке аккумулятора. На заводах используют дистиллированную либо деионизованную воду, а корректирующие электролит автолюбители порой берут воду дождевую (**0,5 б**). **Всего за п. 2 – 3 б.**

3. Возьмем 1 л 35 % раствора. Он весит 1260 г и содержит  $1260 \cdot 0,35 = 441$  г или  $441 / 98 = 4,5$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Т.е. ее концентрация 4,5 моль/л. В водном растворе серная кислота полностью диссоциирует по первой ступени:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ , давая по 4,5 моль/л ионов ( $\text{H}^+ \equiv \text{H}_3\text{O}^+$  – ион **оксония** или **гидроксония**). **Гидросульфат**-ион в крепких растворах диссоциирует не полностью:  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Константа равновесия этого процесса  $1,2 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] = (4,5+x) \cdot x / (4,5-x)$ , где  $x = [\text{SO}_4^{2-}]$  – равновесная концентрация **сульфат**-ионов в растворе. Решив квадратное уравнение (иксом можно и пренебречь), получаем:  $x = [\text{SO}_4^{2-}] \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \ll [\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_4^-] \approx 4,5 (\pm 0,012)$  моль/л. Названия ионов и их концентрации: **3\*(0,5 + 0,5) = 3 б**.

Общая молярная концентрация частиц в растворе 9,012 моль/л, для пересчета в моляльную (моль/кг растворителя) поделим ее на массу воды (в кг) в 1 л раствора:  $9,012 / (1,260 - 0,441) = 11,0$  моль/кг (**1 б**). Температура замерзания такого раствора на  $11,0 \cdot 1,86 = 20,5$  градусов ниже точки замерзания воды, т.е. аккумулятор замерзнет при температуре ниже **минус 20,5 °С (1 б)**. **Всего за п. 3 – 5 б.**



За правильное указание всех электродов с зарядами **1 б**, за все полуреакции **1 б**.

Суммарное уравнение процесса разрядки  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (**0,5 б**). Для него  $\Delta E^0 = 1,69 - (-0,36) = 2,05 \text{ В (0,5 б)}$ ;  $K = \exp(2 \cdot 96485 \cdot 2,05 / 8,31 \cdot 298) = e^{159,7} = 2,4 \cdot 10^{69}$  (**0,5 б**). **Всего за п. 4 – 4,5 б.**

5. Если присмотреться к уравнению процесса разрядки, можно видеть, что уменьшение массы раствора происходит за счет превращения серной кислоты в воду, т.е. из раствора удаляется фрагмент « $\text{SO}_3$ ». При допущении, что объем раствора не изменился, очень грубую оценку можно сделать просто по уменьшению массы раствора:  $1500 \cdot (1,260 - 1,140) = 180$  г в расчете на « $\text{SO}_3$ », что означает, что израсходовано  $180 \cdot 98 / 80 = 220,5$  г серной кислоты. Заметно более точной будет оценка, учитывающая концентрацию кислоты в конечном

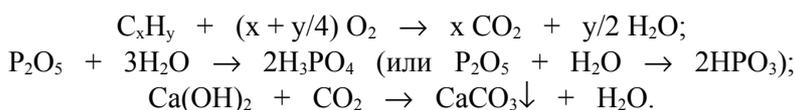
растворе. Масса кислоты в новом аккумуляторе  $0,6615 \cdot 10^3 = 661,5$  г (п.2), после разрядки  $0,2 \cdot 1,140 \cdot 1500 = 342$  г. Израсходовано  $661,5 - 342 = 319,5$  г. (1 б за любую из двух приближенных оценок).

А теперь посчитаем точно. Общая масса раствора в новом аккумуляторе  $1500 \cdot 1,260 = 1890$  г. Пусть израсходовалось  $x$  моль кислоты, следовательно, получилось  $x$  моль воды. Масса кислоты в конечном растворе будет составлять  $661,5 - 98x$  г, масса всего раствора  $1890 - 98x + 18x = 1890 - 80x$ . Составим уравнение:  $(661,5 - 98x) / (1890 - 80x) = 0,2$ , откуда  $x = 3,46$  моля. Точное значение массы израсходованной серной кислоты  $3,46 \cdot 98 = 339$  г (1 б), что больше сделанной нами оценки. Действительно, объем электролита в разряженном аккумуляторе будет заметно меньше прежнего  $(1890 - 80 \cdot 3,46) / 1,14 = 1,42$  л. **Всего за п. 5 – 2 б.**

**Итого за задачу 20 баллов.**

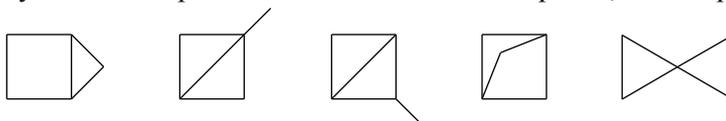
### Задание 2. (автор М.А. Ильин)

1. При сгорании углеводородов в избытке кислорода образуется вода и углекислый газ. Запишем уравнения реакций сгорания углеводорода **Б** ( $C_xH_y$ ), взаимодействия паров воды с  $P_2O_5$  и углекислого газа с избытком  $Ca(OH)_2$ :

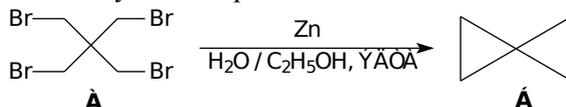


Привес массы трубки с  $P_2O_5$  равен массе образовавшейся в результате сгорания **Б** воды, т.е.  $1,081$  г ( $0,06$  моля). Количество полученного  $CaCO_3$  совпадает с количеством углекислого газа, образовавшегося при сгорании **Б**, т.е.  $7,508 / 100,1 = 0,075$  моля. Таким образом, соотношение С и Н в исходном углеводороде составляет  $0,075 : (0,06 \cdot 2) = 1 : 1,6 = 5 : 8$ . Простейшая формула **Б** –  $C_5H_8$ . Поскольку молярная масса исходного тетрабромпроизводного **А** не превышает  $400$  г/моль (за вычетом четырех атомов брома остается  $80$  г/моль), молекулярная формула **Б** –  $C_5H_8$ .

2. Структурные формулы всех теоретически возможных изомеров **Б**, не содержащих кратных связей:



3-4. Из вышеперечисленных углеводородов существование лишь одного монобропроизводного (без учета оптических изомеров) возможно только для спиро(2,2)пентана, который был получен из тетрабромпроизводного **А**, имеющего следующее строение:

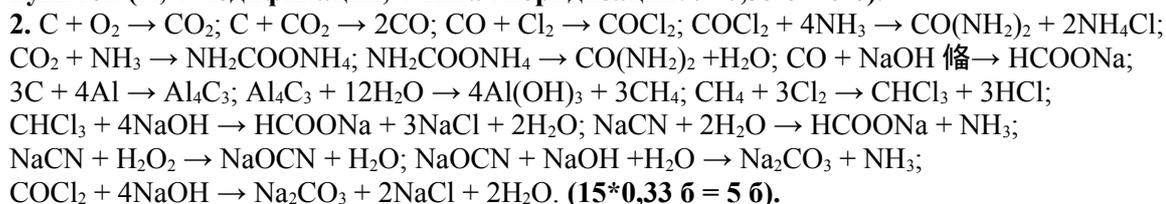


### Система оценивания:

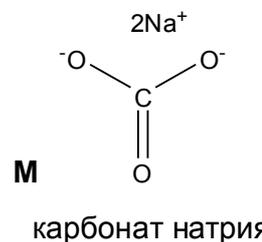
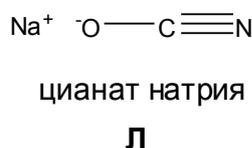
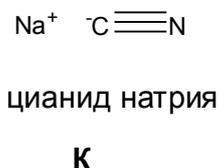
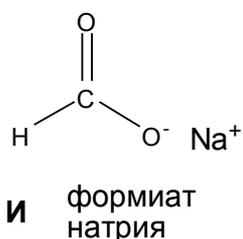
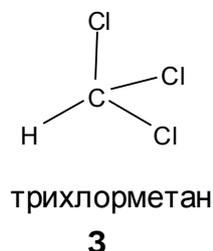
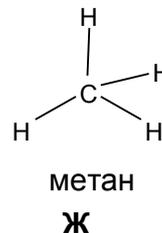
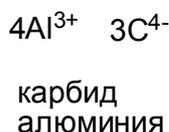
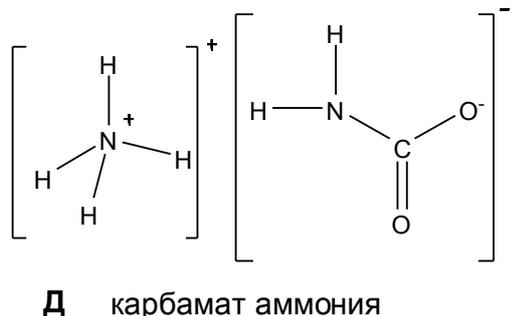
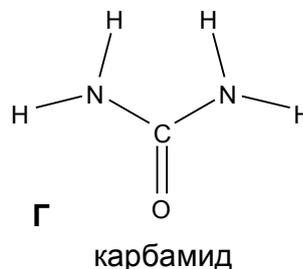
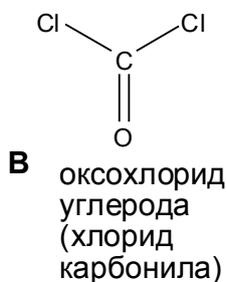
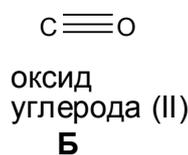
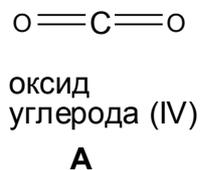
- Молекулярная формула **Б** (с необходимыми расчетами и уравнениями реакций) ..... 6 б.
- Структурные формулы изомеров **Б** ..... 2 б.  $\times 5 = 10$  б.
- Правильный выбор структурной формулы **Б** ..... 2 б.
- Структурная формула тетрабромпроизводного **А** ..... 2 б.
- Всего ..... 20 б.

### Задание 3. (автор А.В. Задесенец).

1. Элемент **Х**, входящий в состав всех органических веществ – углерод. Его аллотропные модификации: алмаз ( $sp^3$ ), графит ( $sp^2$ ), карбин ( $sp$ ), фуллерит ( $sp^2$ ), фуллерены и нанотрубки тоже считать за правильный ответ). **9 пунктов (Х, 4 модификации, 4 типа гибридизации:  $9 \cdot 0,33$  б = 3 б).**



3. Как можно видеть, соединения **К** и **Л** требуется определить расчетом. Так как **К** при кипячении в воде превращается в натриевую соль **И**, следовательно, в ее катионной части находится натрий, т.е. формула **К**  $Na(C_xE_y)$ , где **Е** – третий элемент. Предположим, что в анионе 1 атом углерода, тогда содержание натрия  $23 \cdot 24,5 / 12 = 47,0\%$ , а элемента **Е** –  $28,5\%$ . Молярная масса всех атомов **Е** равна  $28,5 \cdot 12 / 24,5 = 14$  г/моль. Следовательно **Е** – это азот, а **К** – это  $NaCN$ . Аналогично определяется **Л** –  $NaOCN$ . Структурные формулы и названия зашифрованных соединений ( $12 \cdot 2 \cdot 0,33$  б = 8 б):

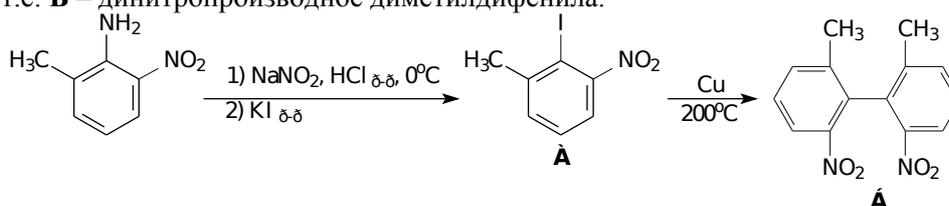


4. **A** – углекислый газ (пожаротушение); **B** – угарный газ (производство метанола, уксусной кислоты); **B** – фосген (отравляющее вещество); **Г** – мочевина (удобрение); **З** – хлороформ (растворитель); **М** – сода, кальцинированная или стиральная (производство стекла). (12\*0,33 б = 4 б).

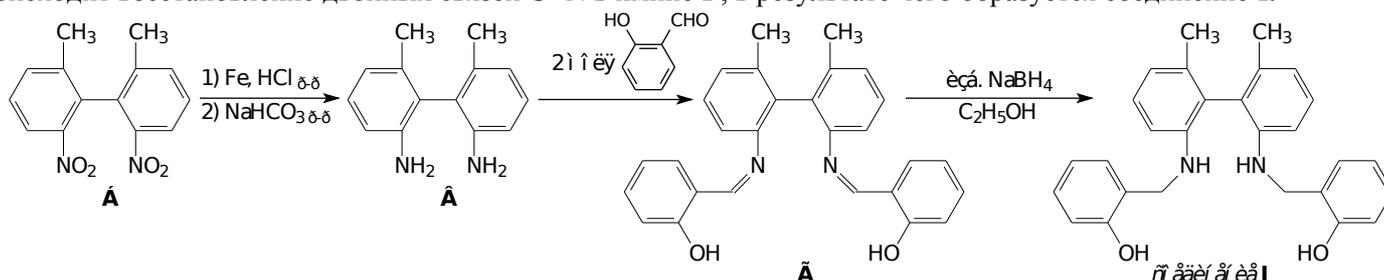
Итого за задачу 20 баллов.

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

1. При взаимодействии амина (в данном случае – метилнитроанилина) с азотистой кислотой ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) происходит реакция диазотирования и при пониженной температуре образуется соль диазония, которая затем в результате взаимодействия с раствором иодида калия превращается в иодпроизводное **A**. При нагревании арилгалогенидов с металлической медью с высокими выходами образуются диарилпроизводные (реакция Ульмана), т.е. **B** – динитропроизводное диметилдифенила.

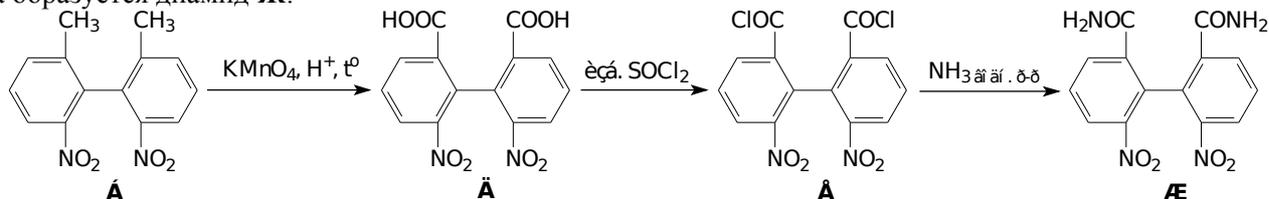


Восстановление нитрогруппы в ароматических нитропроизводных под действием металлического железа в растворе соляной кислоты – один из вариантов проведения известной реакции получения аминов – реакции Зинина. Далее полученный ароматический амин **B** взаимодействует с салициловым альдегидом – реакция между альдегидом и амином приводит к образованию основания Шиффа (имина). Затем под действием  $\text{NaBH}_4$  происходит восстановление двойных связей  $\text{C}=\text{N}$  в имине **Г**, в результате чего образуется соединение **И**.

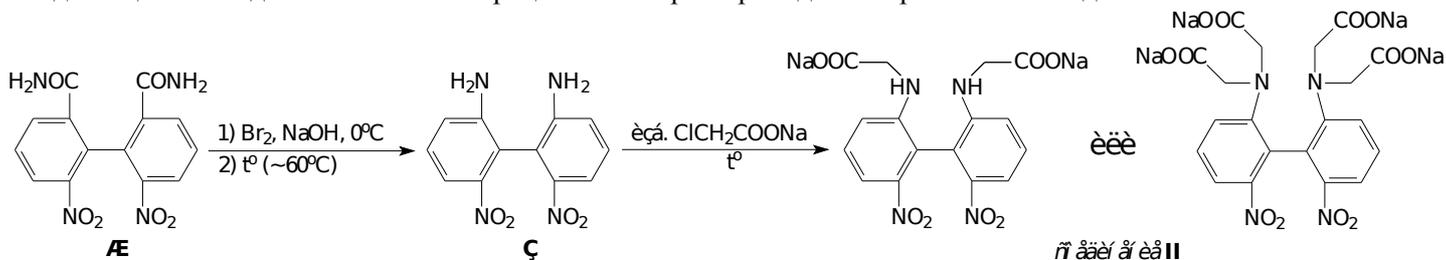


Рассмотрим схему получения соединения **II**. При кипячении алкилзамещенных ароматических соединений с раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде происходит окисление алкильных групп до карбоксильных, т.е. **Д** – замещенная дикарбоновая кислота. Превращение **Д** → **Е** – один из наиболее распространенных способов

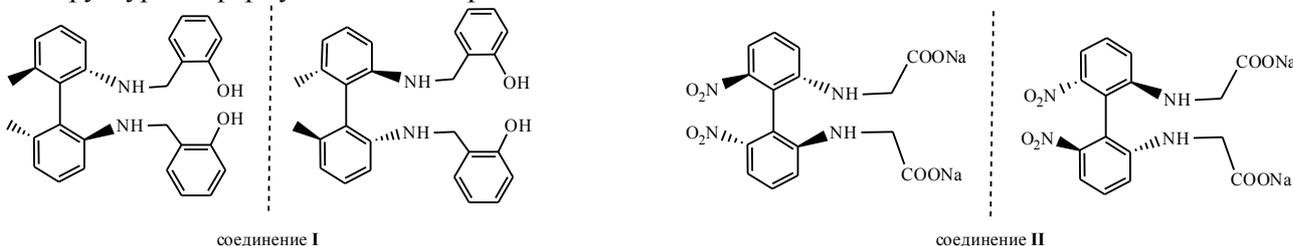
получения хлорангидридов карбоновых кислот. При взаимодействии дихлорангидрида **Е** с водным раствором аммиака образуется диамид **Ж**.



Дальнейшая реакция диамида **Ж** с NaOBr (который образуется из Br<sub>2</sub> и NaOH при охлаждении) представляет собой реакцию расщепления амидов по Гофману – превращение амидов карбоновых кислот в первичные амины с элиминированием CO<sub>2</sub> (при нагревании до 60 °С), в результате чего образуется диамин **З**. Конденсация этого диамина с монохлорацетатом натрия приводит к образованию соединения **И**.



## 2. Структурные формулы энантиомеров для соединений **I** и **II**:

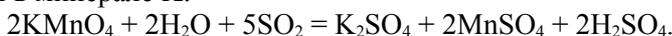


### Система оценивания:

1. Структурные формулы **A-З, I и II** ..... 1,5 б. × 10 = 15 б.  
 2. Структурные формулы энантиомеров ..... 2,5 б. × 2 = 5 б.  
 Всего ..... 20 б.

### Задание 5. (автор Е.В. Кабин)

1. Газообразным продуктом обжига минерала **X** в избытке кислорода, обесцвечивающим подкисленный раствор KMnO<sub>4</sub>, может являться только SO<sub>2</sub> (газ **B**), образующийся при обжиге сульфидных руд – одних из наиболее устойчивых и распространенных форм существования металлов переходного ряда в природе. Нагревание минерала в токе водорода в качестве твердого продукта дает металл, поэтому простейший вариант состава соединения **X** – M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Из затраченного на поглощение SO<sub>2</sub> количества KMnO<sub>4</sub> находим массу металла и количество серы, содержащейся в минерале **X**.



$v(\text{S}) = v(\text{SO}_2) = (5/2) \cdot v(\text{KMnO}_4) = (5/2) \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 2,5 \cdot 0,05 \cdot 0,09994 = 0,01249$  моль.  $m(\text{S}) = v(\text{S}) \cdot Ar(\text{S}) = 0,01249 \cdot 32,07 = 0,4006$  г.  $m(\text{A}) = 1,000 - 0,4006 = 0,5994$  г. Исходя из M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, получаем выражение для атомной массы металла **A**:  $Ar(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{v(\text{S})} \cdot \frac{y}{x} = \frac{0,5994}{0,01249} \cdot \frac{y}{x} = 47,99 \frac{y}{x}$ . Перебором значений степеней окисления

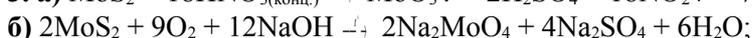
металла **A** в **X** от +1 до +8 получаем возможные варианты значений атомной массы неизвестного металла:

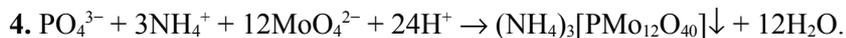
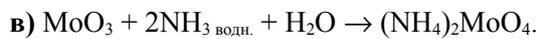
Ст. ок.	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Ar( <b>A</b> )	24,00	47,99	71,99	95,98	120,0	144,0	168,0	192,0
<b>A</b>	≈ Mg	≈ Ti		Mo		≈ Nd		≈ Ir

Только Mo является элементом пятого периода ПС Д.И. Менделеева. Таким образом, **A** – это Mo, минерал **X** – это MoS<sub>2</sub>. Соединение **B**, образующееся в результате обжига MoS<sub>2</sub> в кислороде должно являться его оксидом: Mo<sub>n</sub>O<sub>m</sub>. Из 0,5994 г Mo (см. решение выше) образуется 0,8988 г оксида Mo<sub>n</sub>O<sub>m</sub>.  $m(\text{O}) = 0,8988 - 0,5994 = 0,2994$  г.  $v(\text{O}) = 0,01871$  моль,  $v(\text{Mo}) = 0,006246$  моль.  $m/n = v(\text{O})/v(\text{Mo}) = 0,01871/0,006246 = 3$ , следовательно, соединение **B** – это оксид молибдена(VI) – MoO<sub>3</sub>. Уравнения реакций:



2. Минерал MoS<sub>2</sub> известен под названием "молибденит". "Галенит" имеет состав PbS.





**Система оценивания:**

1. Соединение В ( $\text{SO}_2$ ) .....	1,5 б.
Расчет количества S в минерале .....	1,5 б.
Установление металла А .....	1,5 б.
Состав минерала X .....	1,5 б.
Состав оксида Б .....	1,5 б.
Уравнения реакций .....	1,5 б. $\times 3 = 4,5$ б.
2. Название минерала X и состав галенита .....	1 б. $\times 2 = 2$ б.
3. Уравнения реакций а-в .....	1,5 б. $\times 3 = 4,5$ б.
4. Уравнение реакции .....	1,5 б.
Всего .....	20 б.