

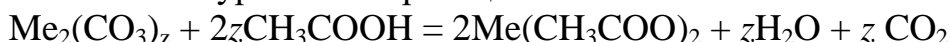
## 9 класс

### Задание 1.

1.  $w(P) = 2.15 \cdot 100\% / 22 = 9.8\%$ . (1 балл)

$w(Q) = 100\% - 9.8\% = 90.2\%$ . (1 балл)

2. Определим молярную массу газа **R**:  $M(R)/22.4 = 8.73/4.44$ , откуда  $M(R) = 44$  г/моль, **R** – **CO<sub>2</sub>** (1 балл), поскольку другие газы с такой молярной массой (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и N<sub>2</sub>O) не могут выделяться при обработке природных минералов кислотой. Таким образом, один из компонентов породы – карбонат, масса карбоната составит  $m = (22 - 2.15) = 19.85$  г, количество CO<sub>2</sub>  $n = 4.44/22.4 = 0.2$  моль. По уравнению реакции:



Молярная масса карбоната  $M = m \cdot z/n \approx 100 \cdot z$ , в то же время  $M = 2 \cdot M(Me) + 60z$ , откуда  $M(Me) = 20z$ , при  $z = 2$  подходит кальций. Значит **Q** – **CaCO<sub>3</sub>**, **S** – **Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>** (по 1,5 балла, всего 3 балла).

Судя по описанию (бинарное вещество, которое растворяется только в плавиковой кислоте и щелочи) второе вещество это **SiO<sub>2</sub>** = **P** (2 балла).

3. **SiO<sub>2</sub> + 4NaOH = Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O** либо **SiO<sub>2</sub> + 2NaOH = Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O**

**SiO<sub>2</sub> + 4HF = SiF<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O** либо **SiO<sub>2</sub> + 6HF = H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub>O**

По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 2 балла.

**Всего максимум 10 баллов.**

### Задание 2.

1. Составим уравнения разложения, выразим потерю массы через атомную массу металла и определим вещества:



$0.069 = 16x/(2M + 16x)$ , откуда  $M = 108 \cdot x$ , при  $x = 1$  подходит Ag. Значит, вещество **I** – **Ag<sub>2</sub>O**.



$0.0945 = 16y/(2M + 32y)$ , откуда  $M = 68.65 \cdot y$ , при  $y = 2$  подходит барий (137 г/моль). **II** – **BaO<sub>2</sub>**.



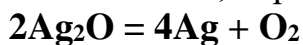
$0.44 = 44z/(2M + 60z)$ , откуда  $M = 20 \cdot z$ , при  $z = 2$  подходит кальций, **III** – **CaCO<sub>3</sub>**.



$0.514 = 46m/(M + 62m)$ , откуда  $M = 27.5 \cdot m$ , при  $m = 2$  подходит марганец, **IV** – **Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**.

Определим массу соли **V**: 1.5 моль H<sub>2</sub>O = 27 г – 15.7 % молярной массы, 1 моль соли **V** весит  $27/0,157 = 172$  г/моль. Металл должен совпасть с одним из металлов в солях **I–IV**, сравнительно маленькое значение молярной массы исключает барий и серебро. Если соль включает в себя кальций (40 г/моль) и 1.5 молекулы воды, то на неизвестный кислотный остаток останется не более

$172 - 40 - 27 = 105$  г/моль. Среди распространенных кислотных остатков близкую молярную массу имеют фосфат и сульфат. Последний отличается по молярной массе от полученного значения на 9 г/моль, т.е. на половину молекулы воды. Таким образом, описаны превращения гипса, **V** –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , переходящий при прокаливании в  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .



За каждое верно определенное вещество по 1.5 балла, за уравнения реакций по 0,5 балла, всего 10 баллов.

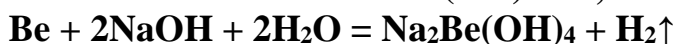
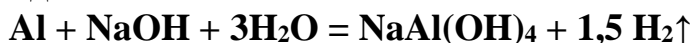
2.  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  обезвоживается при более высокой температуре, также при высоких температурах разлагается  $\text{MnO}_2$  с образованием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Ответ: **IV** и **V** (по 1 баллу, всего 2 балла, за выбор трех вариантов минус 1 балл, более трех – минус 2 балла, но не ниже 0 баллов).

Всего максимум 12 баллов.

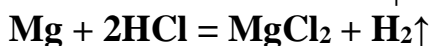
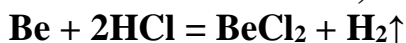
### Задание 3.

1. В щелочи растворяются только Al и Be. В случае с магнием реакция не идёт.



Очевидно, что цилиндр сделан не из магния.

В кислоте растворяются все три образца



(по 0.5 балла за реакцию и указание невозможности реакции, всего 3 балла).

2. Заметим, что при растворении Al и Be в кислоте и щелочи выделяется одинаковое количество водорода. Поэтому цилиндр может переместиться на второе место, только если на первое место по объему водорода выйдет образец из магния.

Пусть длина стороны куба  $a = 1$  см. Тогда его объем  $V = a^3 = 1 \text{ см}^3$

Объем шара  $V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi a^3 = 4,19 \text{ см}^3$

Объем цилиндра  $V = H \times \pi \times R^2 = a \times \pi \times (a/2)^2 = 0,785 \text{ см}^3$

Найдем объем газа, который выделится из образцов:

$V(\text{H}_2) = V \times \rho / M \times 22,4 \times X$  ( $X = 1$  для Mg, Be и  $X = 1,5$  для Al)

Образец	V, см <sup>3</sup>	V(H <sub>2</sub> ), л		
		Al	Mg	Be
Куб	1	<b>3,36</b>	1,62	4,56
Шар	4,19	14,1	<b>6,8</b>	19,2
Цилиндр	0,785	2,64	–	<b>3,59</b>

Если из магния был бы сделан куб, то он не вышел бы на первое место по объему водорода. Следовательно, **из магния состоит шар**. В условиях, когда магний не растворяется, на первом месте находится **цилиндр**, это выполняется только при условии, что он сделан **из бериллия**. Значит **куб из алюминия (по 1 баллу за соотношение, всего 3 балла)**.

3. Суммарный объем всех трех образцов равен 5,97 см<sup>3</sup>. Суммарный объем водорода 13,75 л (13750 см<sup>3</sup>), что превышает суммарный объем образцов приблизительно в **2300 раз. (2 балла)**

4. Расчёт ранее велся на произвольное количество металлов, соответствующее  $a = 1$  см. Выразим массу металлов через  $a$ :

$$m(\text{Be}) = 1.84 \times a \times \pi \times (a/2)^2 = 1.445a^3$$

$$m(\text{Al}) = 2.7a^3$$

$$m(\text{Mg}) = 1.74 \times 4\pi a^3 / 3 = 7.29a^3$$

Общая масса равна  $1.445a^3 + 2.7a^3 + 7.29a^3 = 11.435a^3 = 20$ . Откуда  $a = 1.2$  см. **(2 балла)**

**Всего максимум 10 баллов.**

#### Задание 4.

1. Как следует из первой реакции, энергия связи O–H равна 464 кДж/моль. Выразим энтальпию второй реакции через энергии связи в реагентах и продуктах:

$$\Delta H_2 = E(\text{H–H}) - E(\text{O–H}) = 436 - 464 = -28 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

2. В ходе реакции 3 происходит разрыв двойной связи O=O в молекуле кислорода и образование связи OH:

$$\Delta H_3 = E(\text{O=O}) - E(\text{O–H}) = E(\text{O=O}) - 464 = 34 \text{ кДж/моль}$$

Откуда  $E(\text{O=O}) = 34 + 464 = 498$  кДж/моль **(2 балла)**

3. В результате реакции 4 разрывается связь H–H и образуется связь O–H. Энтальпия этого процесса совпадает с энтальпией реакции 2:

$$\Delta H_4 = E(\text{H–H}) - E(\text{O–H}) = 436 - 464 = -28 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

Также можно обратить внимание на то, что реакция 5 противоположна реакции 1. Следовательно, она имеет противоположное значение энтальпии:

$$\Delta H_5 = -\Delta H_1 = -464 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

4. Нужно рассчитать энтальпию реакции  $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ .

Эта энтальпия, выраженная через энергии связи, равна:

$$\Delta H = E(\text{H–H}) + 0.5 E(\text{O=O}) - 2 E(\text{O–H}) = 436 + 0.5 \cdot 498 - 2 \cdot 464 = -243 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

**Всего максимум 10 баллов**

## 10 класс

### Задание 1.

1. Количество вещества газа  $n = 1.00 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.0446 \text{ моль}$

Молярная масса газа:  $1.25 \text{ г} / 0.0446 \text{ моль} = 28 \text{ г/моль}$  (2 балла)

Газы, соответствующие этой молярной массе –  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ . (по 1 баллу за любые 2 верных газа, всего 2 балла)

2. Масса молекулы складывается из масс нейтронов и протонов. 1 моль каждой из этих частиц весит приблизительно 1 г. Тогда:

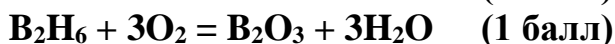
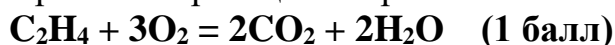
$$28 = n(\text{P}) + n(\text{N}) = n(\text{P}) + n(\text{P}) - 4$$

Откуда  $n(\text{P}) = 16$  и  $n(\text{N}) = 12$  (по 1 баллу, всего 2 балла)

Количество электронов совпадает с количеством протонов:  $n(e) = 16$ . (1 балл)

3. Перебор возможных вариантов молекул с учётом числа протонов и нейтронов ведёт к двум возможным формулам:  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Остальные найденные варианты либо не удовлетворяют условию о числе нейтронов и протонов, либо не подчиняются правилам валентности.

Уравнения реакций сгорания:



Вода – жидкий продукт, углекислый газ – газообразный, а оксид бора (III) – твёрдый. Тогда  $\text{X} - \text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Y} - \text{C}_2\text{H}_4$ . (по 1 баллу, всего 2 балла)

4. Боран самовоспламеняется на воздухе и сразу бы сгорел при смешении с кислородом без дополнительного поджигания. Газ в сосуде –  $\text{C}_2\text{H}_4$ . (1 балл)

**Всего максимум 12 баллов.**

### Задание 2.

Логично предположить, что одним из простых веществ является металл, другим – неметалл. При гидролизе данное вещество образует водородное соединение неметалла, которое сгорает с образованием оксида. Таким образом, необходимо найти твёрдый неметалл, образующий газообразный оксид. На эту роль подходят прежде всего углерод и сера.

Тогда вещество G – карбонат или сульфит металла, причём искомым металл с большой вероятностью двухвалентный (карбонаты одновалентных металлов, как правило, растворимы, а карбонаты трёхвалентных металлов неустойчивы).

При этом из условия не следует прямо, какое из простых веществ – A или B – металл. Обозначив массу металла за  $x$ , решим четыре несложных уравнения.

A – металл, G – карбонат:

$$\frac{x+60}{x} = \frac{5}{2}$$

Откуда  $x = 40$ , что соответствует кальцию.

B – металл, G – карбонат:

$$\frac{x+60}{x} = \frac{5}{1.2}$$

Откуда  $x = 19$ , что соответствует фтору и не подходит к условию задачи.

A – металл, G – сульфит:

$$\frac{x+80}{x} = \frac{5}{2}$$

Откуда  $x = 53.33$ , что находится между марганцем и хромом.

B – металл, G – сульфит:

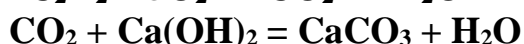
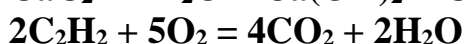
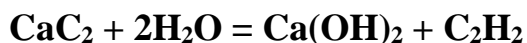
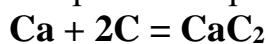
$$\frac{x+80}{x} = \frac{5}{1.2}$$

Откуда  $x = 25.3$ , что находится между магнием и алюминием.

Среди рассмотренных вариантов условию полностью соответствует только кальций. Тогда A – Ca, B – углерод C (по 1 баллу, всего 2 балла).

Количество вещества кальция равно  $2/40 = 0.05$  моль, а количество вещества углерода составляет  $1.2/12 = 0.1$  моль. Тогда они реагируют в соотношении 1:2, образуя карбид кальция. Соединение C –  $\text{CaC}_2$  (1 балл). Гидролиз последнего ведёт к образованию ацетилена (D –  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) (1 балл) и взвеси E –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1 балл). При сгорании ацетилена образуется F –  $\text{CO}_2$  (1 балл). Осадок G – карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (1 балл).

2. Уравнения реакций:



(По 1 баллу за каждое уравнение).

**Всего максимум 12 баллов.**

### Задание 3.

1. Отношение массы карбоната металла к массе углерода составляет 1 к 0.162:

$$\frac{2x+60}{12} = \frac{1}{0.162}$$

Откуда  $x = 7$ , что соответствует литию Li. (2 балла)

2. **Многостенные** нанотрубки имеют большую плотность и в результате центрифугирования оказываются **на дне**. (1 балл)

3. Шестичленные циклы в нанотрубке могут быть ориентированы под разными углами к ее оси, поэтому не следует ожидать, что окружность перпендикулярного этой оси сечения включает целое число циклов. Для решения нужно представить трубку как развёрнутый лист площадью  $2\pi r \cdot l$ , состоящий из шестиугольников. Площадь одного шестиугольника может быть выражена через длину его стороны как  $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$  и равна  $0.0524 \text{ нм}^2$ .

При этом каждый атом углерода в шестиугольнике принадлежит трём шестиугольникам, так что можно сказать, что один шестиугольник состоит из

двух целых атомов углерода. Тогда в нанотрубке из 36000 углерода 18000 шестиугольников общей площадью  $18000 \cdot 0.0524 \text{ нм}^2 = 943 \text{ нм}^2$ . Поскольку радиус трубки равен 0.3 нм, её длина равна  $943 / (2 \cdot \pi \cdot 0.3) = 500 \text{ нм}$ . (3 балла)

4. Воспользуемся аналогичными рассуждениями. Площадь одной трубки равна  $\pi \cdot 0.6 \cdot 1200 = 2262 \text{ нм}^2$ . Трубка содержит  $2262 / 0.0524 = 43167$  шестиугольников или 86334 атомов углерода.

Общее количество штук атомов углерода равно  $6.022 \cdot 10^{23} \cdot 0.003 / 12 = 1.5 \cdot 10^{20}$

Количество трубок равно:  $N = 1.5 \cdot 10^{20} / 86334 = 1.7 \cdot 10^{15}$  штук. (3 балла)

5. Для ответа на данный вопрос необходимо составить неравенство вида:

$$1.5 - 0.35 \cdot x > 0.15$$

Откуда получаем, что  $x < 3.86$ . Трубка может включать три внутренних слоя. Максимальное количество слоёв равно 4. (3 балла)

**Всего максимум 12 баллов.**

#### Задание 4.

1. Теплоту реакции изомеризации I в III можно выразить как разность теплот образования продуктов и реагентов:

$$Q(I \rightarrow III) = Q_{\text{обр}}(III) - Q_{\text{обр}}(I) = -11.2 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Если для вычисления использовать теплоты сгорания, то из теплот сгорания реагентов необходимо вычитать теплоты сгорания продуктов:

$$Q(I \rightarrow V) = Q_{\text{сгор}}(I) - Q_{\text{сгор}}(V) = 7.1 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

2. Там, где теплоту перехода можно найти через теплоты образования, эту же теплоту можно выразить через теплоты сгорания, и наоборот. Например, для изомеризации I  $\rightarrow$  III можно записать следующее:

$$Q(I \rightarrow III) = Q_{\text{обр}}(III) - Q_{\text{обр}}(I) = Q_{\text{сгор}}(I) - Q_{\text{сгор}}(III) = -11.2 \text{ кДж/моль}$$

Теплота сгорания вещества I известна. Тогда  $Q_{\text{сгор}}(III) = 11.2 + 9173.1 = 9184.3$  кДж/моль

Рассуждая аналогичным образом, можно заполнить всю таблицу:

Кадиеп	I	II	III	IV	V
$Q_{\text{обр}}$ , кДж/моль	156.6	156.6	145.4	<b>165.7</b>	<b>163.7</b>
$Q_{\text{сгор}}$ , кДж/моль	9173.1	<b>9173.1</b>	<b>9184.3</b>	9164.0	9166.0

(по 0.5 балла за каждое значение)

3. При восстановительном озонлизе происходит разрыв C=C связи с образованием соответствующих карбонильных (C=O) соединений. Анализ структуры этих соединений позволяет понять, в каких местах располагались двойные связи в исходных молекулах.

Сопряжённые двойные связи присутствуют только в соединении V. Такой же фрагмент имеется в структуре продукта 2.

Из оставшихся трёх известных кадиенов каждый содержит как минимум одну двойную связь в каждом из циклов. Это будет приводить к разрыву

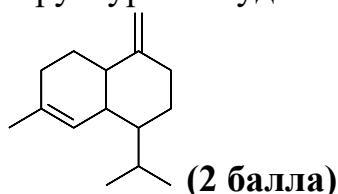
цикла. Однако продукт озонлиза 1 содержит шестичленный цикл. Следовательно, он образовался при окислении неизвестной структуры III.

В молекуле IV присутствует четырёхзамещённая двойная связь, которая при окислении даст две кето-группы. Вторая двойная связь приведёт к образованию кето-группы и альдегида. Таким образом, продукт окисления молекулы IV будет отличаться наличием одной альдегидной группы. Это структура 5.

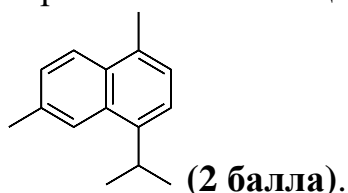
Оставшиеся вещества 3 и 4 – продукты озонлиза веществ I и II. Чтобы соотнести эти продукты с исходными молекулами, можно пронумеровать атомы в реагентах и продуктах, опираясь на узнаваемый фрагмент, например, на изопропильный заместитель. Такой анализ показывает, что I соответствует 3, а II – 4.

Таким образом, верное соотношение следующее: **I – 3, II – 4, III – 1, IV – 5, V – 2 (по 1 баллу за каждую пару).**

Чтобы воспроизвести структуру III, необходимо «сшить» места разреза вещества 1 с образованием шестичленного цикла. Однако можно заметить, что количество атомов углерода в этой молекуле на 1 меньше, чем в кадиненах. Оставшийся атом углерода был потерян в ходе озонлиза и перешёл в формальдегид. Его необходимо вернуть в соответствующую позицию. Тогда структура III будет выглядеть следующим образом:



4. При дегидрировании бициклической системы происходит ароматизация с образованием замещённого нафталина:



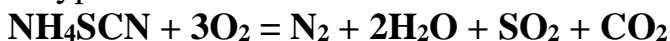
**Всего максимум 13 баллов.**

## 11 класс

### Задание 1.

1. Ионное строение указывает на присутствие  $\text{NH}_4^+$  в его составе, значит формула вещества А –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0.5 балла) – роданид (или тиоцианат) аммония. (0.5 балла)

2. Вещество сгорает в избытке кислорода с образованием  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  по уравнению:



Оксид фосфора поглощает воду:  $\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3$  либо  $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Оксид марганца поглощает газ-восстановитель ( $\text{SO}_2$ ):



Гидроксид калия поглощает углекислый газ:

$\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (поскольку  $\text{KOH}$  в избытке, образование кислой соли невозможно).

(По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 4 балла).

3. Определим количество поглощенного  $\text{CO}_2$ :  $n = 8.8/44 = 0.2$  моль, по уравнению реакции сгорания выделилось столько же  $\text{SO}_2$  и вдвое больше воды.

Значит  $\Delta m_1 = 18 \cdot 2 \cdot 0.2 = 7.2$  г (1 балл),  $\Delta m_2 = 64 \cdot 0.2 = 12.8$  г (1 балл).

По уравнению количество кислорода в три раза больше количества  $\text{CO}_2$ , значит объём израсходованного кислорода:  $V_1 = 22.4 \cdot 3 \cdot 0.2 = 13.44$  л. Но часть кислорода осталась в смеси с азотом в составе не поглотившихся 5 л. Количество азота равно количеству  $\text{CO}_2$ , значит его объём  $V = 22.4 \cdot 0.2 = 4.48$  л, следовательно, на непрореагировавший кислород приходится  $V_2 = 5 - 4.48 = 0.52$  л. Откуда начальный объём кислорода:  $V(\text{O}_2) = 13.44 + 0.52 = 13.96$  л (2 балла).

4. По закону Гесса:

$$Q = n \cdot (Q_c(\text{S}) + Q_c(\text{C}) + 2 \cdot Q_c(\text{H}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}))$$

$$Q = 0.2 \cdot (32 \cdot 9.28 + 12 \cdot 32.75 + 2 \cdot 2 \cdot 143 - 82) = 236 \text{ кДж (2 балла)}.$$

**Всего максимум 11 баллов.**

### Задание 2.

Очевидно, что X – металл, образующий при растворении в соляной кислоты и при прямой реакции с хлором хлориды в разных степенях окисления. Обозначив эти хлориды как  $\text{XCl}_m$  и  $\text{XCl}_n$ , выразим массовую долю хлора в каждом из соединений и поделим одно выражение на другое:

$$\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n) = \frac{35.5n}{X + 35.5n}, \quad \omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m) = \frac{35.5m}{X + 35.5m}$$

$$\frac{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n)}{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m)} = 1.172 = \frac{(X + 35.5m) \cdot n}{(X + 35.5n) \cdot m}$$



Откуда  $X = 6.106nm/(n-1.172m)$

Очевидно, что  $n$  больше  $m$ . Переберём различные варианты:

$n = 2, m = 1, X = 14.7$

$n = 3, m = 1, X = 10.0$

Дальнейшее увеличение  $n$  при  $m = 1$  не даёт результата.

$n = 3, m = 2, X = 55.85$ , что соответствует железу

Остальные значения  $n$  и  $m$  не дают разумных вариантов. Итак, **X – железо Fe (1 балл)**.

Тогда **A – FeCl<sub>2</sub> (1 балл), B – FeCl<sub>3</sub> (1 балл)**.

Широко известные качественные реакции – взаимодействие ионов железа с соответствующими кровяными солями. Тогда **C – K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (1 балл), D – K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (1 балл), E – KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] или Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (1 балл)**.

Высший стабильный оксид железа – **F – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 балл)**. При его восстановлении можно получить **G – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 балл) и H – FeO (1 балл)**.

Взаимодействие железа с угарным газом ведёт к образованию карбонила **J – Fe(CO)<sub>5</sub> (1 балл)**.

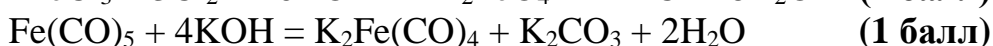
При взаимодействии карбонила железа с гидроксидом калия образуется соединение **K – K<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> (1 балл)**. Состав этого соединения можно установить, исходя из массовой доли железа. В расчёте на один атом железа молярная масса вещества равна  $M = 55.85/0.2272 = 245.8$  г/моль, а остаток после вычитания железа имеет массу 190 г/моль. Поочерёдное вычитание 28 (CO) в остатке даёт 78, что соответствует двум атомам калия. Кроме того, состав этого соединения поможет отгадать подсказка о равном числе атомов железа, калия и кислорода в K и N, если формула N ранее была установлена.

**M – Fe(OH)<sub>2</sub> (1 балл), L – Fe(OH)<sub>3</sub> (1 балл)**.

При окислении соединений железа хлором в щелочной среде образуются фиолетовые ферраты. Тогда **N – K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (1 балл)**.

Состав этого вещества может быть установлен расчётом. При образовании хлора из хлорид-иона на одну молекулу необходимо отнять два электрона. Предположим, что железо в N имеет высокую степень окисления  $+(3+x)$ , которая в результате реакции снижается до +3. Тогда атом железа принимает  $x$  электронов, что соответствует образованию  $x/2$  молекул хлора. Тогда  $n(N) = n(Cl_2) \cdot 2/x = 0.0163 \cdot 2/x$ . Молярная масса N равна  $M = m/n = 1.98/(0.0163 \cdot 2/x) = 60.7x$ . Очевидно, что  $x = 1$  не даёт решений,  $x = 2$  даёт очень маленький остаток, недостаточный для кислорода и калия, а  $x = 3$  позволяет рассчитать формулу K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (которую легче найти, если уже известна формула K).

Уравнения реакций:

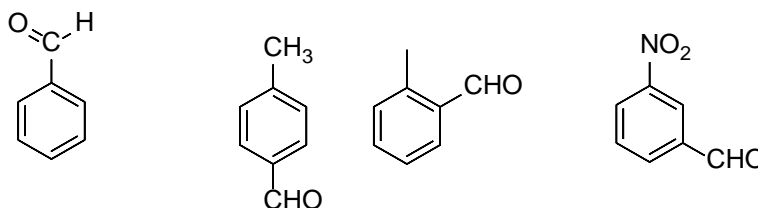


Формальная степень окисления железа в K<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> равна **-2**, поскольку CO в карбонилах металлов – незаряженный лиганд. **(1 балл)**

**Всего максимум 18 баллов.**

### Задание 3.

1. Формилирование подразумевает введение в ароматическое соединение СНО группы:



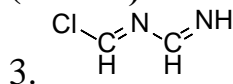
При этом необходимо учитывать ориентирующее влияние заместителя. В случае толуола возможно образование как орто, так и пара-продукта.

**(По 1 баллу за каждую структуру, всего 4 балла.)**

2. Из угарного газа и хлороводорода образуется нестабильный хлористый формил (хлорангидрид муравьиной кислоты):



**(1 балл)**



3.

**(2 балла)**

4. Найдём соотношение атомов азота и кислорода:

$$21.89/16 : 19.16/14 = 1.368 : 1.369 = 1:1$$

Предположим, что молекула содержит 1 атом азота и 1 атом кислорода. Тогда её молярная масса равна  $16/0.2189 = 73$  г/моль, а масса остатка равна  $73 - 16 - 14 = 43$  г/моль. Разумно предположить, что большая часть этой массы приходится на углерод. Тогда формула молекулы C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO **(1 балл)**.

Широко используемый растворитель с такой формулой – диметилформамид HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **(по 1 баллу за структуру и название, всего 2 балла)**.

5. Обозначим галогенид Z как ЭСl<sub>n</sub>. Тогда формула Y будет ЭОСl<sub>n-2</sub>. Массовая доля хлора в первом веществе равна  $35.5n/(Э + 35.5n)$ , а в продукте гидролиза –  $35.5(n-2)/(Э + 35.5(n-2) + 16)$ . Запишем выражение для разности массовых долей:

$$\omega_2 - \omega_1 = \frac{35.5(n-2)}{(Э + 35.5(n-2) + 16)} - \frac{35.5n}{(Э + 35.5n)} = 0.1576$$

Последнее соотношение удобно решать не в общем виде, а для целых значений  $n > 2$  (поскольку речь идёт о частичном гидролизе). При  $n = 5$  Э = 31, что соответствует фосфору. Тогда Z – PCl<sub>5</sub>, Y – POCl<sub>3</sub> **(по 1 баллу)**.

**Всего максимум 12 баллов.**

### Задание 4.

Поскольку при сгорании пиколината хрома полученная газовая смесь не полностью поглощается щёлочью, она, вероятно, содержит азот. Оставшиеся три элемента в соответствующей органической кислоте – это водород, углерод

и кислород. Предположив, что пиколинат хрома содержит один атом металла, состав соединения можно выразить формулой  $\text{CrC}_n\text{H}_m\text{N}_x\text{O}_y$ , а уравнение реакции сгорания записать следующим образом:



Газовая смесь продуктов сгорания после удаления паров воды содержит  $(2n+x)$  моль газов, а после удаления углекислого газа –  $x$  моль газов. Уменьшение объёма в 13 раз позволяет рассчитать соотношение  $n$  и  $x$ :  $(2n+x)/x = 13$ , тогда  $n = 6x$ .

В результате сгорания было получено 0.258 г воды, что соответствует 0.0143 моль воды. Масса полученного оксида хрома (III) равна 0.182 г, что соответствует 0.0012 моль вещества. Тогда исходного пиколината было в два раза больше, 0.0024 моль. Как следует из уравнения реакции, отношение количества воды к количеству оксида хрома (III) есть  $m = 0.0143/0.0012 = 12$ . Молярная масса пиколината хрома равна  $1/0.0024 = 417$  г/моль. Из массовой доли хрома получается значение  $52/0.1243 = 418$  г/моль. За вычетом хрома и водорода получаем остаток  $353-354$  г/моль, который равен  $12n + 14x + 16y$  или  $86x + 16y$  (с учётом ранее полученного равенства  $n = 6x$ ).

Таким образом, имеем следующее:  $356 = 86x + 16y$ . Найдём  $y$ , соответствующий целым значениям  $x$ :

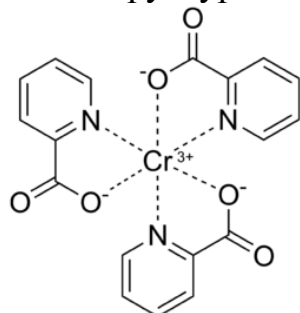
$$x = 1, y = 16.7$$

$$x = 2, y = 11.3$$

$$x = 3, y = 6.0$$

Как видно, разумные значения получаются только в последнем варианте. Тогда  $y = 6$ ,  $x = 3$ ,  $n = 18$  и  $m = 12$ , что даёт формулу  **$\text{CrC}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_6$  (4 балла)**.

2. Обратим внимание, что все количества всех органических атомов в молекуле кратны 3. Тогда формулу можно записать в виде  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ , а с учётом того, что в молекуле должна быть карбоксильная группа (без водорода) -  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_3$ . Оставшиеся после выделения карбоксильной группы атомы с учётом небольшого числа атомов водорода могут соответствовать гетероциклической системе пиридина. При этом для координации с атомом хрома азот должен располагаться как можно ближе к ароматической системе. Тогда структура молекулы следующая:



**(3 балла)**

3. Объём одной таблетки равен  $\pi(5/2)^2 \cdot 10 = 196$  мм<sup>3</sup> или 0.196 см<sup>3</sup>. Её масса равна  $1.4 \cdot 0.196 = 0.275$  г. Если каждая таблетка содержит по 200 мкг Cr, то содержание пиколината хрома равно  $200/0.1243 = 1609$  мкг или 1.61 мг.

Массовая доля вещества в таблетке равна  $1.61/275 = 0.0059$  или **0.59 %**. (2 балла)

**Всего максимум 9 баллов**

**Задание 5.**

1.  $PP = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ ,  $PP = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ ,  $PP = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]$  (по 1 баллу, всего 3 балла).

2. Найдём количество вещества  $PbCl_2$ :  $n = 0.474/278.1 = 0.0017$  моль.

Концентрация ионов свинца в результате полной диссоциации равна:  $[Pb^{2+}] = 0.0017/0.1 = 0.017$  моль/л (здесь 0.1 – объём раствора в литрах). Концентрация ионов хлора будет в два раза выше: 0.034 моль/л.

Тогда  $PP = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 0.017 \cdot (0.034)^2 = 2.0 \cdot 10^{-5}$  (2 балла)

3.  $PP = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$

С учётом того, что концентрации обоих ионов одинаковы в насыщенном растворе сульфата бария,  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-10}} = 1.05 \cdot 10^{-5} M$ .

Таким образом, в 1 л растворяется  $1.05 \cdot 10^{-5}$  моль сульфата бария, а в 100 г воды –  $1.05 \cdot 10^{-6}$  моль. Масса соли равна  $233 \cdot 1.05 \cdot 10^{-6} = 2.44 \cdot 10^{-4} g$  (2 балла)

4. Запишем произведения растворимости трёх веществ:

$PP_1 = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ ,  $PP_2 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ ,  $PP_3 = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

Выразим из каждого произведения растворимости концентрацию ионов кальция на пороге осаждения:

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_1}{[OH^-]^2} = \frac{5.5 \cdot 10^{-6}}{0.02^2} = 0.01375 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_2}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.3 \cdot 10^{-4}}{0.02} = 0.0065 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{PP_3}{[PO_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-29}}{0.002^2}} = 1.36 \cdot 10^{-8} M \text{ (1 балл)}$$

Видно, что для осаждения фосфата необходима наименьшая концентрация ионов кальция, а для осаждения гидроксида – наибольшая. Таким образом, **сначала выпадет осадок фосфата кальция, затем – осадок сульфата, затем – осадок гидроксида.** (1 балл, в том числе при отсутствии расчета).

**Всего максимум 11 баллов.**