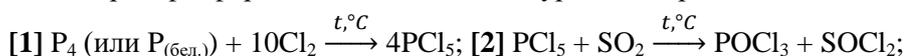
**Задание 1.** (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. Таких веществ можно придумать довольно много, например H_2O и любой жидкий углеводород C_xH_y , H_2O и CCl_4 или H_2O и перфторорганические вещества, такие как перфтордекалин $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$.

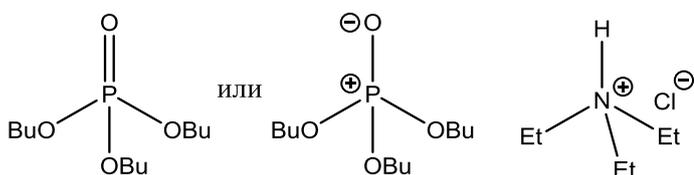
Разное расположение жидкостей в сосуде по высоте обеспечивается их различными **плотностями**. Например, если капля жидкости 1 объёмом V_1 находится внутри жидкости 2, то на жидкость 1 действуют диаметрально противоположно направленные сила Архимеда и сила тяжести: $F_{\text{общ}} = F_{\text{арх}} - F_{\text{тяж}} = \rho_2 g V_1 - m_1 g = \rho_2 g V_1 - \rho_1 g V_1 = g V_1 (\rho_2 - \rho_1)$. Заметим, что в случае $\rho_2 > \rho_1$ разность сил больше 0 и капля жидкости 1 будет выталкиваться вверх. Интересно, что в случае нахождения жидкостей в невесомости ($g = 0$) никакого расслоения происходить не будет.

Экстракт – органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения.

2. При сжигании фосфора в избытке хлора образуется PCl_5 , **хлорид фосфора(V) (вещество А)**. При взаимодействии пентахлорида фосфора с сернистым газом образуется вещество **В**. Заметим, что ТБФ $(\text{PO}(\text{OBu})_3)$ образуется по реакции **В** с бутанолом, значит **В** – POCl_3 , **хлористый фосфорил**. Отметим, что в качестве правильных названий засчитываются и многие другие варианты, например для PCl_5 – фосфор пятихлористый или оксохлорид фосфора для POCl_3 . Запишем уравнения реакций [1] – [3]:



[3] $\text{POCl}_3 + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{PO}(\text{OBu})_3 + 3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Структурные формулы ТБФ и хлорида триэтиламмония представлены на изображении ниже.



РЗЭ – редкоземельные элементы. Чаще всего к РЗЭ относят элементы 3 группы (III(B) для короткопериодной ПСХЭ), кроме элементов 7 периода, то есть Sc, Y, La и 14 4f-элементов, всего **17 элементов**. Иногда Sc не включают в РЗЭ, поэтому ответ без него (**16 шт.**) тоже считается **верным**.

РЗЭ очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств. Это объясняется почти одинаковым строением наружных электронных уровней их атомов, электронная конфигурация которых может быть представлена краткой формулой $(n-1)d^1ns^2$ либо $(n-1)d^0ns^2$. При образовании катиона удаляются электроны с внешних d- и s-оболочек, далёких от ядра, и увеличение заряда ядра практически не сказывается на свойствах атомов (из-за высокой степени экранирования электронами внутренних оболочек). Для РЗЭ наиболее характерна степень окисления +3, при этом ионные радиусы их катионов оказываются очень близкими, что и предопределяет схожесть их свойств. По химической активности большинство РЗЭ в виде простых веществ напоминают магний и кальций.

3. Для получения выражения, связывающего R с D и γ , нужно вынести член в знаменателе $C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}$ за скобку:

$$R = \frac{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}}{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} + 1} = \frac{Dr}{1 + Dr}$$

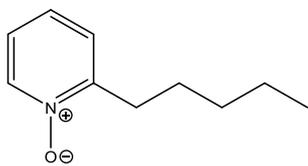
В случае однократной экстракции можно записать выражение для доли и концентрации в водной фазе неэкстрагированного вещества:

$$\alpha_{\text{водн}} = 1 - R = \frac{1}{1 + Dr}; C_{X, \text{водн}}^{n=1} = C_{X, \text{водн}}^0 \cdot \alpha_{\text{водн}}$$

То есть концентрация вещества в водной фазе уменьшается в $\alpha_{\text{водн}}$ раз каждую экстракцию. Тогда для n-кратной экстракции можно записать:

$$R_n = 1 - \alpha_{\text{водн}}^n = 1 - \frac{1}{(1 + Dr)^n}$$

4. Структурная формула α -амилпиридин-N-оксида приведена на рисунке слева внизу.



Высаливатель – вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов. Например, в случае катиона уранила присутствие NaNO_3 приводит к образованию недиссоциированных молекул $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которые экстрагируются в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_3$, где L - α -амилпиридин-N-оксид.

По условию задачи $D = 392$, $r = 1$ (равные объёмы органической и водной фаз), поэтому можно рассчитать степень извлечения:

$$R = \frac{Dr}{1 + Dr} = \frac{392}{393} = 99,745 \%$$

Отметим, что в аналогичных условиях при экстракции 1 М раствором ТБФ в хлороформе извлекают всего 74,8 % урана.

5. Уравнение экстракции железа(III) по условию задачи записывается аналогично золоту, за исключением источника элемента:



6. Рассчитаем мольное соотношение Au:Fe в черновом золоте с $\omega(\text{Fe}) = 5 \%$ (1 балл):

$$\frac{n(\text{Au})}{n(\text{Fe})} = \frac{56m(\text{Au})}{197m(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 0,95}{197 \cdot 0,05} = \frac{5,4}{1}$$

Рассчитаем степени извлечения для золота и для железа(III) (по 0,5 балла):

$$R_M = \frac{D_M r}{1 + D_M r} \Rightarrow R_{\text{Au}} = 98,59 \%; R_{\text{Fe(III)}} = 9,58 \%;$$

Мольное соотношение Au:Fe в готовом продукте будет определяться этим соотношением элементов в органической фазе, которое можно найти следующим образом (1 балл):

$$R = \frac{n_{X, \text{орг}}}{n_{X, \text{водн}}^0} \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} \frac{1}{5,4} = \frac{98,59}{9,58} = 10,29 \Rightarrow \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 55,57$$

Найдём мольные доли металлов в готовом продукте (по 0,5 балла), а затем массовую долю золота в нём (1 балл):

$$\frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{\chi_{\text{Au}}}{\chi_{\text{Fe}}} = 55,57 \Rightarrow \chi_{\text{Au}} = \frac{55,57}{56,57} = 98,23\%; \chi_{\text{Fe(III)}} = \frac{1}{56,57} = 1,77\%;$$

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{Au}} \cdot 197}{n_{\text{Au}} \cdot 197 + n_{\text{Fe}} \cdot 56} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{1}{55,57}} = 99,49\%$$

Независимо от способа решения, расчёт массовой доли золота в готовом продукте суммарно оценивается в 5 баллов.

7. Для нахождения мольного соотношения Au:Fe в черновом золоте нужно решить обратную задачу. Найдём мольное соотношение металлов в золоте с его массовым содержанием в 99,99% (1 балл), затем используем соотношение степеней извлечения металлов и найдём мольное соотношение металлов в черновом золоте (1 балл). По полученному соотношению найдём массовое содержание железа в черновом золоте (1 балл):

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = 99,99\% \Rightarrow \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}} = 2843 \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 2843 \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Au, водн}}^0} = 10,29$$

$$\frac{n_{\text{Au, водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), водн}}^0} = 276,3$$

Найдём массовое содержание железа в черновом золоте:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} 276,3} = 0,103 \%$$

Система оценивания:

| | | |
|----|---|---------------------------|
| 1. | Пара несмешивающихся веществ – 2 б., указание на плотность – 1 б., определение экстракта – 1 б. | 2+1+1 = 4 б. |
| 2. | Уравнения реакций [1] – [3], структурные формулы продуктов реакции [3], названия веществ А, В – по 1 б., аббревиатура и число РЗЭ – по 1 б., объяснение сходства химических свойств (конфигурации) – 1 б. | 1·3+1·2+1·2+1·2+1 = 10 б. |

| | | |
|----|--|------------------|
| 3. | Выражение для $R = f(D,r)$ для однократной экстракции и для n -кратной экстракции – по 3 б. | 3+3 = 6 б. |
| 4. | Структурная формула – 1 б., высаливатель и его роль – по 1 б., степень извлечения урана в орг. фазу – 3 б. | 1+1+2+3 = 6 б. |
| 5. | Уравнение экстракции железа(III) – 2 б. | 2 б. |
| 6. | Чистота золота при однократной экстракции, найденная любым правильным способом – 5 б. | 5 б. |
| 7. | Максимальное массовое содержание железа, найденное любым правильным способом – 3 б. | 3 б. |
| | Всего: | 36 баллов |

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула плотности по водороду: $D = M(A)/M(H_2)$. Следовательно, $M(A) = D \cdot M(H_2) = 13,5 \cdot 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула **A** содержит в своем составе углерод. Так как молярная масса вещества **A** мала, можно сделать вывод о том, что элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах. Единственной трехатомной кислотой, подходящей под данные критерии, является синильная кислота HCN.

2. Номенклатурное название – циановодород(-ная кислота), тривиальное – синильная кислота. Называется синильной, потому что при взаимодействии с солями железа дает ярко-синие комплексы. Представитель семейства розоцветных, имеющий схожий запах с синильной кислотой – миндаль.

3. Рассчитаем число молекул в объемах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(HCN) = 155 \cdot 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_a = 0,001722 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,037 \cdot 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(HCN) = 3,5 \cdot 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,000035/27 = 1,296 \cdot 10^{-6}$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_a = 1,296 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,804 \cdot 10^{17}$ частиц.

4. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объема. $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$; $0,07 \text{ мг/дм}^3 = 0,07 \text{ мг/л}$.

$0,07 \text{ мг} = 0,00007 \text{ г}$; $n(HCN) = 0,00007/27 = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль; $C(HCN) = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Деактивация раствора происходит под действием кислорода как наиболее реакционноспособного вещества в составе воздуха. При этом могут образоваться несколько продуктов: $2HCN + O_2 = 2HOCN$ (циановая кислота) $\rightleftharpoons 2HNCO$ (изоциановая кислота); $2HCN + O_2 = 2CO + H_2O + N_2$ (азот).

5. $m(HCN) = \rho \cdot V = 0,69 \cdot 2 = 1,38$ г. $n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 1,38/27 = 0,051$ моль.

Так как изменением плотности раствора в результате смешения можно пренебречь, будем считать, что $\rho = 1$ г/мл, тогда $V_{p-ра} = 101,4$ мл. Молярная концентрация $C_0(HCN) = n(HCN)/V_{p-ра} = 0,051/0,1014 = 0,5$ моль/л.

Для расчета pH используем формулу для концентрированных слабых кислот, для которых $[H^+] \ll C_0(HCN)$.

$$K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_0(HCN) - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C_0(HCN)} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a C_0} \approx 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{ pH} = -\lg[H^+] = 4,59.$$

В результате смешения растворов объем станет равным 151,4 мл, а количество вещества увеличится на $(0,005 \cdot 50)/27 = 0,00926$ моль. Следовательно, молярная концентрация станет равна $0,06026/0,1514 = 0,4$ моль/л.

6. Простое вещество **X** – углерод, так как известно, что он имеет наибольшее количество аллотропных модификаций. Примеры аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен. Раз речь идет про неполное окисление углерода, то вещество **Y** – CO, а реакция [1] выглядит так:



Определим состав молекулы вещества **Z**. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li_3H , BeH_2 , NH_3 . Из этого списка Li_3H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, то есть **Z** – NH_3 . Таким образом реакция [2] может быть записана следующим образом: [2] $CO + NH_3 = HCN + H_2O$.

7. Строение молекулы **B** (CO): $^-C \equiv O^+$

Строение молекулы **A** (HCN) – обе формы: $A_1 = H-C \equiv N$ $A_2 = H-N \equiv C$

Ядовитой является вторая форма, A_2 , так как она содержит двухвалентный углерод.

Оба вещества, угарный газ и синильная кислота являются токсичными. Угарный газ легко образует комплексы с гемоглобином, понижая связывание гемоглобина с кислородом, а синильная кислота образует прочнейшие

комплексы с ионами железа, в том числе с теми, что находятся в составе активных центров ферментов, при этом они теряют свойства, нарушая разные метаболические пути, в том числе клеточное дыхание.

Константа равновесия процесса изомеризации $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ равна $K_p = \frac{\bar{P}(\text{HCN})}{\bar{P}(\text{HNC})} = \frac{\bar{\chi}(\text{HCN})}{\bar{\chi}(\text{HNC})} = \frac{99.5\%}{0.5\%} = 199$,

где \bar{P} – равновесное давление, $\bar{\chi}$ – равновесная мольная доля.

8. Реакция [3] – реакция нейтрализации синильной кислоты. Затем по условию полученную соль окисляют серой, при этом образуется тиоцианат калия. Это соединение образует кроваво-красные растворы с солями железа(III). В этом растворе содержатся разные формы общей формулой $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, где n варьируется от 1 до 5, но расчет по массовой доле позволяет заключить, что продуктом реакции [5] подразумевалось вещество состава $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Цианид калия в реакции [6] с высокой константой равновесия образует гексацианокомплекс железа(II), широко известным свойством которого является способность реагировать с солями железа(III) с выпадением осадка синего цвета, во многих источниках описываемый составом $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, что может быть подтверждено расчетом массовой доли калия. В реакции [8] нитрат серебра(I) реагирует с избытком цианистого калия, при этом серебро(I) образует комплекс с координационным числом $\text{KЧ}=2$. Этот цианокомплекс по дальнейшей реакции на схеме восстанавливается цинком до металлического серебра, при этом цинк окисляется до степени окисления +2 с соответствующим $\text{KЧ}=4$. Уравнения реакций:

[3] $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} (\text{B}) + \text{H}_2\text{O}$; [4] $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN} (\text{C})$; [5] $3\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{SCN})_3 (\text{D}) + 3\text{KCl}$;

[6] $6\text{KCN} + \text{FeCl}_2 = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{E}) + 2\text{KCl}$; [7] $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3 = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{F}) + 3\text{KCl}$;

[8] $2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] (\text{G}) + \text{KNO}_3$; [9] $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Ag}$;

Систематические названия веществ: **B** – KCN – цианид калия; **C** – KSCN – тиоцианат или роданид калия; **E** – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия; **F** – $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) железа(III)-калия;

Тривиальные названия веществ: **E** – желтая кровавая соль; **F** – берлинская лазурь, турнбулева синь.

Система оценивания:

| | | |
|----|--|---------------------------|
| 1. | Установление формулы соединения А 1 б., расчеты 1 б. | 1+1=2 б. |
| 2. | Названия по 0,5 б., происхождение названия 0,5 б., миндаль 0,5 б. | 2·0,5+0,5+0,5=2 б. |
| 3. | Расчеты числа молекул А по 1 б. | 1+1=2 б. |
| 4. | Расчет концентрации 1 б. Уравнение реакции 1 б. | 1+1=2 б. |
| 5. | Расчет концентраций по 1 б., pH 2 б. | 1+1+2=4 б. |
| 6. | Вещества X – Z по 0,5 б., аллотропы по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б. | 3·0,5+4·0,5+2·1=5,5 б. |
| 7. | Строение молекул по 0,5 б., указание ядовитой формы 1 б. (неверное минус 1 б.), механизмы действия по 0,5 б., константа равновесия 2 б. | 3·0,5+1+2·0,5+2=5,5 б. |
| 8. | Формулы веществ B-G по 0,5 б., уравнения реакций [3-9] по 1 б., систематические названия B, C, E и F, тривиальные названия E и F по 0,5 б. | 6·0,5+7·1+(4+2)·0,5=13 б. |
| | Всего | 36 баллов |

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

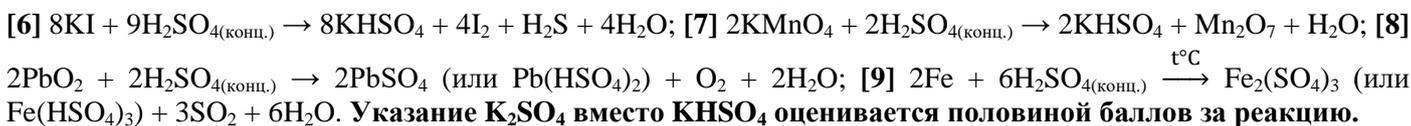
1. При сжигании серосодержащего соединения в избытке кислорода образуется **сернистый газ (сернистый ангидрид) А = SO₂**, который действительно бесцветный и обладает резким запахом жженных спичек. Дальнейшее окисление SO₂ включает в себя образование **серного газа (серного ангидрида) В = SO₃**. Теперь можно написать уравнения реакций:

[1] $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C, p, кат}} 2\text{SO}_3$; [2] $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; [3] $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$; [4] S_8 (или S) + 8O₂ $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$ 8SO₂; [5] $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

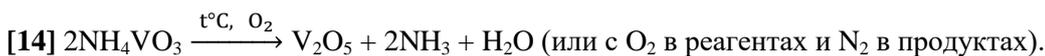
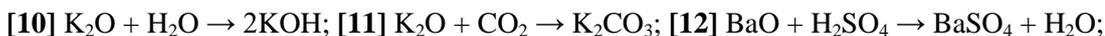
2. Олеумом называют раствор серного ангидрида (SO₃) в серной кислоте (H₂SO₄). При взаимодействии SO₃ с чистой водой выделяется очень большое количество тепла, вследствие чего происходит закипание раствора с образованием очень устойчивого и трудноулавливаемого серноокислотного аэрозоля (тумана). При взаимодействии серного ангидрида с концентрированной серной кислотой тепла выделяется заметно меньше, это позволяет отводить его на теплообменниках и использовать для получения электрической энергии и обогрева близлежащих жилых домов.

3. Концентрированная серная кислота проявляет довольно сильные окислительные свойства, а также может действовать как водоотнимающий агент. С иодидом калия H₂SO_{4(конц.)} реагирует, бурно окисляя его с образованием иода. В среде H₂SO_{4(конц.)} перманганат-ион протонируется с промежуточным образованием марганцевой кислоты, которая протонируется далее и затем отщепляет молекулу воды (HMnO₄ + H⁺ → MnO₃⁺ + H₂O) с образованием иона MnO₃⁺. На заключительной стадии MnO₃⁺ присоединяет молекулу HMnO₄ и в результате отщепления иона H⁺ (MnO₃⁺ + HMnO₄ → Mn₂O₇ + H⁺) образуется оксид марганца(VII). H₂SO_{4(конц.)} медленно растворяет оксид свинца(IV), при этом в раствор переходят ионы, содержащие свинец в степени окисления

+4, которые быстро окисляют имеющийся в растворе кислород. Металлическое железо пассивируется в среде $H_2SO_{4(конц.)}$, поэтому для протекания реакции необходимо нагревание.



4. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае $C = K_2O$, $D = BaO$ и $H = KCl$. Догадаться об этих металлах можно и без этой информации, используя данные об образовании поташа (K_2CO_3). Отсюда можно понять, что степень окисления оксидов изменяется от +1 до +5 и тогда нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид E трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, что наводит на мысль об алюминии и тогда $E = Al_2O_3$. Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид $F = SiO_2$. Поскольку катализатор называется ванадиевым, а G – играет главную каталитическую роль, то $G = V_2O_5$. Запишем уравнения реакций:



БАВ – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 .

5. При взаимодействии K_2O с SO_3 может образоваться K_2SO_4 или $K_2S_2O_7$, но только последний разлагается водой с образованием кислой соли $KHSO_4$. Тогда $I = K_2S_2O_7$. В составе V_2O_5 ванадий находится в степени окисления +5; при передаче двух электронов от SO_2 он перейдет в степень окисления +3 и тогда $J = KV(SO_4)_2$. Реакция образования K представляет собой замещение летучего кислотного оксида SO_3 при помощи SiO_2 с образованием силиката ванадия(III) неизвестного состава. Однако, при окислении этого силиката кислородом с регенерацией ванадия(V) образующиеся V_2O_5 и SiO_2 находятся в соотношении 1 к 2, что позволяет установить состав $K = V_2Si_2O_7$. Каталитический цикл – система реакций с участием катализатора, при замыкании последовательности которых возникает циклический процесс связывания и регенерации катализатора и превращения исходных веществ в продукты. Ответ на вопрос о каталитическом цикле засчитывается за правильный, если участником олимпиады упомянуты **регенерация катализатора и превращение реагентов в продукты** в ходе данной последовательности реакций.

6. В момент времени $t = 0$ в реакционной смеси отсутствует продукт реакции SO_3 , тогда его парциальное давление равно 0. Преобразуем уравнение Борескова-Иванова в соответствии с этим условием:

$$r_0 = kp_{O_2} \cdot \frac{p_A}{p_A + \psi p_B} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{p_B^2}{p_A^2 \cdot p_{O_2}} \right]_{t=0} = kp_{O_2}$$

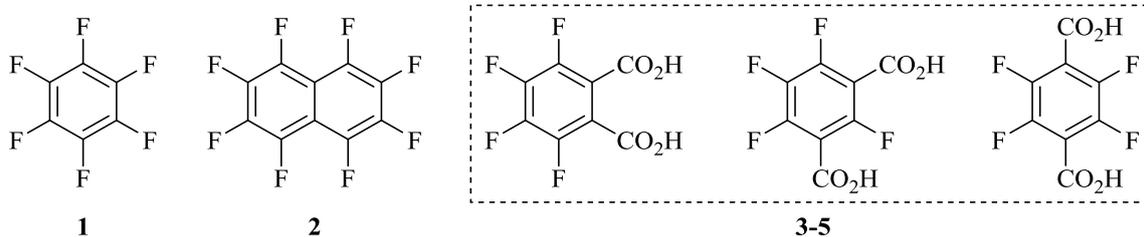
Тогда кинетический порядок по O_2 равен 1, а по SO_2 – 0.

Система оценивания:

| | | |
|----|--|---|
| 1. | Собственные (тривиальные) веществ A , B и уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б. | $2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = 7$ б. |
| 2. | Определение олеума – 1 б., выделение большого количества теплоты и образование тумана H_2SO_4 как причины растворения SO_3 в конц. H_2SO_4 – по 0,5 б. | $1 + 2 \cdot 0,5 = 2$ б. |
| 3. | Уравнения реакций [6] – [9] и указание нагревания в реакции [9] – по 1 б. | $4 \cdot 1 + 1 = 5$ б. |
| 4. | Формулы веществ C – H и уравнения реакций [10] – [14] – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры БАВ и три формулы оксидов – по 0,5 б. | $6 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 0,5 + 3 \cdot 0,5 = 13$ б. |
| 5. | Формулы веществ I – K и определение каталитического цикла – по 1 б. | $3 \cdot 1 + 1 = 4$ б. |
| 6. | Уравнение для r_0 и кинетические порядки по SO_2 и O_2 – по 1 б. | $1 + 2 \cdot 1 = 3$ б. |
| | Всего: | 34 балла |

Задание 4. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Структурные формулы веществ 1 – 5:

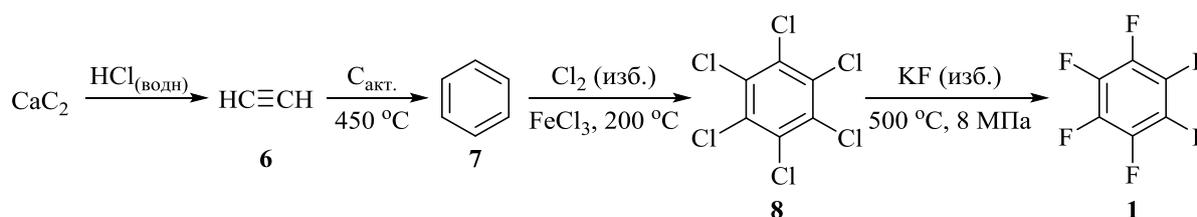


2. Мольный тепловой эффект реакции равен $Q = \Delta Q/\nu(\text{CH}_4) = 488 \text{ кДж}/(4,0 \text{ г}/16 \text{ г/моль}) = 1952 \text{ кДж/моль}$.

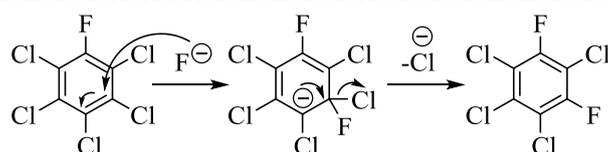
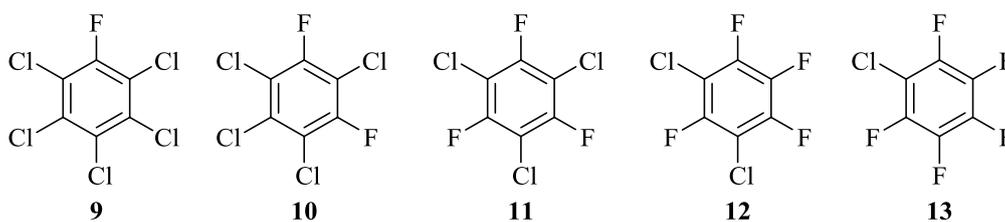
Термохимическое уравнение реакции сгорания метана во фторе: $\text{CH}_{4(r)} + 4\text{F}_{2(r)} \rightarrow \text{CF}_{4(r)} + 4\text{HF}_{(r)} + 1952 \text{ кДж}$.

Запишем уравнение энергетического баланса: было разорвано 4 связи C–H и 4 связи F–F, образовано 4 связи C–F и 4 связи H–F. Тогда $Q = 4 \cdot (E_{\text{св}}(\text{C–F}) + E_{\text{св}}(\text{H–F}) - E_{\text{св}}(\text{C–H}) - E_{\text{св}}(\text{F–F})) = 4 \cdot E_{\text{св}}(\text{C–F}) - 20 \text{ кДж/моль} = 1952 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{\text{св}}(\text{C–F}) = 493 \text{ кДж/моль}$.

3. Схема получения **8** начинается с реакции гидролиза карбида кальция соляной кислотой с образованием ацетилена (**6**). При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля происходит его тримеризация с образованием бензола (**7**). Каталитическое хлорирование бензола в присутствии активированного угля при нагревании явно должно приводить к образованию хлорзамещённого бензола; степень замещённости позволяет определить описание разработанного Н. Н. Ворожцовым метода получения **1** путём обмена атомов хлора на атомы фтора. Раз **1** содержит 6 атомов фтора, то **8** должен содержать 6 атомов хлора, следовательно, **8** – гексахлорбензол.



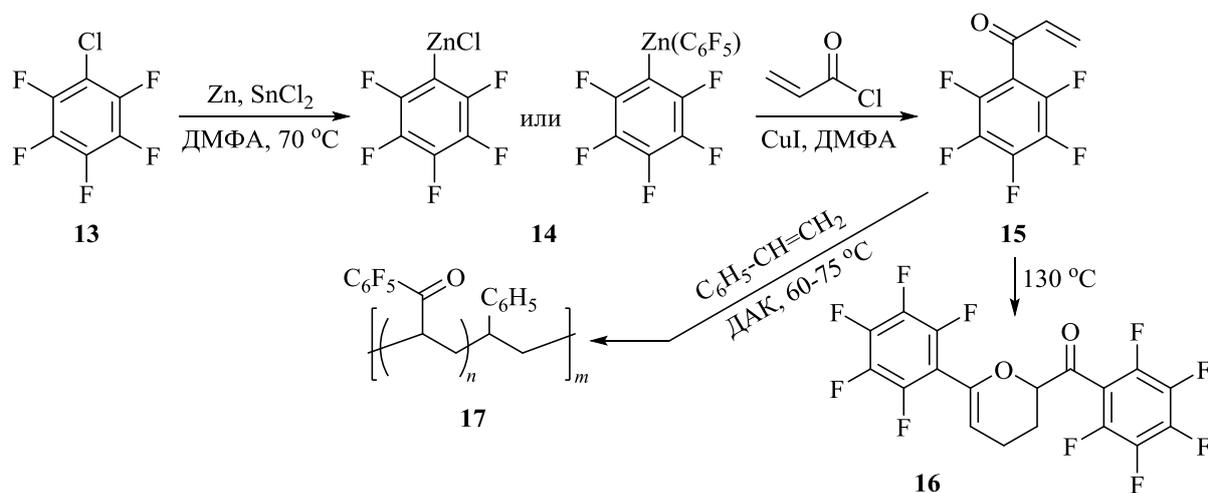
4. Замещение первого атома хлора на фтор приводит к образованию фторпентахлорбензола **9**. Далее возможно замещение атомов хлора в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение относительно введённого фтора. Указать точное направление замещения можно, пользуясь приведённым в условии механизмом (при этом важно иметь в виду, что атомы F и Cl обладают *-I* и *+M*-эффектами). Более прямой способ установить порядок замещения заключается в подсказке, что в молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны, что возможно только для 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензола. Образование этого вещества возможно только при замещении атомов хлора в *мета*-положениях относительно фтора, тогда **10** – 1,3-дифтор-2,4,5,6-тетрахлорбензол. Дальнейшее замещение атомов хлора в **11** определяется однозначно: **12** – 1,2,3,5-тетрафтор-4,6-дихлорбензол и **13** – пентафторхлорбензол.



электронная плотность в **9** сосредоточена в положениях 1, 3 и 5, атака нуклеофилом F⁻ невыгодна

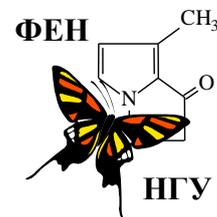
5. Образование металлоорганического соединения **14** при взаимодействии пентафторхлорбензола с цинком аналогично образованию реактивов Гриньяра; аналогично им, образующийся пентафторцинкхлорид находится в равновесии Шлёнка с $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, изображение любой из приведённых структур в качестве **14** оценивается полным баллом. Далее при добавлении акрилоилхлорида к **14** происходит отщепление хлорида цинка, в результате образуется пентафторфенилвинилкетон (**15**), что дополнительно подтверждается приведённым значением массовой доли. При нагревании вещества **15** происходит его димеризация, что устанавливается из количества циклов (два цикла C_6F_5 относятся к двум изначальным фрагментам **15**), образование же шестичленного цикла с атомом кислорода говорит о протекании реакции гетеро-Дильса-Альдера между диеновым фрагментом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ и диенофильным $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$. Из этих соображений устанавливается структурная

формула **16**. Вещество **17** же является сополимером **15** и стирола, изображение мономерных звеньев в любом стехиометрическом отношении оценивается полным баллом.



Система оценивания:

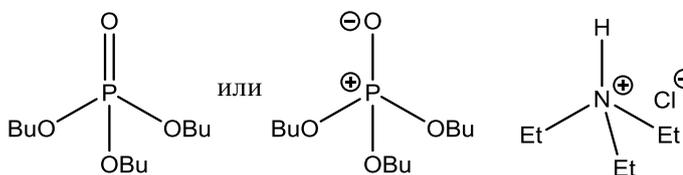
| | | |
|----|--|-----------------|
| 1. | Структурные формулы веществ 1 – 5 – по 1 б. | 5·1 = 5 б. |
| 2. | Мольный тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение реакции, расчёт энергии связи C–F – по 1 б. | 1+1+1 = 3 б. |
| 3. | Структурные формулы веществ 6 – 8 – по 1 б. | 3·1 = 3 б. |
| 4. | Структурные формулы веществ 9 – 13 – по 1 б. | 5·1 = 5 б. |
| 5. | Структурные формулы веществ 14 – 17 – по 2 б. | 4·2 = 8 б. |
| | Всего: | 24 балла |

**Задание 1.** (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. Таких веществ можно придумать довольно много, например H_2O и любой жидкий углеводород C_xH_y , H_2O и CCl_4 или H_2O и перфторорганические вещества, такие как перфтордекалин $C_{10}F_{18}$. Разное расположение жидкостей в сосуде по высоте обеспечивается их различными **плотностями**. Например, если капля жидкости 1 объёмом V_1 находится внутри жидкости 2, то на жидкость 1 действуют, диаметрально противоположно направленные, сила Архимеда и сила тяжести: $F_{общ} = F_{арх} - F_{тяж} = \rho_2 g V_1 - m_1 g = \rho_2 g V_1 - \rho_1 g V_1 = g V_1 (\rho_2 - \rho_1)$. Заметим, что в случае $\rho_2 > \rho_1$ разность сил больше 0 и капля жидкости 1 будет выталкиваться вверх. Интересно, что в случае нахождения жидкостей в невесомости ($g = 0$) никакого расслоения происходить не будет. Экстракт – органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения.

2. При сжигании фосфора в избытке хлора образуется **A** – PCl_5 , **хлорид фосфора(V)**. При взаимодействии пентахлорида фосфора с сернистым газом образуется вещество **B**. Заметим, что ТБФ $(PO(OBu)_3)$ образуется по реакции **B** с бутанолом, значит **B** – $POCl_3$, **хлористый фосфорил**. Отметим, что в качестве правильных названий засчитываются и многие другие варианты, например для PCl_5 – фосфор пятихлористый или оксихлорид фосфора для $POCl_3$. Запишем уравнения реакций [1] – [3]:

[1] P_4 (или $P_{(бел.)}$) + $10Cl_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 4PCl_5$; [2] $PCl_5 + SO_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} POCl_3 + SOCl_2$; [3] $POCl_3 + 3C_4H_9OH + 3N(C_2H_5)_3 \rightarrow PO(OBu)_3 + 3NH(C_2H_5)_3Cl$. Структурные формулы ТБФ и хлорида триэтиламмония представлены на изображении ниже.



РЗЭ – редкоземельные элементы, их очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств. По химической активности большинство лантаноидов в виде простых веществ напоминают магний и кальций. Для них наиболее характерна степень окисления +3, для церия устойчивы соединения

со степенью окисления +4. Химические свойства РЗЭ схожи, поскольку почти все они образуют соединения со степенями окисления +3, при этом ионные радиусы их катионов оказываются очень близкими. Наконец, поскольку удаляются электроны с далёкой от ядра 4f оболочки, то увеличение заряда ядра практически не сказывается на свойствах атомов (чего не скажешь об атомах элементов начальных периодов), ввиду его большого значения и высокой степени экранирования электронами внутренних оболочек. Чаще всего к РЗЭ относят элементы 3 группы (III(B) для короткопериодной ПСХЭ), кроме элементов 7 периода, то есть Sc, Y, La и 14 4f-элементов, в итоге **17 химических элементов**. Иногда скандий не включают в РЗЭ, поэтому ответ без учёта этого элемента (**16 шт.**) тоже считается верным.

РЗЭ – редкоземельные элементы, их очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств.

3. Для получения выражения, связывающего R с D и r, нужно вынести член в знаменателе $C_{X, водн} \cdot V_{водн}$ за скобку:

$$R = \frac{C_{X, орг} \cdot V_{орг}}{C_{X, орг} \cdot V_{орг} + C_{X, водн} \cdot V_{водн}} = \frac{\frac{C_{X, орг}}{C_{X, водн}} \cdot \frac{V_{орг}}{V_{водн}}}{\frac{C_{X, орг}}{C_{X, водн}} \cdot \frac{V_{орг}}{V_{водн}} + 1} = \frac{Dr}{1 + Dr}$$

В случае однократной экстракции можно записать выражение для доли и концентрации в водной фазе неэкстрагированного вещества:

$$\alpha_{водн} = 1 - R = \frac{1}{1 + Dr}; C_{X, водн}^{n=1} = C_{X, водн} \cdot \alpha_{водн}$$

То есть концентрация вещества в водной фазе уменьшается в $\alpha_{водн}$ раз каждую экстракцию. Тогда для n-кратной экстракции можно записать:

$$R_n = 1 - \alpha_{водн}^n = 1 - \frac{1}{(1 + Dr)^n}$$

4. **Высаливатель – вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.** Например, в случае катиона уранила присутствие $NaNO_3$ приводит к образо-

ванию недиссоциированных молекул $UO_2(NO_3)_2$, которые экстрагируются в виде $UO_2(NO_3)_2L_3$, где L - α -амилпиридин-N-оксид.

По условию задачи $D = 392$, $r = 1$ (равные объёмы органической и водной фаз), поэтому можно рассчитать степень извлечения:

$$R = \frac{Dr}{1 + Dr} = \frac{392}{393} = 99,745 \%$$

Отметим, что в аналогичных условиях при экстракции 1 М раствором ТБФ в хлороформе извлекают всего 74,8 % урана.

5. Уравнение экстракции железа(III) по условию задачи записывается аналогично золоту, за исключением источника элемента:



6. Рассчитаем молярное соотношение Au:Fe в черновом золоте с $\omega(Fe) = 5 \%$ (1 балл):

$$\frac{n(Au)}{n(Fe)} = \frac{56m(Au)}{197m(Fe)} = \frac{56 \cdot 0,95}{197 \cdot 0,05} = \frac{5,4}{1}$$

Рассчитаем степени извлечения для золота и для железа(III) (по 0,5 балла):

$$R_M = \frac{D_M r}{1 + D_M r} \Rightarrow R_{Au} = 98,59 \%; R_{Fe(III)} = 9,58 \%$$

Молярное соотношение Au:Fe в готовом продукте будет определяться этим соотношением элементов в органической фазе, которое можно найти следующим образом (1 балл):

$$R = \frac{n_{X, \text{орг}}}{n_{X, \text{водн}}^0} \Rightarrow \frac{R_{Au}}{R_{Fe(III)}} = \frac{n_{Au, \text{орг}}}{n_{Au, \text{водн}}^0} \frac{n_{Fe(III), \text{водн}}^0}{n_{Fe(III), \text{орг}}} = \frac{n_{Au, \text{орг}}}{n_{Fe(III), \text{орг}}} \frac{1}{5,4} = \frac{98,59}{9,58} = 10,29 \Rightarrow \frac{n_{Au, \text{орг}}}{n_{Fe(III), \text{орг}}} = 55,57$$

Найдём молярные доли металлов в готовом продукте (по 0,5 балла), а затем массовую долю золота в нём (1 балл):

$$\frac{n_{Au, \text{орг}}}{n_{Fe(III), \text{орг}}} = \frac{\chi_{Au}}{\chi_{Fe}} = 55,57 \Rightarrow \chi_{Au} = \frac{55,57}{56,57} = 98,23\%; \chi_{Fe(III)} = \frac{1}{56,57} = 1,77\%;$$

$$\omega_{Au} = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Fe}} = \frac{n_{Au} \cdot 197}{n_{Au} \cdot 197 + n_{Fe} \cdot 56} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{Fe}}{n_{Au}}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{1}{55,57}} = 99,49\%$$

Независимо от способа решения, расчёт массовой доли золота в готовом продукте суммарно оценивается в 5 баллов.

7. Для нахождения молярного соотношения Au:Fe в черновом золоте нужно решить обратную задачу. Найдём молярное соотношение металлов в золоте с его массовым содержанием в 99,99% (1 балл), затем используем соотношение степеней извлечения металлов и найдём молярное соотношение металлов в черновом золоте (1 балл). По полученному соотношению найдём массовое содержание железа в черновом золоте (1 балл):

$$\omega_{Au} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{Fe}}{n_{Au}}} = 99,99\% \Rightarrow \frac{n_{Au}}{n_{Fe}} = 2843 \Rightarrow \frac{R_{Au}}{R_{Fe(III)}} = \frac{n_{Au, \text{орг}}}{n_{Au, \text{водн}}^0} \frac{n_{Fe(III), \text{водн}}^0}{n_{Fe(III), \text{орг}}} = 2843 \frac{n_{Fe(III), \text{водн}}^0}{n_{Au, \text{водн}}^0} = 10,29$$

$$\frac{n_{Au, \text{водн}}^0}{n_{Fe(III), \text{водн}}^0} = 276,3$$

Найдём массовое содержание железа в черновом золоте:

$$\omega_{Fe} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} \frac{n_{Au}}{n_{Fe}}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} 276,3} = 0,103\%$$

Система оценивания:

| | | |
|----|--|---------------------------|
| 1. | Пара несмешивающихся веществ – 2 б., указание на плотность – 1 б., определение экстракта – 1 б. | 2+1+1 = 4 б. |
| 2. | Уравнения реакций [1] – [3], структурные формулы продуктов реакции [3], названия веществ А, В – по 1 б., аббревиатура и число РЗЭ – 1 б., указание на сходство химических свойств – 1 б. | 1·3+1·2+1·2+1·2+1 = 10 б. |
| 3. | Выражение для $R = f(D, r)$ для однократной экстракции и для n-кратной экстракции – по 3 б. | 3+3 = 6 б. |
| 4. | Высаливатель и его роль – по 1 б., степень извлечения урана в орг. фазу – 3 б. | 1·2+3 = 5 б. |

| | | |
|----|---|------------------|
| 5. | Уравнение экстракции железа(III) – 2 б. | 2 б. |
| 6. | Чистота золота при однократной экстракции, найденная любым правильным способом – 5 б. | 5 б. |
| 7. | Максимальное массовое содержание железа, найденное любым правильным способом – 3 б. | 3 б. |
| | Всего: | 35 баллов |

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула плотности по водороду: $D = M(A)/M(H_2)$. Следовательно, $M(A) = D * M(H_2) = 13,5 * 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула **A** содержит в своем составе углерод. Так как молярная масса вещества **A** мала, можно сделать вывод о том, что элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах. Единственной трехатомной кислотой, подходящей под данные критерии, является синильная кислота HCN.

2. Номенклатурное название – циановодород(-ная кислота), тривиальное – синильная кислота. Называется синильной, потому что при взаимодействии с солями железа дает ярко-синие комплексы. Представитель семейства розоцветных, имеющий схожий запах с синильной кислотой – миндаль.

3. Рассчитаем число молекул в объемах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(HCN) = 155 * 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) * N_a = 0,001722 * 6,02 * 10^{23} = 1,037 * 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(HCN) = 3,5 * 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,000035/27 = 1,296 * 10^{-6}$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) * N_a = 1,296 * 10^{-6} * 6,02 * 10^{23} = 7,804 * 10^{17}$ частиц.

4. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объема. $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$; $0,07 \text{ мг/дм}^3 = 0,07 \text{ мг/л}$.

$0,07 \text{ мг} = 0,00007 \text{ г}$; $n(HCN) = 0,00007/27 = 2,593 * 10^{-6}$ моль; $C(HCN) = 2,593 * 10^{-6}$ моль/л.

Деактивация раствора происходит под действием кислорода как наиболее реакционноспособного вещества в составе воздуха. При этом могут образоваться несколько продуктов: $2HCN + O_2 = 2HOCN$ (циановая кислота) $\rightleftharpoons 2HNCO$ (изоциановая кислота); $2HCN + O_2 = 2CO + H_2O + N_2$ (азот).

5. Простое вещество **X** – углерод, так как известно, что он имеет наибольшее количество аллотропных модификаций. Примеры аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен. Раз речь идет про неполное окисление углерода, то вещество **Y** – CO, а реакция [1] выглядит так: [1] $2C + O_{2(нед.)} = 2CO$ (**Y**).

Определим состав молекулы вещества **Z**. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li_3H , BeH_2 , NH_3 . Из этого списка Li_3H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, то есть **Z** – NH_3 . Таким образом реакция [2] может быть записана следующим образом: [2] $CO + NH_3 = HCN + H_2O$.

6. Найдем неизвестный металл **Y** через массовую долю кислорода в его оксиде **D**. Ищем оксид в виде M_2O_x , тогда массовая доля кислорода в нем:

$$\omega = \frac{m(O)}{m(M_2O_x)} = \frac{M(O)*v(O)}{M(M_2O_x)*v(M_2O_x)} = \frac{16x}{(2M(M)+16x)}, \text{ где } x - \text{ степень окисления металла.}$$

Подставляя массовую долю из условия, можно прийти к следующему виду уравнения: $M(M) = 58x$.

Далее решаем перебором степеней окисления

| x | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------|----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|
| M(M) | 58 (Co?) | 116 (In?) | 174 (Yb?) | 232 (Th) | 290 (Mc?) |

Под описание в тексте задачи (металл радиоактивный) лучше всего подходит торий, итого **Y** – торий, Th, названный в честь бога грома скандинавской мифологии – Тора. **D** – ThO_2 .

7. Амфотерный оксид металла, используемый в качестве носителя для металлических катализаторов, это оксид алюминия Al_2O_3 . При его растворении в щелочи образуется комплексная соль $Na[Al(OH)_4]$, массовая доля алюминия в которой равна $\omega(Al) = 22,88\%$: $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$. **Z** – Al, **E** – Al_2O_3 .

8. Образование голубоватого раствора при растворении остатка в кислоте указывает на наличие меди в данном сплаве. Ярко-синий раствор – раствор аммиачного комплекса меди. Так как при действии на осадок 1 часть его

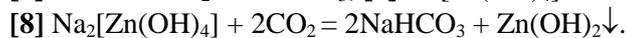
растворяется, можно сделать вывод, что осадок 1 содержит гидроксиды двух металлов. Оба металла растворяются в гидроксиде натрия, значит, являются амфотерными. Один из них является алюминием, второй – цинком, так как его гидроксид растворяется в растворе аммиака.

При растворении сплава в 30%-ном растворе гидроксида натрия растворяются только амфотерные металлы – алюминий и цинк:



В нерастворенном остатке содержится медь. При добавлении азотной кислоты она растворяется с образованием соли и бурого газа: [5] $Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

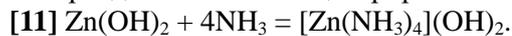
При добавлении к раствору 1 избытка углекислого газа протекают следующие реакции:



При добавлении концентрированного раствора аммиака к раствору 2 протекают следующие реакции:



При добавлении концентрированного аммиака к осадку один наблюдаем растворение гидроксида цинка:



Пусть имеем 100 г сплава, тогда масса алюминия в сплаве – 45 г, **R** – 50 г, **T** – 5 г.

Расчеты будут верны, если **R** – медь, а **T** – цинк.

Средняя молярная масса смеси $M_{cp} = \frac{m_{смеси}}{v_{смеси}}$, $v(Al) = \frac{45}{27} = 1.667$ моль; $v(Cu) = \frac{50}{64} = 0.781$ моль;

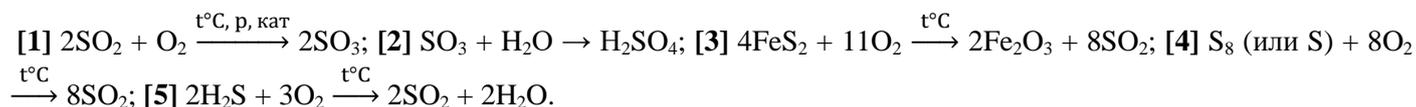
$v(Zn) = \frac{5}{65} = 0.077$ моль. $M_{cp} = \frac{100}{1.667+0.781+0.077} = 39.6$ г/моль.

Система оценивания:

| | | |
|----|--|------------------------|
| 1. | Установление формулы соединения A 1 б., расчеты 1 б. | 1+1=2 б. |
| 2. | Названия по 0,5 б., происхождение названия 0,5 б., миндаль 0,5 б. | 2·0,5+0,5+0,5=2 б. |
| 3. | Расчеты числа молекул A по 1 б. | 1+1=2 б. |
| 4. | Расчет концентрации 1 б. Уравнение реакции 1 б. | 1+1=2 б. |
| 5. | Вещества B , C , X по 0,5 б., аллотропы по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б. | 3·0,5+4·0,5+2·1=5,5 б. |
| 6. | Металл Y и формула оксида D по 1 б., расчет 1 б., имя бога 0,5 б. | 2·1+1+0,5=3,5 б. |
| 7. | Металл Z и формула оксида E по 1 б., расчет 1 б. | 2·1+1=3 б. |
| 8. | Определение металлов R и T по 1 б., уравнения реакций [3-11] по 1 б. (Если в реакциях [6-8] вместо гидрокарбоната указан карбонат, то по 0,5 б.). Проверка (установление) по средней молярной массе 1 б. | 2·1+9·1+1=12 б. |
| | Всего | 32 балла |

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

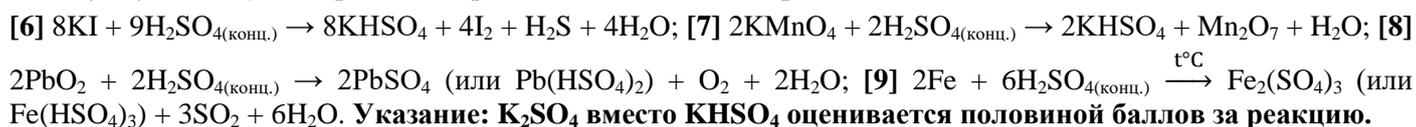
1. При сжигании серосодержащего соединения в избытке кислорода образуется **сернистый газ (сернистый ангидрид) A = SO₂**, который действительно бесцветный и обладает резким запахом жженных спичек. Дальнейшее окисление SO₂ включает в себя образование **серного газа (серного ангидрида) B = SO₃**. При обжиге дисульфида железа(II) скорее всего образуется один из оксидов железа. Масса железа в исходном сульфиде равна $27,56 \cdot (56/120) = 12,86$ г. Такую же массу железа содержит и его оксид $12,86 = 18,37 \cdot 56 \cdot 2 / (16x + 56 \cdot 2) \Rightarrow x = 3$. Значит речь идёт об оксиде железа(III) Fe₂O₃. Теперь можно написать уравнения реакций:



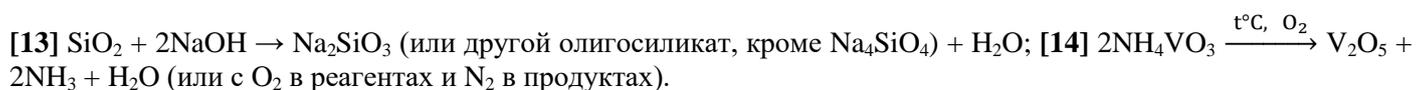
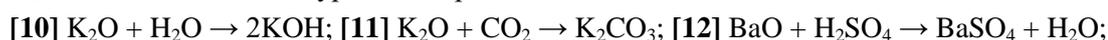
2. **Олеумом называют раствор серного ангидрида (SO₃) в серной кислоте (H₂SO₄)**. При взаимодействии SO₃ с чистой водой выделяется очень большое количество тепла, вследствие чего происходит закипание раствора с образованием очень устойчивого и трудноулавливаемого сернокислотного аэрозоля (тумана). При взаимодействии серного ангидрида с концентрированной серной кислотой тепла выделяется заметно меньше, это позволяет отводить его на теплообменниках и использовать для получения электрической энергии и обогрева близлежащих жилых домов.

3. Концентрированная серная кислота проявляет довольно сильные окислительные свойства, а также может действовать как водоотнимающий агент. С иодидом калия H₂SO_{4(конц.)} реагирует, бурно окисляя его с образованием иода. В среде H₂SO_{4(конц.)} перманганат-ион протонируется с промежуточным образованием марганцевой кислоты, которая протонируется далее и затем отщепляет молекулу воды (HMnO₄ + H⁺ → MnO₃⁺ + H₂O) с образованием иона MnO₃⁺. На заключительной стадии MnO₃⁺ присоединяет молекулу HMnO₄ и в результате отщепления иона H⁺ (MnO₃⁺ + HMnO₄ → Mn₂O₇ + H⁺) образуется оксид марганца(VII). H₂SO_{4(конц.)} медленно

растворяет оксид свинца(IV), при этом в раствор переходят ионы, содержащие свинец в степени окисления +4, которые быстро окисляют имеющийся в растворе кислород. Металлическое железо пассивируется в среде $H_2SO_{4(конц.)}$, поэтому для протекания реакции необходимо нагревание.

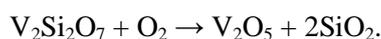


4. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае **C = K_2O** , **D = BaO** и **H = KCl** . Догадаться об этих металлах можно и без этой информации, начав с информации об образовании поташа (K_2CO_3). Отсюда можно понять, что степень окисления оксидов изменяется от +1 до +5 и тогда нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид **E** трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, что наводит на мысль об алюминии и тогда **E = Al_2O_3** . Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид **F = SiO_2** . Поскольку катализатор называется ванадиевым, а **G** играет главную каталитическую роль, то **G = V_2O_5** . Состав аммониевой соли можно определить при помощи массового содержания металла и знания о том, что его степень окисления в соли равна +5. В этом случае формулу этой соли можно записать как $(NH_4)_2O \cdot xM_2O_5$, где x может принимать как целые значения (напр. $(NH_4)_2M_4O_{11}$ и др. полиоксометаллаты), так и дробное (напр. $(NH_4)_3MO_4$). Получим молярную массу металла: $0,4359 = 2x \cdot M / (2x \cdot M + 52 + 80x) \Rightarrow M = 20,09/x + 30,91$. При $x = 1$ получаем $M = V$, **G₁ = NH_4VO_3** . Запишем уравнения реакций:



БАВ – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 .

5. При взаимодействии K_2O с SO_3 в соотношении 1 : 2 образуется $K_2S_2O_7$, который как раз растворяется в воде с образованием кислой соли $KHSO_4$. Тогда **I = $K_2S_2O_7$** . В составе V_2O_5 ванадий находится в степени окисления +5; при передаче двух электронов от SO_2 он перейдет в степень окисления +3 и тогда **J = $KV(SO_4)_2$** . Реакция образования **K** представляет собой замещение летучего кислотного оксида SO_3 при помощи SiO_2 с образованием силиката ванадия(III) неизвестного состава. Однако, при окислении этого силиката кислородом с регенерацией ванадия(V) образующиеся V_2O_5 и SiO_2 находятся в соотношении 1 к 2, что позволяет установить состав **K = $V_2Si_2O_7$** . Запишем уравнения реакций:



Система оценивания:

| | | |
|----|--|---|
| 1. | Собственные (тривиальные) названия веществ A, B и уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б. | $2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = 7$ б. |
| 2. | Определение олеума – 1 б., выделение большого количества теплоты и образование тумана H_2SO_4 как причины растворения SO_3 в конц. H_2SO_4 – по 0,5 б. | $1 + 2 \cdot 0,5 = 2$ б. |
| 3. | Уравнения реакций [6] – [9] и указание нагревания в реакции [9] – по 1 б. | $4 \cdot 1 + 1 = 5$ б. |
| 4. | Формулы веществ C – H, G₁ и уравнения реакций [10] – [14] – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры БАВ и три формулы оксидов – по 0,5 б. | $7 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 0,5 + 3 \cdot 0,5 = 14$ б. |
| 5. | Формулы веществ I – K и уравнения реакций – по 1 б. | $3 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = 6$ б. |
| | Всего: | 34 балла |

Задание 4. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Мольный тепловой эффект реакции равен $Q = \Delta Q / \nu(CH_4) = 488 \text{ кДж} / (4,0 \text{ г} / 16 \text{ г/моль}) = 1952 \text{ кДж/моль}$.

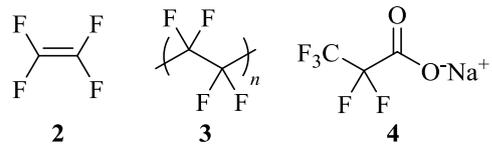
Термохимическое уравнение реакции сгорания метана во фторе: $CH_{4(г)} + 4F_{2(г)} \rightarrow CF_{4(г)} + 4HF_{(г)} + 1952 \text{ кДж}$.

Запишем уравнение энергетического баланса: было разорвано 4 связи C–H и 4 связи F–F, образовано 4 связи C–F и 4 связи H–F. Тогда $Q = 4 \cdot (E_{св}(C–F) + E_{св}(H–F)) - E_{св}(C–H) - E_{св}(F–F) = 4 \cdot E_{св}(C–F) - 20 \text{ кДж/моль} = 1952 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{св}(C–F) = 493 \text{ кДж/моль}$.

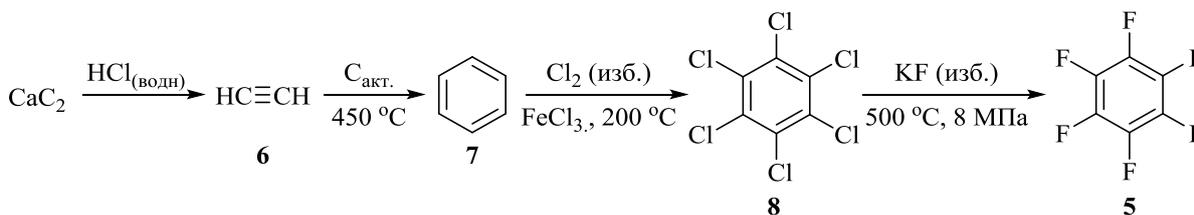
2. Уравнения реакций: [1] $2KNH_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 \uparrow + F_2 \uparrow + 2KF$ (или $2HF \xrightarrow{KNH_2, \text{электролиз}} H_2 \uparrow + F_2 \uparrow$); [2] $3CCl_4 + 2SbF_3 \rightarrow 3CCl_2F_2 + 2SbCl_3$. Формулу вещества **1** можно установить по массовой доле: $M_1 \approx 12 \text{ г/моль} / 0,1 = 120 \text{ г/моль} \approx 12 + 19x + 35,5y$; $x + y = 4$. При $x = y = 2$, $M_1 = 121 \text{ г/моль}$, что соответствует фор-

муле CCl_2F_2 . Добавляют KHF_2 в плавиковую кислоту с целью повышения электропроводности плавиковой кислоты.

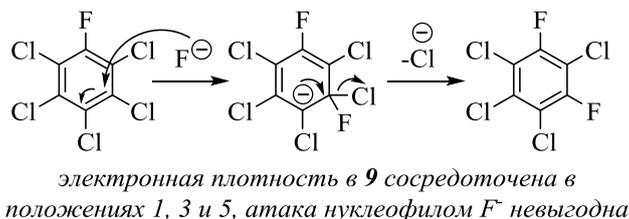
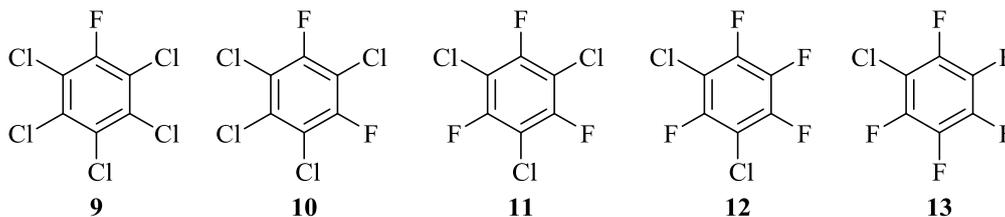
3. Разумно предположить, что весь натрий, содержащийся в **4**, остался в виде фторида натрия после реакции. Тогда можно установить массовую долю натрия в соли **4**: $\omega_{\text{Na}} = \omega_{\text{Na}}(\text{NaF}) \cdot 22,6\% = 12,4\%$. Так как это соль одноосновной кислоты, то и атом натрия в её составе всего один; можно рассчитать молярную массу соли **4**: $23 \text{ г/моль} / 0,1236 = 186 \text{ г/моль}$, тогда молярная масса кислотного остатка составляет 163 г/моль , из них 19 г/моль отводится на фторид-ион в составе NaF . Масса фрагмента, переходящего при разложении в газовую фазу, равна 144 г/моль ; тогда можно записать уравнения: $M_{\text{gas}} + M_2 = 144$; $0,5 \cdot (M_{\text{gas}} + M_2) / M_2 = 0,72$. Решением данной системы уравнений является пара $M_{\text{gas}} = 44 \text{ г/моль}$, $M_2 = 100 \text{ г/моль}$. Так как **4** – соль карбоновой кислоты, разумно обозначить gas как CO_2 , тогда газ **2** – тетрафторэтилен C_2F_4 . Таким образом, соль **4** – пентафторпропионат натрия $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Na}^+$. Структурные формулы веществ **2–4** приведены справа (связи C–F не обязательно изображать отдельно, допускаются варианты $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ и $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CO}_2^-\text{Na}^+$). Уравнения реакций: [3] $n\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$; [4] $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\Delta} \text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{NaF}$.



4. Схема получения **8** начинается с реакции гидролиза карбида кальция соляной кислотой с образованием ацетилена (**6**). При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля происходит его тримеризация с образованием бензола (**7**). Каталитическое хлорирование бензола в присутствии активированного угля при нагревании явно должно приводить к образованию хлорзамещённого бензола; степень замещённости позволяет определить описание разработанного Н. Н. Ворожцовым метода получения **5** путём обмена атомов хлора на атомы фтора. Раз **5** содержит 6 атомов фтора, то **8** должен содержать 6 атомов хлора, следовательно, **8** – гексахлорбензол.

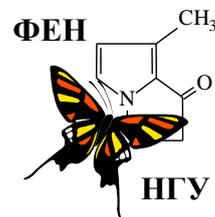


5. В молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны, что возможно только для 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензола. Образование этого вещества возможно только при замещении атомов хлора в *мета*-положениях относительно фтора, тогда **10** – 1,3-дифтор-2,4,5,6-тетрахлорбензол, **9** – фторпентахлорбензол. Дальнейшее замещение атомов хлора в **11** определяется однозначно: **12** – 1,2,3,5-тетрафтор-4,6-дихлорбензол и **13** – пентафторхлорбензол.



Система оценивания:

| | | |
|----|--|--|
| 1. | Молярный тепловой эффект, термохимическое уравнение, энергия связи C–F – по 1 б. | $1+1+1 = 3 \text{ б.}$ |
| 2. | Уравнения реакций [1] и [2], формула 1 , роль гидрофторида калия – по 1 б. | $2 \cdot 1+1+1 = 4 \text{ б.}$ |
| 3. | Расчёт молярных масс 2 и 4 , молекулярные формулы 2 и 4 , структурные формулы 2–4 , уравнения реакций [3] и [4] – по 1 б. | $2 \cdot 1+2 \cdot 1+3 \cdot 1+2 \cdot 1 = 9 \text{ б.}$ |
| 4. | Структурные формулы веществ 5 – 8 – по 1 б. | $4 \cdot 1 = 4 \text{ б.}$ |
| 5. | Структурные формулы веществ 9 – 13 – по 1 б. | $5 \cdot 1 = 5 \text{ б.}$ |
| | Всего: | 25 баллов |

**Задание 1.** (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. По горизонтали: 1. электромагнит. 3. взрыв. 4. редуктор. 8. теплота. 9. резонанс. 10. излучение. 12. горение. 15. реакция. 17. пламя. 19. топливо. 21. двигатель. 22. газ.

По вертикали: 2. Семенов. 5. температура. 6. свет. 7. дым. 11. тление. 12. горелка. 13. окислитель. 14. баллон. 15. радикал. 16. электрон. 18. кинетика. 20. поглощение. 23. воздух.

Система оценивания:

| | | |
|----|-------------------------------|------------------|
| 1. | Каждое верное слово – по 1 б. | 25·1 = 25 б. |
| | Всего: | 25 баллов |

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула плотности по водороду: $D = M(A)/M(H_2)$. Следовательно, $M(A) = D \cdot M(H_2) = 13,5 \cdot 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула **A** содержит в своем составе углерод. Так как молярная масса вещества **A** мала, можно сделать вывод о том, что элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах. Единственной трехатомной кислотой, подходящей под данные критерии, является синильная кислота HCN.

2. Номенклатурное название – циановодород(-ная кислота), тривиальное – синильная кислота. Называется синильной, потому что при взаимодействии с солями железа дает ярко-синие комплексы. Представитель семейства розоцветных, имеющий схожий запах с синильной кислотой – миндаль.

3. Рассчитаем число молекул в объёмах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(HCN) = 155 \cdot 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_a = 0,001722 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,037 \cdot 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(HCN) = 3,5 \cdot 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,000035/27 = 1,296 \cdot 10^{-6}$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_a = 1,296 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,804 \cdot 10^{17}$ частиц.

4. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объёма. $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$; $0,07 \text{ мг/дм}^3 = 0,07 \text{ мг/л}$.

$0,07 \text{ мг} = 0,00007 \text{ г}$; $n(HCN) = 0,00007/27 = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль; $C(HCN) = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

5. Простое вещество-окислитель, входящий в состав воздуха и имеющий аллотропную модификацию из трех атомов – кислород. Тогда **V** – кислород, O_2 , **W** – озон, O_3 .

6. Простое вещество **X** – углерод, так как известно, что он имеет наибольшее количество аллотропных модификаций, а также издавна используется людьми для обогрева помещений и приготовления пищи. Раз речь идет про неполное окисление углерода, то вещество **B** – CO. Определим состав молекулы вещества **C**. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li_3H , BeH_2 , NH_3 . Из этого списка Li_3H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, водный раствор которого присутствует в аптечке, то есть **C** – NH_3 .

7. Примеры аллотропных модификаций углерода: графит, алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен. Уравнения реакций: [1] $2C + O_{2(нед.)} = 2CO$; [2] $CO + NH_3 = HCN + H_2O$.

8. Строение молекулы **B** (CO): ${}^{-}C \equiv O^{+}$

Строение молекулы **A** (HCN) – обе формы: $A_1 = H-C \equiv N$ $A_2 = H-N \equiv C$

Ядовитой является вторая форма, A_2 , так как она содержит двухвалентный углерод.

Оба вещества, угарный газ и синильная кислота являются токсичными. Угарный газ легко образует комплексы с гемоглобином, понижая связывание гемоглобина с кислородом, а синильная кислота образует прочнейшие комплексы с ионами железа, в том числе с теми, что находятся в составе активных центров ферментов, при

этом они теряют свойства, нарушая разные метаболические пути, в том числе клеточное дыхание.

9. [3] $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} (\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем состав вещества **E**. По условию, это вещество содержит калий, серу и углерод в известном массовом соотношении. $\nu(K) : \nu(S) : \nu(C) = \frac{\omega(K)}{M(K)} : \frac{\omega(S)}{M(S)} : \frac{\omega(C)}{M(C)} = 1 : 1 : 1$.

Тогда молярная масса составит 97 г/моль на один атом калия, в итоге на еще один элемент приходится 14 г/моль, что соответствует атому азота, то есть формула вещества **C** – KSCN . [4] $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN} (\text{E})$.

Так как следующая реакция протекает при действии трех эквивалентов вещества **E** на хлорид железа(III), можно предположить реакцию ионного обмена, что подтверждается массовой долей серы в соединении **F**:



10. Найдем неизвестный металл **Y** через массовую долю кислорода в его оксиде. Ищем оксид в виде MO_2 , так как в условии сказано, что его степень окисления в оксиде равна +4, тогда массовая доля кислорода в нем:

$$\omega(O) = \frac{m(O)}{m(\text{MO}_2)} = \frac{M(O) \cdot \nu(O)}{M(M) + \nu(O) \cdot M(O)} = \frac{32}{M(M) + 32}$$

Подставляя массовую долю из условия, можно прийти к следующему: $M(M) = 232 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Итого **Y** – торий Th, назван в честь бога грома скандинавской мифологии – Тора.

G – ThO_2 .

11. Судя по описанию, идет речь об алюминии и его оксиде Al_2O_3 . При его сплавлении со щелочью происходит реакция: [6] $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

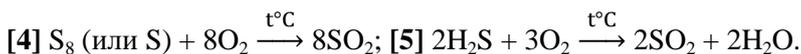
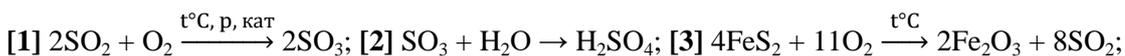
Массовая доля алюминия равна $\omega(\text{Al}) = 32.93\%$. **Z** – Al, **H** – Al_2O_3 , **I** – NaAlO_2 .

Система оценивания:

| | | |
|-----|---|------------------|
| 1. | Установление формулы соединения A 2 б., расчеты 2 б. | 2+2=4 б. |
| 2. | Названия по 1 б., происхождение названия 1 б., миндаля 1 б. | 2·1+1+1=4 б. |
| 3. | Расчеты числа молекул A по 1 б. | 1+1=2 б. |
| 4. | Расчет концентрации 1 б. | 1 б. |
| 5. | Формулы газов V и W по 0,5 б., названия по 1 б. | 2·(0,5+1)=3 б. |
| 6. | Вещества B , C , X (формулы или названия) по 1 б. | 3·1=3 б. |
| 7. | Названия аллотропов по 1 б., уравнения реакций [1-2] по 1 б. | 3·1+2·1=5 б. |
| 8. | Строение молекул по 1 б., указание ядовитой формы 1 б. | 3·1+1=4 б. |
| 9. | Формулы веществ D-F по 1 б., подтверждение E и F расчетом по 1 б., уравнения реакций [3-5] по 1 б. | 3·1+2·1+3·1=8 б. |
| 10. | Металл Y и формула оксида G по 1 б., расчет 1 б., имя бога 1 б. | 2·1+1+1=4 б. |
| 11. | Металл Z , формулы H и I по 1 б., расчет 1 б., уравнение реакции [6] 1 б. | 3·1+1+1=5 б. |
| | Всего | 43 балла |

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. При сжигании серосодержащего соединения в избытке кислорода образуется **сернистый газ (сернистый ангидрид) A** = SO_2 , который действительно бесцветный и обладает резким запахом жженных спичек. Дальнейшее окисление SO_2 включает в себя образование **серного газа (серного ангидрида) B** = SO_3 . При обжиге дисульфида железа(II) скорее всего образуется один из оксидов железа. Масса железа в исходном сульфиде равна $27,56 \cdot (56/120) = 12,86$ г. Такую же массу железа содержит и его оксид $12,86 = 18,37 \cdot 56 \cdot 2 / (16x + 56 \cdot 2) \Rightarrow x = 3$. Значит речь идет об оксиде железа(III) Fe_2O_3 . Теперь можно написать уравнения реакций:



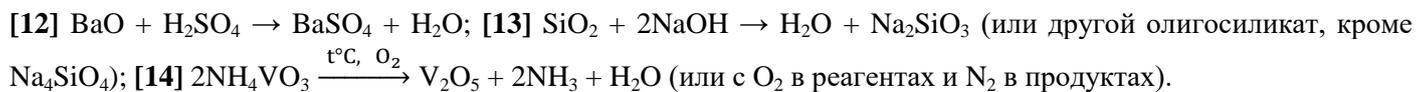
2. **Олеумом называют раствор серного ангидрида (SO_3) в серной кислоте (H_2SO_4).** При взаимодействии SO_3 с чистой водой выделяется очень большое количество тепла, вследствие чего происходит закипание раствора с образованием очень устойчивого и трудноулавливаемого сернокислотного аэрозоля (тумана). При взаимодействии серного ангидрида с концентрированной серной кислотой тепла выделяется заметно меньше, это позволяет отводить его на теплообменниках и использовать для получения электрической энергии и обогрева близлежащих жилых домов. Концентрированную серную кислоту можно перевозить в стальных цистернах, поскольку при взаимодействии H_2SO_4 конц. с поверхностью стали образуется плотная и прочная оксидная плёнка Fe_3O_4 , препятствующая их дальнейшему взаимодействию. Этот процесс называется пассивацией.

3. Один кг 98 масс.% раствора серной кислоты содержит $1 \cdot 0,98 = 0,98$ кг H_2SO_4 , тогда $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n(\text{FeS}_2) = 0,98 \cdot 1000 / 98 = 10$ моль (**1 балл**). Это количество соответствует $m(\text{FeS}_2) = 10 \cdot 120 / 2 = 600$ г (**1 балл**). Из этого количества раствора серной кислоты можно получить $0,98 \cdot 1000 / 0,40 = 2450$ г (**1 балл**) раствора аккумуляторного электролита, что соответствует $V(\text{ак. элек.}) = 2450 / 1,3028 = 1881$ мл = 1,881 л \approx 1,9 л (**1 балл**).

4. При взаимодействии железа с разбавленной серной кислотой оно окисляется с образованием сульфата железа(II) FeSO_4 , при этом окислителем выступает водород в степени окисления +1. Сульфит магния в свою очередь превращается в сульфат магния, выделяя сернистый газ SO_2 . Сульфат тетраамминмеди(II) разрушается в кислой среде за счёт протонирования аммиака NH_3 с образованием катиона аммония NH_4^+ , медь при этом переходит в акваион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В водном растворе хлорной извести присутствуют ионы Cl^- и ClO^- , которые в сильноокислой среде сопропорционируют с образованием элементарного хлора. Уравнения реакций:



5. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае **C = K**, **D = Ba** и **H = KCl**. Догадаться об этих металлах можно и без этой информации, используя данные об образовании поташа (K_2CO_3) и принимая во внимание, что скорее всего нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид E_2O_3 трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, а из металла делают посуду и банки для газировки. Это наводит на мысль об алюминии и тогда **E = Al**. Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид кремния(IV) и тогда **F = Si**. Поскольку катализатор называется ванадиевым, а G_2O_5 – играет главную каталитическую роль, то **G = V**. Состав аммониевой соли можно определить при помощи массового содержания металла и азота и из предположения о том, что степень окисления металла в соли равна +5. В этом случае формулу этой соли можно записать как $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot x\text{G}_2\text{O}_5$, где x может принимать как целые значения (напр. $(\text{NH}_4)_2\text{G}_4\text{O}_{11}$ и др. полиоксометаллаты), так и дробное (напр. $(\text{NH}_4)_3\text{GO}_4$). Получим молярную массу металла: $0,4359 = 2x \cdot \text{G} / (2x \cdot \text{G} + 52 + 80x) \Rightarrow \text{G} = 20,09/x + 30,91$. При $x = 1$ получаем **G = V**, $\text{G}_1 = \text{NH}_4\text{VO}_3$. Формулу соли G_1 можно было найти и без перебора: $M(\text{G}_1 \text{ на 2 атома азота}) = 14 \cdot 2 / 0,1197 = 234 = 2x \cdot \text{G} + 52 + 80x = 40,18 + 61,82x + 52 + 80x = 92,18 + 141,82x \Rightarrow x = 1$. Запишем уравнения реакций: [10] $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$; [11] $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$;

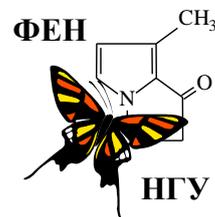


БАВ – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 .

6. Формулы веществ **I**, **J**, **K** можно определить из материального баланса (число и вид элементов справа равно числу и виду элементов слева). Например, последняя реакция запишется как $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. Отсюда получаем, что **K = V₂Si₂O₇**. Аналогично находится **I = K₂S₂O₇**. С помощью одного из других уравнений получим формулу вещества **J**: $2\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{J}$; $\Rightarrow \text{J} = \text{KV}(\text{SO}_4)_2$.

Система оценивания:

| | | |
|----|---|---|
| 1. | Тривиальные названия веществ A , B и уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б. | $2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = 7 \text{ б.}$ |
| 2. | Определение олеума и указание на пассивацию или оксидную плёнку – по 1 б. | $1 + 1 = 2 \text{ б.}$ |
| 3. | Расчёт массы FeS_2 и объёма аккумулят. элек. по любому верному способу – по 2 б. | $2 \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 4 \text{ б.}$ |
| 4. | Уравнения реакций [6] – [9] – по 1 б. | $4 \cdot 1 = 4 \text{ б.}$ |
| 5. | Символы элементов C – G , формулы веществ H , G₁ и уравнения реакций [10] – [14] – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры БАВ и три формулы оксидов – по 0,5 б. | $5 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 0,5 + 3 \cdot 0,5 = 14 \text{ б.}$ |
| 6. | Формулы веществ I , J , K – по 2 б. | $3 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$ |
| | Всего: | 37 баллов |

**Задание 1.** (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. По горизонтали: 1. электромагнит. 3. взрыв. 4. редуктор. 8. теплота. 9. резонанс. 10. излучение. 12. горение. 15. реакция. 17. пламя. 19. топливо. 21. двигатель. 22. газ.

По вертикали: 2. Семенов. 5. температура. 6. свет. 7. дым. 11. тление. 12. горелка. 13. окислитель. 14. баллон. 15. радикал. 16. электрон. 18. кинетика. 20. поглощение. 23. воздух.

Система оценивания:

| | | |
|----|-------------------------------|------------------|
| 1. | Каждое верное слово – по 1 б. | 25·1 = 25 б. |
| | Всего: | 25 баллов |

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Молекула А в 13,5 раз тяжелее молекулы водорода, следовательно, $M(A) = 13,5 \cdot 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула А содержит в своем составе углерод. Элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах, причем один из них водород, поскольку гелий соединений не образует. Тогда атомная масса третьего элемента равна $27 - 12 - 1 = 14$ г/моль, т. е. этот элемент – азот. Тогда вещество А – HCN, синильная кислота.

2. Рассчитаем число молекул в объемах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(\text{HCN}) = 155 \cdot 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(\text{HCN}) = m(\text{HCN})/M(\text{HCN}) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(\text{HCN}) = n(\text{HCN}) \cdot N_A = 0,001722 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,037 \cdot 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(\text{HCN}) = 3,5 \cdot 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(\text{HCN}) = m(\text{HCN})/M(\text{HCN}) = 0,000035/27 = 1,296 \cdot 10^{-6}$ моль;

$N(\text{HCN}) = n(\text{HCN}) \cdot N_A = 1,296 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,804 \cdot 10^{17}$ частиц.

3. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объема. $0,07$ мг = 0,00007 г; $n(\text{HCN}) = 0,00007/27 = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль; $C(\text{HCN}) = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

4. Простое вещество-окислитель, входящий в состав воздуха и имеющий аллотропную модификацию из трех атомов – кислород. Тогда V – кислород, O₂, W – озон, O₃.

5. Раз речь идет про неполное окисление углерода с образованием токсичного вещества, то вещество B – CO. Определим состав молекулы вещества C. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li₃H, BeH₂, NH₃. Из этого списка Li₃H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, водный раствор которого присутствует в аптечке и используется для борьбы с головокружением и тошнотой, то есть C – NH₃.

6. Уравнения реакций: [1] $2\text{C} + \text{O}_{2(\text{нед.})} = 2\text{CO}$; [2] $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$. Каменный уголь по своему строению ближе всего к графиту. Примеры других аллотропных модификаций углерода: алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен.

7. Строение молекулы B (CO): $\text{C} \equiv \text{O}^+$

Строение молекулы A (HCN) – обе формы: A₁ = H—C≡N A₂ = H—N≡C

Ядовитой является вторая форма, A₂, так как она содержит двухвалентный углерод.

Оба вещества, угарный газ и синильная кислота являются токсичными. Угарный газ легко образует комплексы с гемоглобином, понижая связывание гемоглобина с кислородом, а синильная кислота образует прочнейшие комплексы с ионами железа, в том числе с теми, что находятся в составе активных центров ферментов, при этом они теряют свойства, нарушая разные метаболические пути, в том числе клеточное дыхание.

8. [3] $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} (\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем состав вещества E. По условию, это вещество содержит калий, серу и углерод в известном массовом соотношении. $\nu(K) : \nu(S) : \nu(C) = \frac{\omega(K)}{M(K)} : \frac{\omega(S)}{M(S)} : \frac{\omega(C)}{M(C)} = 1 : 1 : 1$.

Тогда молярная масса составит 97 г/моль на один атом калия, в итоге на еще один элемент приходится 14 г/моль, что соответствует атому азота, то есть формула вещества С – KSCN. [4] KCN + S = KSCN (E).

Так как следующая реакция протекает при действии трех эквивалентов вещества E на хлорид железа(III), можно предположить реакцию ионного обмена, что подтверждается массовой долей серы в соединении F: [5] 3KSCN + FeCl₃ = Fe(SCN)₃ (F) + 3KCl.

10. Найдем неизвестный металл Y через массовую долю кислорода в его оксиде. Ищем оксид в виде MO₂, так как в условии сказано, что его степень окисления в оксиде равна +4, тогда массовая доля кислорода в нем:

$\omega(O) = \frac{m(O)}{m(MO_2)} = \frac{M(O) \cdot \nu(O)}{M(M) + \nu(O) \cdot M(O)} = \frac{32}{M(M) + 32}$. Подставляя массовую долю из условия, можно прийти к следующему: $M(M) = 232 \frac{г}{моль}$. Итого Y – торий Th, назван в честь бога грома скандинавской мифологии – Тора.

G – ThO₂.

11. Судя по описанию, идет речь об алюминии и его оксиде Al₂O₃. При его сплавлении со щелочью происходит реакция: [6] Al₂O₃ + 2NaOH = 2NaAlO₂ + H₂O

Массовая доля алюминия равна $\omega(Al) = 32.93\%$ и $\omega(Na) = 28.05\%$. Z – Al, H – Al₂O₃, I – NaAlO₂.

Система оценивания:

| | | |
|-----|--|------------------|
| 1. | Установление формулы соединения A 2 б., расчеты 2 б., название 1 б. | 2+2+1=5 б. |
| 2. | Расчеты числа молекул A по 2 б. | 2+2=4 б. |
| 3. | Расчет концентрации 2 б. | 2 б. |
| 4. | Формулы газов V и W по 1 б., названия по 1 б. | 2·(1+1)=4 б. |
| 5. | Вещества B и C (формулы или названия) по 1 б. | 2·1=2 б. |
| 6. | Уравнения реакций [1-2] по 1 б., три названия аллотропов по 1 б., если верно указано, что каменный уголь – это графит, то еще 1 б. | 2·1+3·1+1=6 б. |
| 7. | Строение молекул по 1 б., указание ядовитой формы 1 б. | 3·1+1=4 б. |
| 8. | Формулы веществ D-F по 1 б., подтверждение E и F расчетом по 1 б., уравнения реакций [3-5] по 1 б. | 3·1+2·1+3·1=8 б. |
| 10. | Металл Y и формула оксида G по 1 б., расчет 1 б., имя бога 1 б. | 2·1+1+1=4 б. |
| 11. | Металл Z, формулы H и I по 1 б., расчет 1 б., уравнение реакции [6] 1 б. | 3·1+1+1=5 б. |
| | Всего | 44 балла |

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. Пятьсот тонн 98 % раствора серной кислоты содержит 500·0,98 = 490 тонн H₂SO₄ (0,5 балла). Это количество H₂SO₄ в свою очередь содержит 490·(32/98) = 160 тонн серы (1 балл). Тогда количество поставляемой серы в неделю равно 160·7 = 1120 тонн (0,5 балла).

2. Один литр 98 масс.% раствора серной кислоты содержит 1·1,8361·0,98 = 1,8 кг H₂SO₄ (0,5 балла). Из этого количества H₂SO₄ можно получить 1,8·1000/0,40 = 4500 г (1 балл) раствора аккумуляторного электролита, что соответствует V(ак. элек.) = 4500/1,3028 = 3454 мл = 3,454 л ≈ 3,5 л (0,5 балла). При разбавлении концентрированной серной кислоты следует медленно добавлять кислоту в воду при интенсивном перемешивании, поскольку при этом выделяется большое количество теплоты. Если добавлять воду в кислоту, то менее плотная вода будет находиться на поверхности серной кислоты и в результате разогрева тут же закипит, что может привести к выбросу кислоты из сосуда и попаданию на человека.

3. Основной оксид магния MgO взаимодействует с разбавленной серной кислотой с образованием сульфата магния MgSO₄ по уравнению реакции: [1] MgO + H₂SO₄ → MgSO₄ + H₂O. Рассчитаем количества моль реагентов: n(MgO) = 10/40 = 0,25 моль; n(H₂SO₄) = 200·0,10/98 = 0,204 моль. Оксид магния находится в избытке по отношению к серной кислоте, соответственно именно он и будет находиться в виде белого нерастворимого осадка в сосуде с раствором по окончании реакции [1]. Формулу горькой соли можно представить в виде MgSO₄·xH₂O и тогда по массовому содержанию воды можно найти число молекул воды в 1 формульной единице горькой соли: 0,5122 = 18x/(120 + 18x) => x = 7. Горькая соль – MgSO₄·7H₂O называется **гептагидрат сульфата магния**.

4. Поскольку A – бинарное вещество и образуется при взаимодействии SO₂ и O₂, то оно также является одним из оксидов серы. Принимая во внимание реакцию [6], заметим, что степень окисления серы в H₂SO₄ равна +6, значит A – SO₃, оксид серы(VI). Запишем уравнения реакций: [2] 2H₂S + SO₂ → 3S + 2H₂O; [3] 2H₂S + 3O₂ → 2SO₂ + 2H₂O; [4] S + O₂ → SO₂; [5] 2SO₂ + O₂ → 2SO₃; [6] SO₃ + H₂O → H₂SO₄. Степени окисления серы: H₂S – -2; S (или S₈) – 0, SO₂ – +4, SO₃ – +6, H₂SO₄ – +6.

5. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае C = K, D = Ba и H = KCl. Догадаться об этих металлах можно и

без этой информации, используя данные об образовании поташа (K_2CO_3) и принимая во внимание, что скорее всего нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид E_2O_3 трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, а из металла делают посуду и банки для газировки. Это наводит на мысль об алюминии и тогда $E = Al$. Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид кремния и тогда $F = Si$. Поскольку катализатор называется ванадиевым, а G_2O_5 – играет главную каталитическую роль, то $G = V$.

Найти символы элементов $C - G$ можно и математическим путём. Определить элемент G можно сразу, по массовой доле кислорода в оксиде: $M(G_2O_5) = 2M(G) + 80 = 16 \cdot 5 / 0,4396 = 182 \Rightarrow M(G) = 51$ г/моль, что соответствует ванадию. Далее можно определить элемент C . Пусть формула хлорида $H - CCl_n$, тогда выполняется соотношение: $2M(C)/(16+2M(C)) = M(C) \cdot 1,585 / (M(C) + 35,5n) \Rightarrow M(C) = 60,68n - 21,68$. Отсюда при $n = 1$ получаем $M(C) = 39$ г/моль, что соответствует калию. Довольно несложно определить элемент D . Учитывая, что $M(BAV) = 35,5 \cdot 2 / 0,0652 = 1089 = M(D) \cdot 3 / 0,3774 \Rightarrow M(D) = 137$ г/моль, что соответствует барию. Остальные два элемента можно определить, воспользовавшись данным составом катализатора. Первое уравнение получается из молярной массы $BAV = 1089 = M(2C_2O \cdot 3DO \cdot 0,5E_2O_3 \cdot FO_2 \cdot G_2O_5 \cdot 2H) = 2 \cdot 94 + 3 \cdot 153 + M(E) + 0,5 \cdot 16 \cdot 3 + M(F) + 16 \cdot 2 + 182 + 2 \cdot 74,5 \Rightarrow M(E) + M(F) = 55$ г/моль. При этом эти элементы образуют оксиды E_2O_3 и FO_2 . Единственной возможной парой таких элементов является $E = Al$ и $F = Si$. Для определения элемента E также можно воспользоваться массовым содержанием кислорода в E_2O_3 . Запишем уравнения реакций:

[7] $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$; [8] $K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3$; [9] $BaO + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O$;

BAV – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 (Cl_2O_7), OsO_4 .

Система оценивания:

| | | |
|----|---|-----------------------------|
| 1. | Расчёт массы серы по любому верному способу – 2 б. | 2 б. |
| 2. | Расчёт объёма аккумулят. элек. по любому верному способу – 2 б., порядок смешения – 1 б., пояснение – 1 б. | 2+1+1 = 4 б. |
| 3. | Уравнение реакции [1], формула осадка по 1 б., расчет точного состава горькой соли 3 б. ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), точное название 2 б. ($MgSO_4 \cdot xH_2O$ или неверное x по 1 б. за формулу и название, без воды по 0,5 б. за формулу и название) | 2·1+3+2·1 = 7 б. |
| 4. | Уравнения реакций [2] – [6], формула вещества А – по 1 б., степени окисления серы – по 0,5 б. | 5·1+1+5·0,5 = 8,5 б. |
| 5. | Символы элементов C – G, формула вещества H, уравнения реакций [7] – [9], три формулы оксидов – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры BAV – 1,5 б. (по 0,5 б. за каждое слово) | 5·1+1+3·1+3·1+1,5 = 13,5 б. |
| | Всего: | 35 баллов |