**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

1. Масса 1 моль металла **A** при его превращении в гидрид возрастает на 0,7 г/моль, что составляет 0,658% от молярной массы **A**. Составим уравнение:  $0,7/M_A = 0,00658$ , откуда  $M_A = 0,7/0,00658 = 106,4$ , **A** = Pd (палладий).

2. Уравнения реакций:



В 1 литре **Q** содержится  $x$  мл азотной кислоты и  $3x$  мл соляной кислоты, откуда  $x = 250$  мл. В 250 мл концентрированной азотной кислоты содержится  $m(\text{HNO}_3) = \omega \cdot m_{\text{раствора}} = \omega \cdot V \cdot \rho = 0,67 \cdot 250 \cdot 1,39 = 232,825$  г.  
 $n(\text{HNO}_3) = m/M = 232,825/63 = 3,69$  моль  $\Rightarrow C(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3)/V_{\text{р-ра}} = 3,69/1 = 3,69$  моль/л.

Проведем аналогичные расчеты для HCl:  $m(\text{HCl}) = \omega \cdot m_{\text{раствора}} = \omega \cdot V \cdot \rho = 0,35 \cdot 750 \cdot 1,17 = 307,125$  г.

$n(\text{HCl}) = m/M = 307,125/36,5 = 8,41$  моль  $\Rightarrow C(\text{HCl}) = n(\text{HCl})/V_{\text{р-ра}} = 8,41/1 = 8,41$  моль/л.

Тривиальное название реагента **Q** – царская водка.

3. Формулы соединений: **B** –  $\text{PdCl}_2$ , **C** –  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ , **L** –  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ , **M** –  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ .

Уравнения реакций: [3]  $\text{Pd} + \text{Cl}_2 = \text{PdCl}_2$ , [4]  $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ ,

[5]  $\text{PdCl}_2 + 2\text{KCl} = \text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ , [6]  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,

[7]  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] + 4\text{KCN} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 4\text{KCl}$ .

4. Масса железа, необходимая для производства костюма,  $m(\text{A}) = 41 \cdot 0,60 = 24,6$  кг.

Масса руды, в которой содержится необходимое количество железа  $m(\text{руды}) = 24,6/0,24 = 102,5$  кг. Поскольку **A** из руды можно получить с выходом 75%, руды для производства «Mark I» потребуется  $m(\text{руды})_{\text{практ}} = 102,5/0,75 = 136,7$  кг.

5. Вычислим  $M(\text{Y}) = M(\text{O}) \cdot n(\text{O})/\omega(\text{O}) = 16 \cdot n/0,4 = 40$ . При  $n = 1$   $M(\text{Y}) = 40$ , что соответствует молярной массе MgO, однако магний не образует жидкого хлорида **Z**, да и присутствие магния в качестве реагента на второй стадии схемы исключает то, что на этой стадии получают Mg.

При  $n = 2$   $M(\text{Y}) = 80$ , что соответствует молярной массе  $\text{TiO}_2 \Rightarrow \text{Y} - \text{TiO}_2$ , **Z** –  $\text{TiCl}_4$  (жидкий), **D** – Ti.

Уравнения реакций: [8]  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$ , [9]  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$ .

6. Вычислим соотношение атомов Ti и N в **W**:  $n(\text{Ti}) : n(\text{N}) = \omega(\text{Ti})/M(\text{Ti}) : \omega(\text{N})/M(\text{N}) = 77,42/48 : 22,58/14 = 1,613 : 1,613 = 1 : 1 \Rightarrow \text{W} - \text{TiN}$ . Уравнение реакции: [10]  $2\text{TiO}_2 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{TiN} + 4\text{CO}$ .

7. Уравнения реакций: [11]  $2\text{TiN} + 4\text{F}_2 = 2\text{TiF}_4 + \text{N}_2$ , [12]  $2\text{TiN} + 2\text{O}_2 = 2\text{TiO}_2 + \text{N}_2$ .

8. Состояние Старка  $7,9 \cdot 10^9$  долларов  $\Rightarrow m(\text{G}) \approx 7,9 \cdot 10^9 \cdot 31,1/35 \approx 7,0 \cdot 10^9$  г = 7000 тонн.

9. Из описания следует, что металл **G** - золото, тогда **E** –  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , **J** –  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , **K** –  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , **N** – AuI.

Уравнения реакций: [13]  $2\text{Au} + 4\text{KCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH}$ ,

[14]  $2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$ , [15]  $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,

[16]  $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Au}_2\text{O}_3 + 8\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$ , [17]  $2\text{Au}_2\text{O}_3 = 4\text{Au} + 3\text{O}_2$ ,

[18]  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , [19]  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{KI} = 3\text{KCl} + \text{AuI} + \text{I}_2 + \text{HCl}$ .

Собственное название второго способа – амальгамирование.

10. Гонка Ironman состоит из трех этапов, проводимых без перерывов в следующем порядке: заплыв на 2,4 мили (3,86 км), заезд на велосипеде длительностью 112 миль (180,25 км) и марафонский забег на 26,2 мили (42,195 км).

**Система оценивания:**

1. Металл <b>A</b> 2 б (без расчета 1 б.)	2 б.
2. Уравнения реакций [1]-[2] по 1 б., расчет концентраций по 2 б., название <b>Q</b> 1 б.	$1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 1 = 7$ б.
3. Формулы соединений <b>B</b> , <b>C</b> , <b>L</b> , <b>M</b> по 1 б., уравнения реакций [3]-[7] по 1 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 5 = 9$ б.
4. Масса железной руды 2 б.	2 б.
5. Элемент <b>D</b> 2 б., соединения <b>Y</b> и <b>Z</b> по 1 б., уравнения реакций [8]-[9] по 1 б.	$2 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 6$ б.
6. Соединение <b>W</b> 1 б., уравнение реакции [10] 1 б.	$1 + 1 = 2$ б.
7. Уравнения реакций [11]-[12] по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2$ б.

8. Состояние Старка в золоте 2 б.	2 б.
9. Металл G 2 б., соединения E, J, K и N по 1 б., уравнения реакций [13]-[19] по 1 б., название метода 1 б.	$2+1*4+1*7+1 = 14$ б.
10. Все три вида спорта 1 б. (за каждую ошибку минус 0,5 б., но не менее 0 б.), все три верных расстояния 1 б. (за каждую ошибку минус 0,5 б., но не менее 0 б.). Расстояние засчитывается, если совпадает с точностью $\pm 10\%$ .	$1+1 = 2$ б.
<b>Всего:</b>	<b>48 баллов.</b>

### Задание 2. (автор А.С. Романов).

1. Т. к. **A** растворяется в разбавленной серной кислоте, то **X**, скорее всего, является элементом - металлом. По условию задачи **X** имеет, как минимум, три степени окисления: +2, +3 и +6. Это означает, что речь идет о переходном элементе, причем при взаимодействии **A** с хлором по реакции [10] образуется хлорид **X(III)**. Тогда с помощью масс **A** и **C** рассчитаем  $M(A) = 6,5 \cdot 0,93 / M(A) = 17,5 / (M(A) + 35,5 \cdot 3) \Rightarrow M(A) = 56$  г/моль и **A** = **Fe**, **X** = **Fe**. Поскольку **B** является гексагидратом двойной аммонийной соли Fe, то его формулу можно представить, как  $(NH_4)_2Fe(An^x)(4/x) \cdot 6H_2O$ , где  $x$  – заряд аниона An. Рассчитаем молярную массу аниона An:  $M(B) = 56 / 0,1429 = 392 = 18 \cdot 2 + 56 + 18 \cdot 6 + (4/x) \cdot M(An) \Rightarrow M(An) = 48x$ . При  $x = 2$  получаем  $M(An) = 96$ , что соответствует сульфат-иону. Тогда **B** =  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – соль **Мора**. В разбавленной серной кислоте железо хорошо растворяется при нагревании: [2]  $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ ; на холоду реакция с разбавленной азотной кислотой и избытком железа идет до зеленого раствора Fe(II): [4]  $3Fe + 8HNO_3 = 3Fe(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ , при нагревании Fe(II) переходит в Fe(III), причем азотная кислота должна быть в избытке:  $3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$ . Оба варианта реакции [4] считаются верными. Для протекания реакций с концентрированными кислотами требуется нагревание, так как железо пассивируется конц. кислотами на холоду (поэтому эти кислоты перевозят в железных цистернах) [1]  $2Fe + 6H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$ ; [3]  $Fe + 6HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$ . При действии NaOH и NaHCO<sub>3</sub> на соли Fe(II) в осадок выпадают соответственно Fe(OH)<sub>2</sub> и FeCO<sub>3</sub>: [5]  $FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$ ; [6]  $FeSO_4 + 2NaHCO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$ . Перманганат калия и дихромат калия быстро и количественно окисляют Fe(II) до Fe(III): [7]  $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$ ; [8]  $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ . Давно известна неприятная особенность изделий из железа, заключающаяся в его **ржавлении на влажном воздухе**: [9]  $4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$  (слово «коррозия» тоже засчитывается).

2. Взаимодействие перманганата калия с концентрированной соляной кислотой является стандартным лабораторным способом получения хлора (**D** = Cl<sub>2</sub>), реакция [11]  $2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O$ . Нагретое железо окисляется током хлора до **C** = FeCl<sub>3</sub> по реакции [10]  $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ . Под действием довольно щелочного раствора карбоната натрия железо гидролизуется, выделяя в осадок Fe(OH)<sub>3</sub>: [12]  $2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$ . Взаимодействие Fe(III) с роданидом натрия не столь однозначно. В зависимости от соотношения исходных реагентов могут образовываться все роданидные комплексы железа  $[Fe(SCN)_i]^{3-i}$  с  $i$  от 1 до 6. [13]  $FeCl_3 + 3NaSCN = Fe(SCN)_3 + 3NaCl$ , верной считается правильная реакция с продуктом  $[Fe(SCN)_i]^{3-i}$  с  $i$  от 1 до 6. Реакции [14] и [15] демонстрируют окислительные свойства Fe(III): [14]  $2FeCl_3 + 3Na_2S = 2FeS + S + 6NaCl$  (или  $2FeCl_3 + Na_2S = 2FeCl_2 + S + 2NaCl$ ), [15]  $2FeCl_3 + 2NaI = 2FeCl_2 + I_2 + 2NaCl$  (или  $2FeCl_3 + 6NaI = 2FeI_2 + I_2 + 6NaCl$ ). Бромом в щелочной среде железо окисляется до феррат-иона, **E** = Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>: [16]  $2FeCl_3 + 3Br_2 + 16NaOH = 2Na_2FeO_4 + 6NaBr + 6NaCl + 8H_2O$ . При действии хлорида бария на раствор феррата натрия в осадок выпадает BaFeO<sub>4</sub> коричневого цвета, а в кислой среде феррат-ион очень быстро окисляет воду с выделением кислорода: [17]  $Na_2FeO_4 + BaCl_2 = BaFeO_4 + 2NaCl$ , [18]  $4Na_2FeO_4 + 10H_2SO_4 = 4Na_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 10H_2O$ . **Безводный хлорид железа очень быстро расплывается на воздухе** вследствие своей крайней гигроскопичности (способности поглощать водяные пары из воздуха). Процесс сопровождается **изменением окраски** с темно-коричневой на желто-коричневую вследствие гидролиза:  $FeCl_3 + xH_2O = Fe(OH)_xCl_{3-x} + xHCl$ .

3. По условию **F** представляет собой комплексную соль. По способу синтеза понятно, что это комплекс железа(III) с роданид-ионами. Поскольку **F** получается из водного раствора, то это вещество вполне может быть кристаллогидратом. Запишем его формулу как  $xNaSCN \cdot Fe(SCN)_3 \cdot yH_2O$ .  $M(F) = 6,36 / (1,50 / 162,5) = 689 = 81x + 18y + 230 \Rightarrow 81x + 18y = 459$  г/моль. Если  $y = 0$ , то  $x = 5,7$ , что слишком много ( $x$  скорее всего меньше или равно 3). Если  $x = 3$ , то  $y = 12$  и **F** = Na<sub>3</sub>[Fe(SCN)<sub>6</sub>]·12H<sub>2</sub>O. [20]  $Fe(OH)_3 + 3HSCN + 3NaSCN = Na_3[Fe(SCN)_6] + 3H_2O$ .

4. При кипячении этого комплексного соединения с таким сильным окислителем, как Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в кислой среде, происходит его разрушение вследствие полного окисления роданид-ионов (даже Fe<sup>3+</sup> медленно окисляет их в водном растворе): [21]  $2Na_3[Fe(SCN)_6] + 66Na_2S_2O_8 + 72H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 138NaHSO_4 + 12CO_2 + 6N_2 + 3H_2SO_4$ . В кислой среде дихромат калия количественно окисляет иодид-ионы: [22]  $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ . Сущность любой иодометрии заключается в восстановлении иода тиосульфат-ионом: [23]  $Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ . Концентрация стандартного раствора дихромата калия равна

$1,2277/(294 \cdot 0,25) = 0,0167$  М. Тогда концентрация тиосульфата натрия по результатам стандартизации равна  $0,0167 \cdot 6 \cdot 20 \cdot 4 / (19,83 \cdot 2 + 19,85 + 19,80) = 0,1011$  М. В иодометрии в качестве индикатора используют 0,5 – 2 % водный раствор крахмала. Раствор необходимо поместить в темное место на 5 мин. по двум причинам. Реакция дихромат-иона с иодид-ионом проходит не мгновенно, поэтому следует подождать, пока эта реакция пройдет до конца. Однако на свету ускоряется побочная реакция окисления иодид-ионов кислородом воздуха в кислой среде, что будет занижать результаты стандартизации. Именно по этой причине колбу убирают в темное место.

5. Средний объём тиосульфата натрия, пошедший на титрование, равен 22,32 мл. Рассчитаем концентрацию Fe(III) в аликвоте:  $C(\text{Fe(III)}) = 0,1011 \cdot 22,32 / 20 = 0,1128$  М. Тогда количество вещества Fe(III) в исходной навеске красных кристаллов равно  $0,1128 \cdot 0,250 = 0,0282$  моль. Массовая доля X в красных кристаллах равна  $0,0282 \cdot 56 / 14,8614 = 10,63$  %. Теперь можно рассчитать молярную массу вещества в красных кристаллах:  $M(\text{кр. крист.}) = 14,8614 / 0,0282 = 527$  г/моль. Заметим, что разница молярных масс F и этого вещества равна 162 г/моль, что соответствует девяти молекулам воды, а значит при хранении над конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  F потеряло 9 молекул воды и вещество в красных кристаллах представляет собой  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

6. Сразу отметим, что поскольку во всех опытах  $C(\text{Fe}^{3+})/C(\text{SCN}^-) = 0,001$ , то  $[\text{SCN}^-] \approx C(\text{SCN}^-)$ . Для удобства записи введем обозначение  $\chi([\text{Fe}(\text{SCN})_i]^{3-i}) = \alpha_i$ . Для нахождения  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  нужно составить систему из трех уравнений с тремя неизвестными и решить её. Сделаем это последовательно, сначала запишем набор (не систему!) из трех уравнений. По условию задачи средний коэффициент молярного поглощения определяется так:

$$\epsilon_n = \sum_{i=1}^{i=3} \chi([\text{X}(\text{SCN})_i]^{3-i}) \cdot \epsilon[\text{X}(\text{SCN})_i]^{3-i} = \alpha_1 \epsilon^{(1)} + \alpha_2 \epsilon^{(2)} + \alpha_3 \epsilon^{(3)}$$

Запишем набор из трех уравнений, по одному уравнению для каждого раствора:

$$\begin{cases} 5678 = \alpha_1 4400 + \alpha_2 8500 + \alpha_3 9000 & (1) \\ 6510 = \alpha_1 4400 + \alpha_2 8500 + \alpha_3 9000 & (2) \\ 7002 = \alpha_1 4400 + \alpha_2 8500 + \alpha_3 9000 & (2) \end{cases}$$

Воспользуемся формулой из условия задачи и сведем этот набор уравнений к системе из трех уравнений:

$$\chi([\text{X}(\text{SCN})_i]^{3-i}) = \alpha_i = \frac{[\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i};$$

$$\begin{cases} 5678 = 4400 \cdot \frac{[\text{SCN}^-] \cdot \beta_1}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 8500 \frac{[\text{SCN}^-]^2 \cdot \beta_2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 9000 \frac{[\text{SCN}^-]^3 \cdot \beta_3}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} & (1) \\ 6510 = 4400 \cdot \frac{[\text{SCN}^-] \cdot \beta_1}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 8500 \frac{[\text{SCN}^-]^2 \cdot \beta_2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 9000 \frac{[\text{SCN}^-]^3 \cdot \beta_3}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} & (2) \\ 7002 = 4400 \cdot \frac{[\text{SCN}^-] \cdot \beta_1}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 8500 \frac{[\text{SCN}^-]^2 \cdot \beta_2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} + 9000 \frac{[\text{SCN}^-]^3 \cdot \beta_3}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [\text{SCN}^-]^i \cdot \beta_i} & (3) \end{cases}$$

Приведем эту систему в более удобный вид:

$$\begin{cases} 5678 = \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [\text{SCN}^-]^i (\epsilon^{(i)} - 5678) & (1) \\ 6510 = \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [\text{SCN}^-]^i (\epsilon^{(i)} - 6510) & (2) \\ 7002 = \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [\text{SCN}^-]^i (\epsilon^{(i)} - 7002) & (3) \end{cases}$$

Где  $\epsilon^{(i)}$  – коэффициент молярного поглощения комплекса  $[\text{Fe}(\text{SCN})_i]^{3-i}$ . После подстановки всех численных значений система принимает вид:

$$\begin{cases} 5678 = \beta_1 (0,025)^1 (4400 - 5678) + \beta_2 (0,025)^2 (8500 - 5678) + \beta_3 (0,025)^3 (9000 - 5678) \\ 6510 = \beta_1 (0,050)^1 (4400 - 6510) + \beta_2 (0,050)^2 (8500 - 6510) + \beta_3 (0,050)^3 (9000 - 6510) \\ 7002 = \beta_1 (0,075)^1 (4400 - 7002) + \beta_2 (0,075)^2 (8500 - 7002) + \beta_3 (0,075)^3 (9000 - 7002) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 5678 = -31,95\beta_1 + 1,764\beta_2 + 0,0519\beta_3 \\ 6510 = -105,5\beta_1 + 4,975\beta_2 + 0,311\beta_3 \\ 7002 = -195,15\beta_1 + 8,43\beta_2 + 0,843\beta_3 \end{cases}$$

Решением этой системы уравнений является тройка  $\beta_1 = 1080$ ,  $\beta_2 = 21506$ ,  $\beta_3 = 42235$ .

Отсюда  $\lg\beta_1 = 3,03$ ;  $\lg\beta_2 = 4,33$ ,  $\lg\beta_3 = 4,63$ .

**Система оценивания:**

1. Формулы веществ А, В, название элемента X по 2 б., уравнения реакций [1]–[9] по 1 б., ржавление 1 б.	$2*3+1*9+1 = 16$ б.
2. Формулы веществ С, D, E по 1 б., уравнения реакций [10]–[18] по 1 б., обводнение и изменение цвета по 0,5 б.	$1*3+1*9+2*0,5 = 13$ б.
3. Формула вещества F 3 б., уравнение реакции [20] 2 б.	$3+2 = 5$ б.
4. Уравнение реакции [21] 4 б. (за сульфат-ион, азот и углекислый газ в продуктах окисления роданид-иона по 0,5 б., за верные коэффициенты 2 б.). Если роданид-ион не окислен, то 0 б., если азот окислен до нитрат-иона, а остальное верно, то 3,5 б. Уравнения реакций [22], [23] по 1 б., концентрация тиосульфата натрия 2 б., крахмал 1 б., ожидание окончания реакции и замедление окисления иодид-ионов кси-слородом по 0,5 б.	4 б. $1*2+2+1+2*0,5 = 6$ б.
5. Массовая доля X в красных кристаллах 2 б., формула вещества 2 б.	$2+2 = 4$ б.
6. Расчет логарифмов констант устойчивости по 2 б.	$2*3 = 6$ б.
<b>Всего:</b>	<b>54 балла.</b>

### **Задание 3. (авторы А.И. Ушеров, Д.Н. Болматенков).**

1. Среди перечисленных видов топлива природными являются торф, сланцы,  $^{238}\text{U}$  и антрацит. Искусственными – мазут, водород, биодизель и  $^{239}\text{Pu}$ .

Классический вариант русской версии этой пословицы звучит так: «бесконечно можно смотреть на три вещи: как горит огонь, как течет вода и как работают другие люди».

2. Обозначим массовые доли целлюлозы и лигнина как X и Y. Тогда можно составить следующую систему уравнений:  $\frac{12 \cdot 6}{162} \cdot X + \frac{12 \cdot 31}{582} \cdot Y = 0,49$ ,  $\frac{16 \cdot 5}{162} \cdot X + \frac{16 \cdot 11}{582} \cdot Y = 0,44$ , где 162 и 582 – молярные массы целлюлозы и лигнина (г/моль). Решение данного уравнения даёт следующие значения:  $X = 0,7342$ ,  $Y = 0,2561$ . Как видно, данные числа в сумме не дают 1. Остаток соответствует неорганическим примесям. Итак:  $\omega(\text{целлюлоза}) = 73,42\%$ ;  $\omega(\text{лигнин}) = 25,61\%$ ;  $\omega(\text{примеси}) = 0,97\%$ .

3. Обозначим массу воды как  $m_{\text{в}}$ , массу сухой древесины как  $m_{\text{д}}$ , тогда суммарная масса составит  $(m_{\text{в}} + m_{\text{д}})$ . Потеря массы при сушке составила 20%, следовательно:  $m_{\text{в}}/(m_{\text{в}} + m_{\text{д}}) = 0,2$ . Отсюда находим, что  $m_{\text{в}}/m_{\text{д}} = 0,25$ , что соответствует относительной влажности 25%.

4. Уравнения реакций:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_{11} + 34\text{O}_2 = 31\text{CO}_2 + 17\text{H}_2\text{O}$ .

5. Теплоту сгорания древесины можно представить как сумму удельных теплот сгорания целлюлозы и лигнина по отдельности с учётом их весовых долей:

$$0,745 \cdot Q_{\text{ср}}(\text{цел.}) + 0,24 \cdot Q_{\text{ср}}(\text{лигн.}) = 17,74, \quad 0,72 \cdot Q_{\text{ср}}(\text{цел.}) + 0,265 \cdot Q_{\text{ср}}(\text{лигн.}) = 17,90.$$

Решение данной системы даёт следующие теплоты сгорания чистых веществ:

$$Q_{\text{ср}}(\text{цел.}) = 16,45 \text{ МДж/кг}; \quad Q_{\text{ср}}(\text{лигн.}) = 22,85 \text{ МДж/кг}.$$

6. Возьмём 1 кг сухих дров образца I. Тогда в сырых дровах, учитывая влажность, будет содержаться 0,4 кг воды, а соответствующая масса сырых дров будет равна 1,4 кг. При сгорании такого количества сырых дров выделяется  $1,4 \cdot 11,97 = 16,76$  МДж тепла, в то время как сухие дрова должны были дать 17,74 МДж. Разность между этими величинами обусловлена затратами на испарение 0,4 кг воды.

Отсюда  $0,4 \cdot Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = 17,74 - 16,76$ . Тогда  $Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = 2,45$  МДж/кг.

Пусть в сырых дровах образца II содержится 1 кг сухой древесины и X кг воды. Тогда суммарная масса сырых дров составит  $(1 + X)$  кг. При сгорании данных дров выделится  $(1 + X) \cdot 14$  МДж тепла, а при сгорании исключительно сухой древесины – 17,9 МДж. Разница между этими величинами соответствует теплоте испарения X кг воды, которая равна  $2,45 \cdot X$ :  $17,9 - (1 + X) \cdot 14 = 2,45 \cdot X$ . Решением данного уравнения является  $X = 0,237$ . Поскольку сухой древесины был взят 1 кг, влажность равна 23,7%.

7. Обозначим за X массу сырых дров, которые мы собираемся сжечь, тогда  $(1 - X)$  – это масса сырых дров, которые мы собираемся высушить.

При сжигании сырых дров выделится  $11,97 \cdot X$  тепла. Как было показано ранее, 1,4 кг сырых дров образца I содержат 0,4 кг воды и 1,0 кг сухих дров. Тогда в  $(1 - X)$  кг сырых дров будет содержаться  $(1 - X) \cdot 0,4/1,4$  воды, затраты на испарение которой равны  $2,45 \cdot (1 - X) \cdot 0,4/1,4$ .

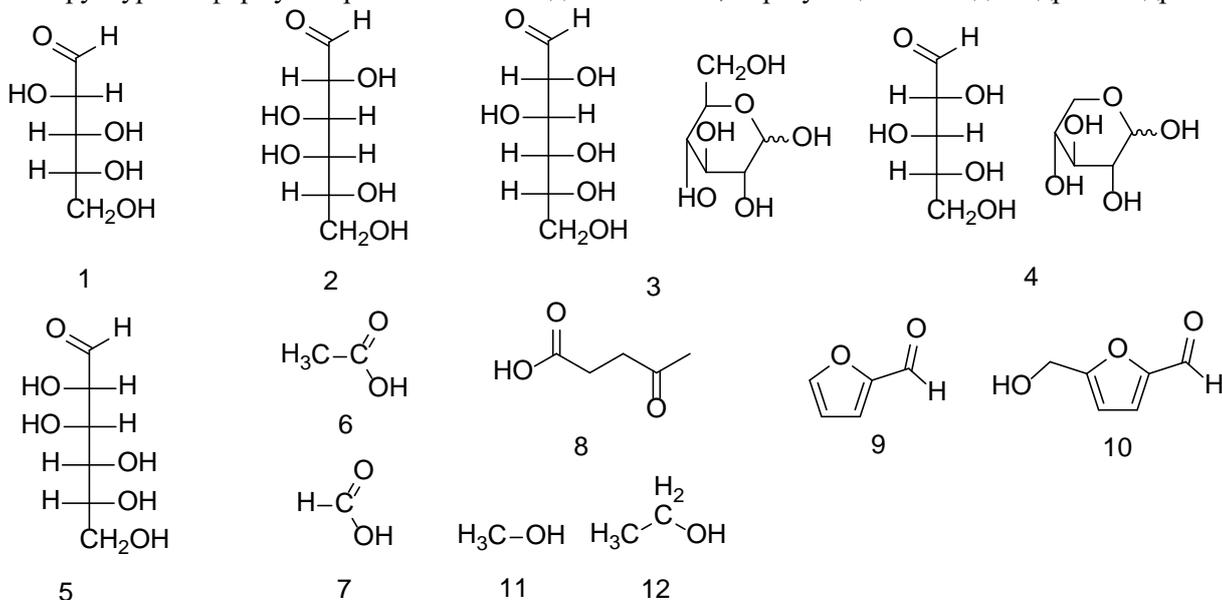
Составляем уравнение:  $11,97 \cdot X = 2,45 \cdot (1 - X) \cdot 0,4/1,4$ , откуда  $X = 0,055$ . Масса сухих дров, которая может быть получена, равна  $(1 - X) \cdot 1/1,4 = 0,675$  т или 675 кг.

Существует и более короткое решение. Путём несложных рассуждений можно показать, что теплота, содержащаяся в искомой массе сухих дров, равна теплоте, содержащейся в 1 т сырых дров. Тогда искомая масса равна  $m = 1 \cdot 11,97/17,74 = 0,675$  т или 675 кг.

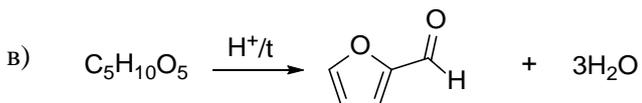
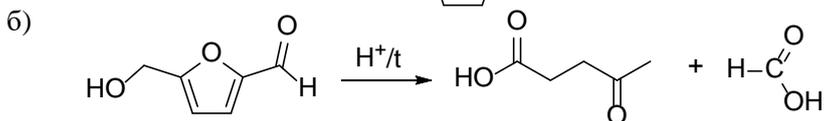
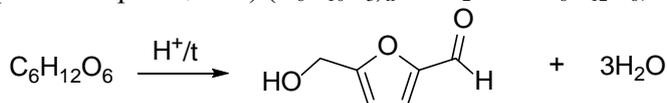
8. Масса данного образца равна отношению абсолютной теплоты к удельной:  $5,57/11,97 = 0,465$  кг.

Скорость сгорания образца равна  $465/1800 = 0,26$  г/с.

9. Структурные формулы органических соединений 1-12, образующихся в ходе гидролиза древесины.

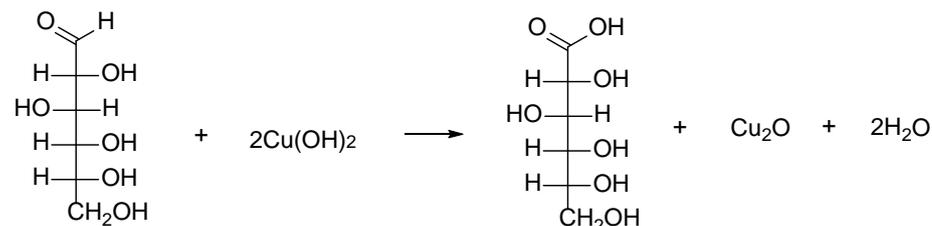
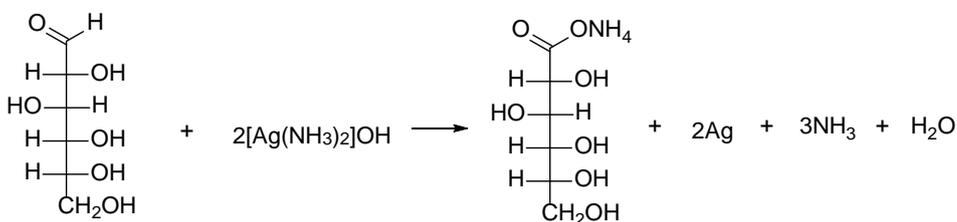


10. Уравнения реакций: а)  $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$ ;



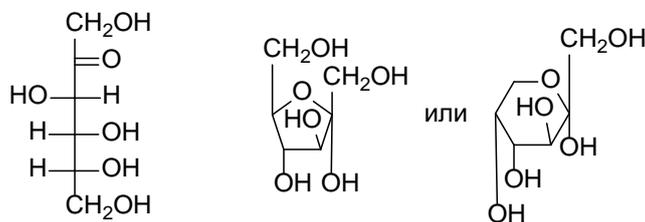
г)  $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$ ; д)  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$ .

11. Уравнения реакций глюкозы с реактивами Фелинга и Толленса (реакции идут при нагревании):



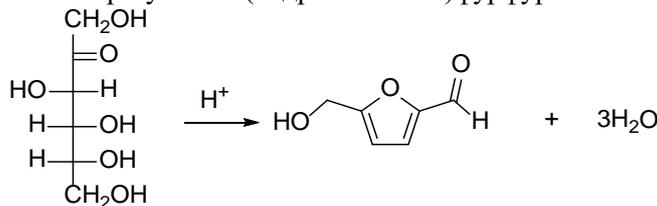
(Примечание: вариант реакции с тартратным комплексом меди (II) также оценивается полным баллом)

12. Широко известным представителем кетоз является фруктоза:

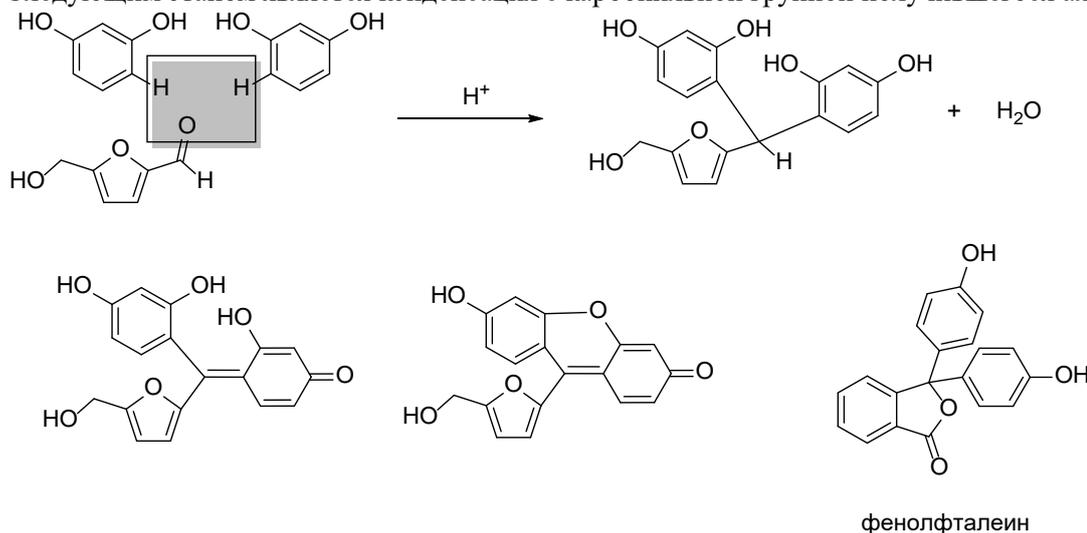


Для фруктозы возможно образование двух циклических форм – фуранозы и пиранозы. Верным ответом является любая из этих форм.

При обработке фруктозы кислотой образуется 5-(гидроксиметил)фурфурол:



Следующим этапом является конденсация с карбонильной группой получившегося альдегида:



фенолфталеин

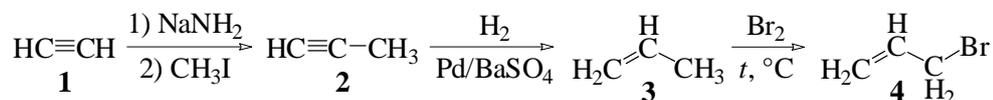
Структура образовавшегося красителя может быть отражена несколькими способами. Похожая реакция конденсации протекает при образовании индикатора фенолфталеина.

**Система оценивания:**

1. Верное отнесение топлив по 0,5 б., неверное – штраф минус 0,5 б., перевод 1 б.	0,5*8+1 = 5 б.
2. Массовые доли целлюлозы и лигнина по 2 б., неорг. компонентов 1 б.	2*2+1 = 5 б.
3. Расчет относительной влажности образца 2 б.	2 б.
4. Уравнения реакций сгорания по 1 б.	1*2 = 2 б.
5. Удельные теплоты сгорания целлюлозы и лигнина по 2 б.	2*2 = 4 б.
6. Удельная теплота испарения воды и влажность образца II по 3 б.	3*2 = 6 б.
7. Расчет массы сухих дров 3 б.	3 б.
8. Масса полена и скорость горения по 1 б.	1*2 = 2 б.
9. Структурные формулы по 0,5 б.	0,5*14 = 7 б.
10-11. Уравнения реакций по 1 б.	1*8 = 8 б.
12. Название кетозы 1 б., структурные формулы по 0,5 б., уравнение реакции 2 б.	1+0,5*2+2 = 4 б.
<b>Всего:</b>	<b>48 баллов.</b>

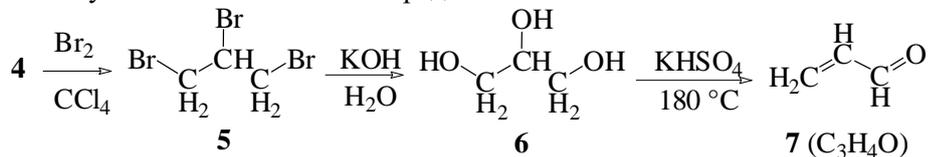
**Задание 4. (авторы И.А.Трофимов, А.С. Романов, ред. В.Н. Конев).**

1. В верхней части схемы превращения начинаются с реакции гидролиза ацетиленида кальция с образованием ацетилена 1.

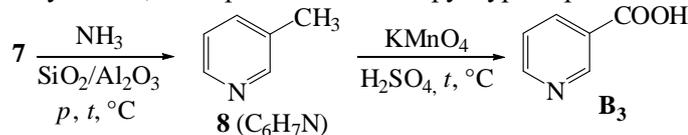


Амид натрия депротонирует ацетилен 1 с образованием ацетиленида натрия (HC≡CNa), который при взаимодействии с метилиодидом, в результате нуклеофильного замещения, образует пропин 2. Его гидрирование на отравленном катализаторе Линдлара приводит к пропену 3. При радикальном аллильном замещении (иницирование происходит при нагревании) из пропена 3 получается аллилбромид 4. Реакция

протекает через образование устойчивого аллильного радикала.

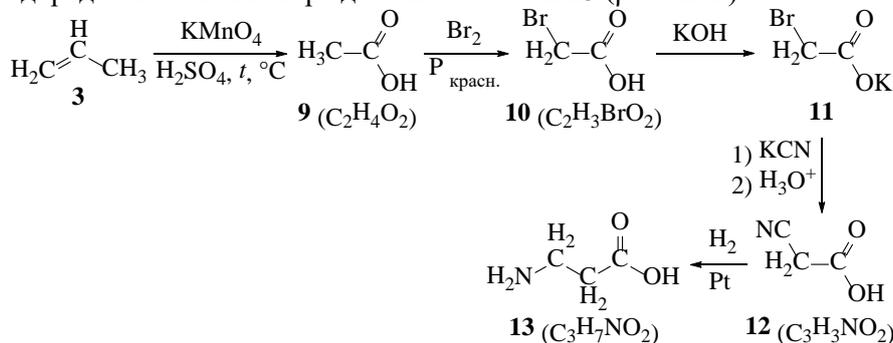


Электрофильное бромирование 3-бромпропена-1 в тетрахлорметане приводит к образованию 1,2,3-трибромпропана **5**. При его взаимодействии с водным раствором щёлочи происходит реакция нуклеофильного замещения атомов брома на гидроксильные группы с образованием глицерина **6**. Сравнивая формулы **6** и **7**, можно установить, что при нагревании глицерина с гидросульфатом калия (кислая соль серной кислоты) произошло отщепление двух молекул воды, что приводит нас к структуре акролеина **7**.

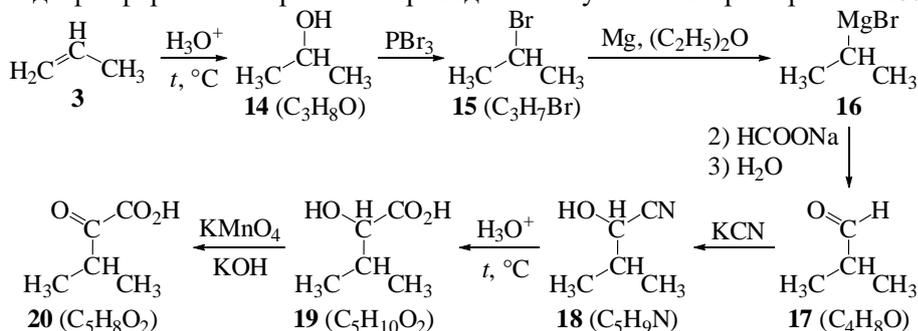


Конденсация аммиака с акролеином при повышенной температуре и давлении приводит к образованию пиколина **8**. В результате окисления боковой цепи подкисленным раствором перманганата калия получается 3-карбоксопиридин (витамин **B<sub>3</sub>**). Алкилпроизводные пиридина аналогичны алкилбензолам: в жёстких условиях они окисляются подкисленным водным раствором перманганата калия, при этом ароматическое кольцо не затрагивается. Таким образом, можно сделать вывод, что вещество **8** это β-пиколин (3-метилпиридин).

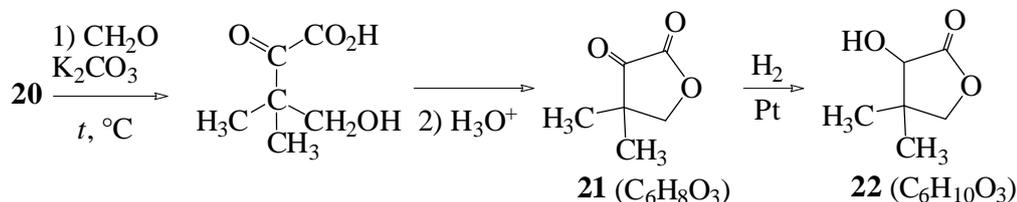
Пропен **3** окисляется перманганатом калия в кислой среде до уксусной кислоты **9**, которая при галогенировании (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского, красный фосфор является катализатором) превращается в бромуксусную кислоту **10**. Следующая стадия является реакцией нейтрализации, из кислоты получается соль **11**. Продуктом реакции нуклеофильного замещения, в которой анион брома соли **11** замещается на циано-группу, является циануксусная кислота **12** (после подкисления), которая восстанавливается водородом на катализаторе до аминокислоты **13** (β-аланин).



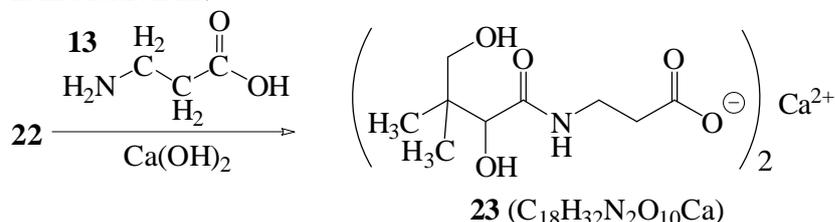
Пропен **3** также служит исходным веществом в правой части цепочки превращений. На первой стадии происходит электрофильное присоединение воды к пропилену с образованием изопропанола **14**. Действие триборида фосфора на изопропанол приводит к получению 2-бромпропана **15**.



Далее изопропилмагний бромид **16**, полученный в диэтиловом эфире из галогенида **15** и магния, присоединяется к формиату натрия **16** по карбоксильной группе, что приводит к образованию дианиона геминального диола, который в результате обработки водой превращается в изомасляный альдегид **17**. Далее в растворе цианида калия происходит нуклеофильное присоединение цианид-иона по альдегидной группе с образованием циангидрина **18**, который при кислотном гидролизе превращается в α-гидроксикислоту **19**. По брутто-формуле вещества **20** можно понять, что произошло мягкое окисление гидроксильной группы в карбонильную.

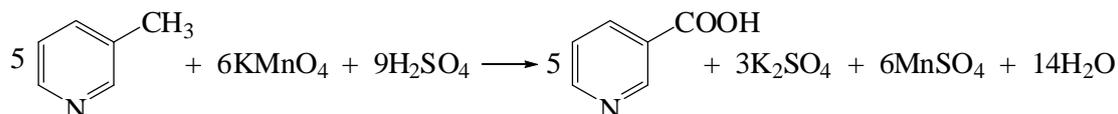


Далее сначала кислоту **20** в виде соли вводят в реакцию альдольной конденсации с одной молекулой формальдегида. Однако от продукта реакции конденсации брутто-формула **21** отличается на одну молекулу воды. Это происходит потому что при подкислении происходит внутримолекулярная циклизация с образованием  $\gamma$ -лактона **21**. Далее в результате восстановления карбонильной группы вещества **21** водородом на катализаторе получают пантолактон **22**.

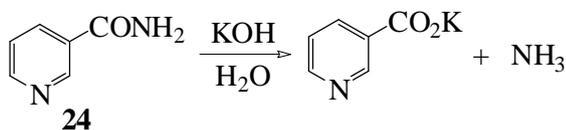


На финальной стадии цикл лактона **22** раскрывается кальциевой солью  $\beta$ -аланина **13** с образованием пантотената кальция **23**.

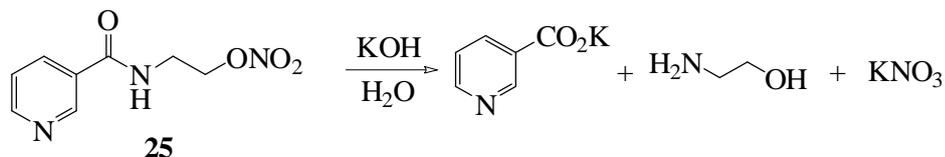
2. Уравнение реакции окисления **8** водным раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.



3. Вещество **24** является амидом, следовательно, при щелочном гидролизе образуются аммиак и никотинат калия



Соединение **25** также является амидом никотиновой кислоты и этаноламина. Замещенная спиртовая группа этаноламина соединения **25** представляет собой сложный эфир, следовательно, при гидролизе образуются спирт и соль.



**Система оценивания:**

1. Структурные формулы соединений <b>1-23</b> по 1,5 б.	1,5*23 = 34,5 б.
2. Продукты реакции окисления <b>8</b> 1 б., коэффициенты в уравнении 1 б.	1*2 = 2 б.
3. Структурные формулы продуктов гидролиза веществ <b>24, 25</b> по 1,5 б.	1,5*3 = 4,5 б.
<b>Всего:</b>	<b>41 балл.</b>