**Задание 1. (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов).**

1. Из описания свойств и применений простого вещества  $P_1$ , а также окрасок соединений, образованных элементом  $X_1$ , следует, что элемент  $X_1$  – железо.

Вычислим массу железа, содержащуюся в земной коре:  $m(\text{Fe}) = m(\text{земной коры}) \cdot \omega(\text{Fe}) = m(\text{Земли}) \cdot \omega(\text{земной коры}) \cdot \omega(\text{Fe}) = 5,9742 \cdot 10^{24} \cdot 0,00473 \cdot 0,0465 = 0,001314 \cdot 10^{24} = 1,314 \cdot 10^{21}$  кг.

Тогда количество атомов железа, содержащееся в земной коре, составит:

$$N(\text{Fe}) = N_A \cdot \nu(\text{Fe}) = N_A \cdot m(\text{Fe}) / M(\text{Fe}) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,314 \cdot 10^{21} \cdot 10^3 / 56 = 1,41 \cdot 10^{46} \text{ атомов.}$$

2. Суммарная массовая доля элементов, перечисленных в таблице, составляет  $85,5 + 5,2 + 6,0 + 1,9 = 98,6$  %, то есть  $100 - 98,6 = 1,4$  % массы ядра приходится на остальные элементы, каждый из которых содержится в ядре в следовых количествах. По условию, вкладом этих элементов можно пренебречь. Масса каждого из элементов в земной коре будет равна произведению его массовой доли на массу ядра, количество атомов равно отношению массы к средней атомной массе, а произведение этого отношения на среднее количество элементарных частиц в составе атома даст количество этих элементарных частиц в земной коре, приходящееся на все атомы этого элемента. Составим таблицу:

Элемент	Fe	Ni	Si	S	Сумма
Массовая доля $\omega$ , %	85,5	5,2	6,0	1,9	98,6
Масса элемента, $10^{24}$ г, $m = 10^3 \cdot 1,932 \cdot 10^{24} \cdot \omega / 100$	1651,9	100,5	115,9	36,7	1905,0
Количество атомов, $10^{24}$ шт., $N = m / A_r$ (из таблицы без округления)	29,58	1,71	4,13	1,14	36,56
Количество протонов, $10^{24}$ шт., $p^+ = Z \cdot N$	769,08	47,88	57,82	18,24	893,02
Количество электронов, $10^{24}$ шт., $e^- = p^+$	769,08	47,88	57,82	18,24	893,02
Количество нейтронов, $10^{24}$ шт., $n = (A_r - Z) \cdot N$	882,81	52,49	58,17	18,31	1011,78

Таким образом, если не считать элементы, входящие в состав ядра в следовых количествах, в ядре содержится по  $893,02 \cdot 10^{24} \approx 8,93 \cdot 10^{26}$  протонов и электронов, а также  $1011,78 \cdot 10^{24} \approx 1,01 \cdot 10^{27}$  нейтронов.

3. В состав соединения  $A_1$  входят  $X_2$ , S и O. Обозначим массовую долю серы за  $x$ , тогда  $\omega(X_2) = \omega(O) = 2 \cdot x$ .  $2 \cdot x + 2 \cdot x + x = 1 \Rightarrow x = 0,2$  – массовая доля серы.

Пусть в составе  $A_1$  находится 1 атом  $X_2$ , тогда молярная масса  $A_1 = 32 / 0,2 = 160$  г/моль. Относительная атомная масса  $X_2$   $A_r(X_2) = 160 - 64 - 32 = 64$  а.е.м.  $\Rightarrow X_2$  – Cu (медь),  $A_1$  –  $\text{CuSO}_4$ .

Класс соединений, содержащих в своем составе воду (т.н. «кристаллизационную» воду), называется «кристаллогидраты». Название соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по традиционной номенклатуре – пентагидрат сульфата меди, тривиальное название – медный купорос.

4. Обезвоживание медного купороса производят путем нагревания на медленном огне, во время которого он превращается в белый аморфный порошок. Прокаливание производят на плитке, спиртовке или горелке в фарфоровом тигле при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Температура проведения процесса должна составлять около  $260$  °С. Можно проводить прокаливание и в пробирке, но в этом случае сложнее добиться равномерного нагрева и полного обезвоживания кристаллогидрата. Локальный перегрев выше температуры  $650$  °С приведет к разложению сульфата меди.

Уравнение реакции:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Для проведения реакции потребуется тигель или пробирка, стеклянная палочка, держатель для тигля или пробирки, а также плитка, спиртовка или горелка.

5. Массовая доля  $X_3$  в оксиде  $E_2$  составляет 63%. В состав всех оксидов входит кислород, массовая доля которого будет равна  $100 - 63 = 37$  %. Пусть формула оксида  $M_2O_n$ , где  $n$  – степень окисления  $X_3$  в оксиде. Тогда  $16n / (2A_r(X_3) + 16n) = 0,37$ . Отсюда  $2A_r(X_3) = 16n / 0,37 - 16n = 27,24n$ .  $A_r(X_3) = 13,62n$ . Вычислим атомную массу элемента  $X_3$  для всех возможных  $n$  от 1 до 8.

Формула оксида	M <sub>2</sub> O	MO ("M <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ")	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MO <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	MO <sub>4</sub>
M(X <sub>3</sub> ), а.е.м.	13,6. Такого элемента нет.	27,2. Близко к Al, однако Al не образует оксида состава MO.	40,9. Такого элемента нет.	54,5. Близко к Mn, такой оксид есть. Отличие за счет округления массовой доли.	68,1. Такого элемента нет.	81,7. Такого элемента нет.	95,4. Близко к Mo, но у него такого оксида быть не может.	109. Такого элемента нет.

Таким образом, оксид E<sub>2</sub> – MnO<sub>2</sub>, элемент X<sub>3</sub> – марганец.

6. Формулы и названия веществ:

R <sub>2</sub>	Mn	марганец	R <sub>1</sub>	Cu	медь
E <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	оксид марганца(IV)	N <sub>1</sub>	CuCl <sub>2</sub>	хлорид меди(II)
A <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub>	перманганат калия	E <sub>1</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	гидроксид меди(II)
L	MnI <sub>2</sub>	иодид марганца(II)	W	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>	гидроксид тетраамминмеди(II)
S	Mn(OH) <sub>2</sub>	гидроксид марганца(II)	Y <sub>1</sub>	CuO	оксид меди(II)
C <sub>1</sub>	MnSO <sub>4</sub>	сульфат марганца(II)	A <sub>1</sub>	CuSO <sub>4</sub>	сульфат меди(II)
I	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	нитрат марганца(II)	H	FeS <sub>2</sub>	дисульфид железа(II)
N <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	хлорид марганца(II)	A	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	оксид железа(III)
C <sub>2</sub>	Mn(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	гидросульфат марганца(II)	P <sub>1</sub>	Fe	железо
			P <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	хлорид железа(III)
U	MnO	оксид марганца(II)	Y	Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа(III)

7. Уравнения реакций: [1]  $MnO_2 + 2C_{изб.} \xrightarrow{t, ^\circ C} Mn + 2CO$ ;

[2]  $2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$ ; [3]  $2KMnO_4 + 16HI = 2KI + 2MnI_2 + 8H_2O + 5I_2$ ;

[4]  $MnI_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KI$ ; [5]  $Mn(OH)_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$ ;

[6]  $MnSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Mn(NO_3)_2 + BaSO_4$ ; [7]  $Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} MnO_2 + 2NO_2$ ;

[8]  $MnO_2 + 4HCl_{(конц)} = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$ ; [9]  $MnCl_2 + 2H_2SO_{4(конц)} = Mn(HSO_4)_2 + 2HCl_{(г)}$ ;

[10]  $Mn(HSO_4)_2 + 6NaOH + Br_2 = MnO_2 + 2Na_2SO_4 + 2NaBr + 4H_2O$ ; [11]  $Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O$ ;

[12]  $Mn(OH)_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} MnO + H_2O$ ; [13]  $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$ ; [14]  $Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ;

[15]  $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} CuO + H_2O$ ; [16]  $CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4$ ; [17]  $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$ ;

[18]  $4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 8SO_2 + 2Fe_2O_3$ ; [19]  $Fe_2O_3 + 3C_{изб.} \xrightarrow{t, ^\circ C} 2Fe + 3CO$ ;

[20]  $2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} 2FeCl_3$ ; [21]  $FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$ .

8. Happy New Year! NSU Real Science. Поздравляем с Новым годом (Счастливого нового года)! НГУ – настоящая наука.

Система оценивания:

1. Элемент X <sub>1</sub> 1 б., количество атомов X в земной коре 2 б.	1+2 = 3 б.
2. Расчет общего количества протонов и электронов по 1 б., нейтронов 2 б.	1*2+2 = 4 б.
3. Элемент X <sub>2</sub> 1 б., расчет состава A <sub>1</sub> 1 б. (здесь оценивается только расчет, правильная запись формулы и название оцениваются в п. 4), класс соединения A <sub>1</sub> 1 б., два названия по 0,5 б.	1+1+1+0,5*2 = 4 б.
4. Способ получения (нагревание) 2 б., посуда и оборудование по 0,5 б. за каждую позицию (но не более 4-х важных деталей)	2+0,5*4 = 4 б.
5. Элемент X <sub>3</sub> 1 б., расчет состава E <sub>2</sub> 1 б. (здесь оценивается только расчет, правильная запись формулы и название оцениваются в п. 4).	1+1 = 2 б.
6. Соответствие формулы вещества букве и названия формуле по 0,5 б.	(0,5 + 0,5)*21 = 21 б.
7. Уравнения реакций [1-21] по 1 б.	1*21 = 21 б.
8. Верно записаны все 6 слов на английском языке 1 б. (1-3 ошибки 0,5 б., более 3 ошибок 0 б.), за верный перевод каждого слова по 0,5 б.	1+0,5*6 = 4 б.
<b>Всего:</b>	<b>63 балла.</b>

## Задание 2. (автор А.С. Романов).

1. Для классификации пищевых добавок была разработана специальная система нумерации. Каждая добавка имеет свой уникальный номер, начинающийся с буквы Е. Первая цифра номера указывает на общее назначение добавки: на цифру 1 начинаются **красители**, на 2 – **консерванты**, на 3: 300-322 **антиоксиданты**, 333-399 антиоксиданты и **стабилизаторы**, на 4 – **эмульгаторы** и стабилизаторы, на 5 – **регуляторы кислотности** и **вещества против слеживания и комкования**, на 6 – **усилители вкуса и запаха**, на 7 и 8 не используются (кроме антибиотиков 710-713), на 9 начинаются **глазирователи, размягчители и прочие улучшители выпечки и других продуктов**. Некоторые широко используемые вещества не имеют кода и указываются в составе продукта по названию (напр. ванилин).

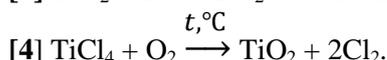
Итак, в качестве примеров типов добавок можно привести любые 5 из указанных классов добавок. Заметим, что по разным стандартам указанные маркировки (напр. регулятор кислотности ортофосфорная кислота относится к группе антиоксидантов и кодируется как Е338) могут несколько отличаться.

2. Есть два газообразных оксида, дающих осадки с раствором гидроксида бария. Это сернистый и углекислый газы. В сочетании с описанием сфер использования несложно догадаться, что  $A_1 = C$ , углерод, а продукт его полного сгорания углекислый газ: [1]  $C + O_2 = CO_2$ , который реагирует с гидроксидом бария с образованием белого осадка: [2]  $Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2O$ . Тогда  $A_r(C) = 1,0000 / (16,4307 / (137,34 + A_r(C) + 15,9994 \cdot 3))$ . Отсюда  $A_r(C) = 12,011$  г/моль. Уточненные молярные массы бария и кислорода можно взять из ПСХЭ.

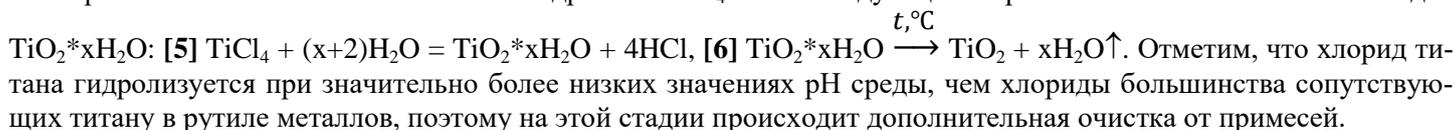
3. Образец  $A_1$  массой 15 мг имеет площадь поверхности  $S = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 = 30 \text{ м}^2$ . Площадь молекулы азота в переводке на квадратные метры  $s(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 (10^{-10} \text{ м})^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ . Тогда 15 мг  $A_1$  может адсорбировать  $N(N_2) = 30 \text{ м}^2 / 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 1,85 \cdot 10^{20}$  молекул азота. Тогда  $n(N_2) = 1,85 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,076 \cdot 10^{-4}$  моль. Теперь мы можем рассчитать объём азота при ст.у. (в химии стандартным атмосферным давлением считается давление, равное 100 кПа, а в системе СИ 101325 Па, оба ответа верны):

$$V(N_2) = nRT/p = 3,076 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298 / 100000 \text{ Па} = 7,62 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 7,62 \text{ мл.}$$

4. Поскольку формула ильменита  $FeTiO_3$ , а рутила –  $TiO_2$ , то  $A_2$  содержит титан. Тогда, скорее всего,  $I = TiCl_4$ . Рассчитаем молярную массу  $A_2$  в расчете на один моль титана в моле вещества:  $M(A_2) = (2/4,75) \cdot (48 + 35,5 \cdot 4) = 80$  г/моль, что соответствует формуле  $TiO_2 = A_2$ . На первый взгляд кажется странным, что из рутила ( $TiO_2$ ) нужно получить тот же  $A_2 = TiO_2$ . Однако, здесь речь идёт о получении чистого диоксида титана, в то время как природный рутил содержит примеси. Удалить примеси без перевода очень инертного рутила в летучие или растворимые соединения невозможно. Для очистки рутил сначала подвергают восстановительному высокотемпературному хлорированию в присутствии кокса, связывающего кислород, и получают  $I$ :

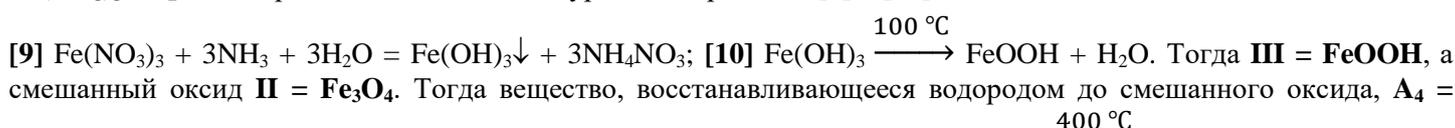


Альтернативным способом является гидролиз  $TiCl_4$  с последующим прокаливанием выпавшего осадка



5. Основным компонентом в указанных минералах является карбонат кальция, поэтому  $A_3 = CaCO_3$ .

6. Бурый цвет осадка в реакции азотнокислого раствора  $A_4$  с раствором аммиака, его последующий переход в светло-желтое кристаллическое вещество при температуре  $100^\circ C$ , а также черный цвет смешанного оксида указывают на содержание железа в  $A_4$ . В этом случае  $IV$  представляет собой  $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ . Рассчитаем число молекул воды в кристаллогидрате:  $16(x+9) = \omega(O) \cdot M(IV) = 0,7129(242 + 18x)$ ;  $x = 28,5218 / 3,1678$ ;  $x = 9$ . Значит  $IV = Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Теперь мы можем написать уравнения реакций [9] и [10]:



Так как  $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) + m(H_2O) = 600$  г, а в насыщенном растворе массы этих веществ соотносятся как 105/100, то  $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 1,05m(H_2O)$ . Отсюда  $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 307,3$  г в 600 г его насыщенного раствора при  $40^\circ C$ . Таким образом, в растворе  $m(H_2O) = 600 - 307,3 = 292,7$  г и эта масса не будет меняться при выпадении осадка, так как расчеты велись на кристаллогидрат, а не на безводную соль. На такую массу воды приходится  $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 67 \cdot (292,7 / 100) = 196,11$  г кристаллогидрата в насыщенном при  $0^\circ C$  растворе. Тогда масса выпадающего в осадок кристаллогидрата равна  $307,3 - 196,11 = 111,19$  г.

7. Реакция  $A_5$  с царской водкой, а также информация о том, что данная добавка дорогая и редкая наводит на мысль о том, что  $A_5 = Au$ . Уравнение реакции:  $[11] Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$ .

$$C(A_5) = 700/(100 \cdot 7000) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л.}$$

8. Все вещества относятся к **красителям**. С (E153, уголь),  $TiO_2$  (E171),  $CaCO_3$  (E170),  $Fe_2O_3$  (E172), Au (E175).

**Система оценивания:**

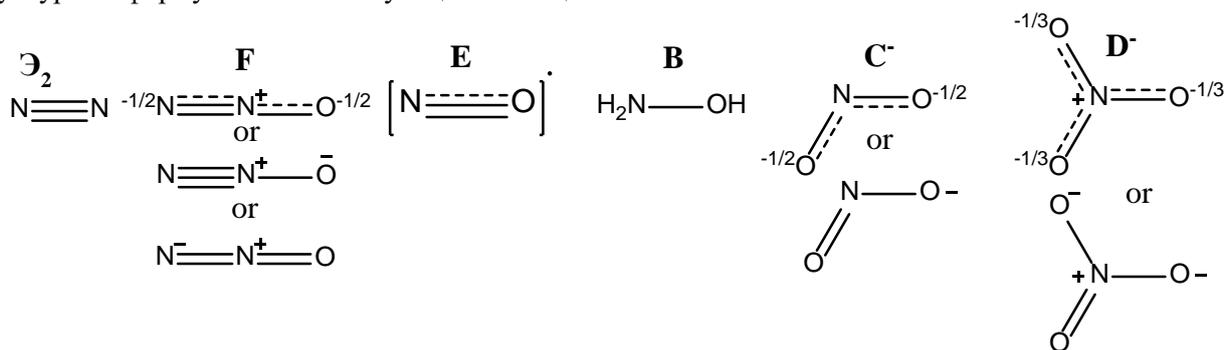
1. 5 классов пищевых добавок по 1 б.	$1 \cdot 5 = 5 \text{ б.}$
2. Формула $A_1$ 2 б., расчет молярной массы с нужной точностью 2 б., уравнения реакций [1,2] по 1 б.	$2+2+1 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$
3. Верный расчет объема азота 4 б.	<b>4 б.</b>
4. Формулы $A_2$ и <b>I</b> по 2 б., уравнения реакций [3]-[6] по 1 б.	$2 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 8 \text{ б.}$
5. Формула $A_3$ 2 б.	<b>2 б.</b>
6. Формулы $A_4$ , <b>II, III, IV</b> по 2 б., уравнения реакций [7]-[10] по 1 б. Расчет массы <b>IV</b> 3 б.	$2 \cdot 4 + 1 \cdot 4 + 3 = 15 \text{ б.}$
7. Формула $A_5$ 2 б., уравнение реакции [11] 1 б., концентрация $A_5$ 3 б.	$2+1+3 = 6 \text{ б.}$
8. Верное отнесение веществ по классам по 1 б.	$1 \cdot 5 = 5 \text{ б.}$
<b>Всего:</b>	<b>51 балл.</b>

### Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Зная, что  $\mathcal{E}_2$  представляет собой двухатомный газ, содержащийся в воздухе можно понять, что  $\mathcal{E} = N$ . В воздухе есть ещё один двухатомный газ –  $O_2$ , но кислород не является дефицитным для растений элементом. По уравнению реакции мы получаем, что реагенты содержат 32 атома водорода, а продукты только 26. Значит, остальные 6 атомов водорода приходится на две частицы **A**, к тому же понятно, что на 2 частицы **A** приходится одна молекула  $N_2$ . Исходя из этого, получаем  $A = NH_3$ .

2. В аммиаке азот находится в с.о. -3, значит в **B** азот находится в с.о. -1. Вспоминая соединения азота в с.о. -1 приходим к  $B = NH_2OH$ . Далее гидроксилламин теряет 4 электрона, а значит в ионе  $C^-$  азот находится в с.о. +3, что хорошо сходится с  $C = NO_2^-$ . Нитрит-ион, теряя два электрона, окисляется до нитрат-иона, следовательно,  $D^- = NO_3^-$ . Так как **E** и **F** являются бинарными веществами, то вероятнее всего они представляют собой оксиды азота. Принимая 1 электрон, нитрит-ион восстанавливается до  $E = NO$ . Дальше азот из  $NO$  принимает еще 1 электрон, его степень окисления становится равной +1. В таком случае  $F = N_2O$  ( $NO + e^- + 2H^+ = 1/2N_2O + H_2O$ ).  $N_2O$  содержит два атома азота, следовательно, при приеме этой частицей двух электронов, степень окисления азота изменится с +1 до 0 и  $\mathcal{E}_2 = N_2$ .

Структурные формулы соответствующих частиц:



3. Рассчитаем молярную массу **X**:  $\omega(N) = 14n/M(X)$ , где  $n$  – количество молей атомов азота в одном моле **X**.  $M(X) = 14n/0,35 = 40n$ . При  $n = 1$  молярная масса остатка равна  $40 - 14 = 26$  г/моль, что меньше, чем 2 атома кислорода. Следовательно, азот не может находиться в веществе только в форме нитрат- или нитрит-иона (слишком низкая молярная масса **X**). Если он находится в форме иона аммония, то остаток в  $26 - 4 = 22$  г/моль не соответствует ни одному из известных кислотных остатков. При  $n = 2$  атомы азота могут находиться в виде двух катионов аммония, двух нитрат- или нитрит-ионов, а также входить в состав и катиона, и аниона. То есть **X** может быть нитратом или нитритом аммония. Так как  $M(X) = 40n = 80$  г/моль, то  $X = NH_4NO_3$ . Действительно, нитрат аммония или аммиачная селитра является основным азотным удобрением. Состав продуктов термического разложения нитрата аммония зависит от температуры:

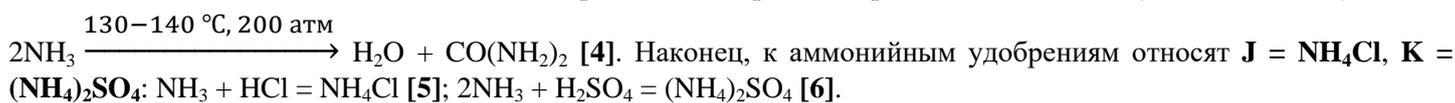


Основным промышленным способом получения является реакция взаимодействия газообразного аммиака или его раствора с азотной кислотой:  $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$ . Ранее применявшиеся в промышленности способы были основаны на обменных реакциях между сульфатом аммония и нитратом натрия или нитратом бария, но эти способы были вытеснены более дешевым и менее громоздким способом получения, указанным выше.

Отдельно можно выделить так называемый нитрофосфатный метод (способ Одда, названный в честь норвежского города). Он интересен тем, что одновременно с получением аммиачной селитры позволяет получать фосфорную кислоту из фосфата кальция. Сущность метода состоит во взаимодействии азотной кислоты с апатитом, в ходе которого образуется норвежская селитра (нитрат кальция):  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Основная часть нитрата кальция при охлаждении выпадает в осадок в виде тетрагидрата, его отделяют от фосфорной кислоты и вводят в реакцию с аммиаком:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Очищать селитру от кислот нет никакой необходимости, т.к. остатки фосфорной кислоты в ходе этой реакции дадут мало-растворимые фосфат или гидрофосфат кальция:  $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Большая часть нитрата аммония используется как азотное удобрение, однако нитрат аммония все еще широко применяется в горном деле в качестве компонента взрывчатых веществ.

4. В условии задачи речь идет о нитратных, амидных и аммонийных азотных удобрениях. К нитратным удобрениям относятся чилийская ( $\text{NaNO}_3$ ), норвежская ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) и индийская ( $\text{KNO}_3$ ) селитры. Стоит отметить, что индийская селитра относится к сложным комплексным удобрениям (содержит калий). К амидным удобрениям относят **G** =  $\text{CaCN}_2$  и **H** =  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Цианамид кальция получают прокаливанием его карбида в атмосфере азота:



5. Поскольку в одну из групп удобрений входит фосфоритная мука, а большинство остальных удобрений получают из фосфатных минералов (апатитов), несложно догадаться, что речь идет о фосфоре: **Ю** = **P**. Для начала следует рассчитать формулы гидроксиапатита, фторапатита и **L**. В расчете на 1 атом фосфора  $\text{M}(\text{L}) = \text{M}(\text{P}_2\text{O}_5)/2 \cdot 0,7245 = 98 \text{ г/моль}$ , что соответствует **L** =  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  $\text{M}(\text{гидроксиапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4243 = 167,33n \text{ г/моль}$  в расчете на n атомов фосфора. Если гидроксиапатит содержит 3 атома фосфора, то его молярная масса целая и равна 502 г/моль, что соответствует формуле  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .  $\text{M}(\text{фторапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4226 = 168n$ . Заметим, что при n = 3  $\text{M}(\text{фторапатит}) = 504 \text{ г/моль}$ . Значит фторапатит на 2 г/моль тяжелее чем гидроксиапатит, что соответствует замене гидроксид-иона на фторид-ион. Тогда фторапатит =  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Теперь займемся удобрениями **M**, **N**, **O**, **P**. Проще всего начать с **O**, **P**.

Удобрение **O**, называемое **преципитатом**, судя по всему, является индивидуальным веществом, так как получается в реакциях  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Это предположение можно проверить:  $\text{M}(\text{O}) = 142n/2 \cdot 0,41 = 173n$ . Если n = 1, то под молярную массу 173 г/моль неплохо подходит формула  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Тогда **O** = **100% CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O** (реально 85-100% за счет примесей, например, гипса в исходном меле).



Рассчитаем молярную массу **P**: в расчете на x атомов фосфора  $\text{M}(\text{P}) = 142x/2 \cdot 0,458 = 155x \text{ г/моль}$ . Так как **P** получают спеканием  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то его формулу можно представить, как  $\text{CaO}^*(x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ , где x – число атомов фосфора на 1 атом кальция. Тогда  $\text{M}(\text{P}) = 56 + 71x = 155x \Rightarrow x = 2/3$ . В итоге получаем **P** = **100% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**.  $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \quad [11]$ . Удобрение **P** называется **обесфторенным фосфатом**, так как в промышленности его получают обесфториванием фторапатита.

Теперь примемся за удобрения **M** и **N**. Сначала следует определиться с **N**. Так как его получают взаимодействием  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , то **N** также является индивидуальным веществом.  $\text{M}(\text{N}) = 142n/2 \cdot 0,5 = 127n$ , где n – число атомов фосфора в **N**. Предположим, что **N** является дигидрофосфатом кальция, так как гидрофосфат кальция уже содержится в **O**. Тогда n = 2 и  $\text{M}(\text{N}) = 254 \text{ г/моль}$ , что хорошо соответствует формуле  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Тогда **N** = **100% Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O** (реально 75 – 90 % этого вещества за счет примесей свободной фосфорной кислоты и воды).  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 = 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{HF} \quad [8]$ . **N** называется **двойным суперфосфатом**.

Теперь можно легко разобраться с **M**.  $\omega(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 60 \%$ ,  $\omega(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 40 \%$ . **M** = **60 % Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + 40 % CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**. **M** называется **простым суперфосфатом**. Реальное содержание фосфора в **M** на самом деле тоже ниже (19-20 % по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) за счет различных примесей.  $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad [7]$ .

Суммарно все данные удобрения состоят из четырех веществ:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

6. Ясно, что **Я** = **K**, так как сильвинит состоит из хлорида калия и натрия. Тогда **Q** = **KCl**. Исходное сырье содержит  $\omega(\text{KCl}) = 15,77 \cdot 74,5 \cdot 2/94 = 25 \%$ . Тогда  $\omega(\text{NaCl}) = 100 - 25 = 75 \%$ . Для приготовления эвтонического (насыщенного по  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ ) раствора при  $100^\circ\text{C}$  потребуется как минимум  $1000 \cdot 0,216 = 216 \text{ кг}$  хлорида калия или  $216/0,25 = 864 \text{ кг}$  сильвинита. Хлорида натрия требуется  $1000 \cdot 0,169 = 169 \text{ кг}$ , а в 864 кг сильвинита его содержится  $0,75 \cdot 864 = 648 \text{ кг}$ , т.е. еще  $648 - 169 = 479 \text{ кг}$  останется. При охлаждении раствора щелока до  $25^\circ\text{C}$  растворимость хлорида калия падает до 11,2 %. Обозначим массу выделившегося хлорида калия за x и решим уравне-

ние:  $0,142 = (216 - x)/(1000 - x)$ , откуда  $x = 86,25$  кг хлорида калия. Ясно, что для восстановления исходного раствора необходимо растворить в маточном растворе такое же количество хлорида калия из сильвинита при  $100^\circ\text{C}$ . Тогда масса сильвинита, необходимая для восстановления исходного раствора, равна  $86,25/0,25 = 345$  кг.

7. Рассчитаем молярную массу **S**:  $M(\text{S}) = 94n/(2 \cdot 0,5402) = 87n$ . При  $n = 2$  получаем молярную массу сульфата калия  $174$  г/моль, **S** =  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Рассчитаем массовую долю  $\text{K}_2\text{O}$  для хлорида калия:  $\omega(\text{K}_2\text{O}) = 94/(2 \cdot 74,5) = 63,09\%$ . Тогда получаем  $\omega(\text{K}_2\text{O в R}) = 40 = (m_{\text{KCl}} \cdot 63,09 + m_{\text{сильвинит}} \cdot 15,77)/(m_{\text{KCl}} + m_{\text{сильвинит}}) = 63,09\omega(\text{KCl в R}) + 15,77 \cdot \omega(\text{сильвинит в R}) = 40$ ;  $\omega(\text{KCl в R}) + \omega(\text{сильвинит в R}) = 1$ . Решая данную систему, получаем  $\omega(\text{KCl в R}) = 51,2\%$ ;  $\omega(\text{сильвинит в R}) = 48,8\%$ .

8. Так как **T** получается пропуском аммиака (**A**) через избыток фосфорной кислоты (**L**), причем оно содержит всего одно вещество, то этим веществом может быть только дигидрофосфат аммония. Тогда **T** =  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Поскольку суммарно все удобрения содержат только 4 вещества ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (**X**),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (**H**),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**O**) и **Z**), именно дигидрофосфат аммония и есть кислая соль **Z** =  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Тогда **W** =  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , а **V** =  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Осталось определиться с **U**, причем одно из веществ, входящих в состав этого удобрения, это  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**O**) (т.к. оно больше никуда не вошло). Давайте вспомним тривиальные названия удобрений: **T** – аммофос, **W** – карбоаммофос, **V** – нитроаммофос. Среди перечисленных «фосов»-«фоссов» не хватает только нитрофоса, в состав которого должен входить нитратный азот. Тогда **U** =  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – нитрофос.

Если в состав комплексного удобрения добавляют калий (в нашем случае в виде добавки **Q** =  $\text{KCl}$ ), то новое название такого удобрения получается добавлением окончания «ка» к исходному названию. Получаются следующие названия: аммофоска, карбоаммофоска, нитроаммофоска и нитрофоска.

#### Система оценивания:

1. Формула вещества <b>A</b> и символ элемента <b>Э</b> по 1 б.	$1+1 = 2$ б.
2. Структурные формулы частиц <b>B-F</b> , <b>Э</b> <sub>2</sub> по 1 б. (неверная структурная, но верная молекулярная формула 0,5 б.).	$1 \cdot 6 = 6$ б.
3. Формула вещества <b>X</b> – 1 б., уравнения реакций [1], [2] по 1 б., способ получения 1 б., область применения 0,5 б.	$1+1 \cdot 2+1+0,5 = 4,5$ б.
4. Формулы основных компонентов селитр по 0,5 б., веществ <b>G, H, J, K</b> по 1 б., уравнения реакций [4]-[6] по 1 б.	$0,5 \cdot 3+1 \cdot 4+1 \cdot 3 = 8,5$ б.
5. Символ <b>Ю</b> и формула <b>L</b> по 1 б. Качественный состав каждого из удобрений по 2 б. Уравнения реакций [7]-[11] по 1 б., названия удобрений по 0,5 б.	$1 \cdot 2+2 \cdot 4 = 10$ б. $1 \cdot 5+0,5 \cdot 4 = 7$ б.
6. Символ <b>Я</b> и формула <b>Q</b> по 1 б., состав сырья 2 б. Верный расчет массы сильвинита для этонического раствора, массы выделившегося <b>Q</b> , массы сильвинита для возобновления цикла и количества циклов по 2 б.	$1 \cdot 2+2+2 \cdot 3 = 10$ б.
7. Формула <b>S</b> 1 б., расчет количественного состава <b>R</b> 2 б.	$1+2 = 3$ б.
8. Качественный состав <b>T, U, V, W</b> и формула соли <b>Z</b> по 1 б. Тривиальные названия по 0,5 б. Окончания «ка» 1 б.	$1 \cdot 5+0,5 \cdot 4+1 = 8$ б.
<b>Всего:</b>	<b>59 баллов.</b>