**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

1. Запишем уравнение реакции образования  $\text{AH}_x$ :  $\text{A} + 0,35\text{H}_2 = \text{AH}_{0,7}$ .

Изменение массы происходит за счет адсорбции водорода. Вычислим количество молей адсорбированного водорода:  $n(\text{H}_2) = V/V_M = 0,1326/22,4 = 0,00592$  моль  $\Rightarrow n(\text{A}) = n(\text{H}_2)/0,35 = 0,0169$  моль.

$M(\text{A}) = m(\text{A})/n(\text{A}) = 0,15 \cdot 12/0,0169 = 106,4$  г  $\Rightarrow \text{A} - \text{Pd}$ .

2. Уравнения реакций:

[1]  $\text{Pd} + 4\text{HNO}_3 = \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \uparrow$ , [2]  $3\text{Pd} + 2\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{HCl}$ :  $m(\text{HCl}) = \omega \cdot m_{\text{раствора}} = \omega \cdot V \cdot \rho = 0,35 \cdot 750 \cdot 1,17 = 307,125$  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  $\text{MgO}$ , 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  $\text{Mg}$ .

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** –  $\text{Ti}$ .

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  $\text{Ti}$  и  $\text{N}$  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]  $2\text{TiCl}_4 + 2\text{NH}_3 = 2\text{TiN} + 6\text{HCl} + \text{Cl}_2$ .

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. Проверим этот ответ расчетом. При взаимодействии царской водки с металлами выделяется  $\text{NO}$ . Вычислим количество молей  $\text{NO}$ , выделяющееся при растворении 1 унции **G**:  $n(\text{NO}) = V/V_m = 3,54/22,4 = 0,158$  моль. Запишем уравнение реакции в общем виде:  $x\text{G} + y\text{HNO}_3 + z\text{HCl} = y\text{NO} + \dots$  При  $x = y = 1$   $n(\text{NO}) = n(\text{G}) = 0,158$  моль  $\Rightarrow M(\text{G}) = m(\text{G})/n(\text{G}) = 31,1/0,158 = 196,9$  г/моль – соответствует молярной массе  $\text{Au}$ . Тогда **E** –  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , **J** –  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ .

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]  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

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 А 2 б. (без расчета 1 б.).	2 б.
2. Уравнения реакций [1]-[2] по 1 б., расчет концентраций по 2 б., название Q 1 б.	$1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 1 = 7$ б.
3. Формулы соединений B, C, L, M 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 D 2 б., соединения Y и Z по 1 б., уравнения реакций [8]–[9] по 1 б.	$2+1*2+1*2 = 6$ б.
6. Соединение W 1 б., уравнение реакции [10] 1 б.	$1+1 = 2$ б.
7. Уравнения реакций [11]–[12] по 1 б.	$1*2 = 2$ б.
8. Состояние Старка в золоте 2 б.	2 б.
9. Металл G 2 б. (без расчета 1 б.), соединения E, J по 1 б., уравнения реакций [13]–[16] по 1 б., название метода 1 б.	$2+1*2+1*4+1 = 9$ 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>43 балла.</b>

## Задание 2. (автор А.С. Романов).

1. Т. к. А 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 А с хлором по реакции [10] образуется хлорид X(III). Тогда с помощью масс А и С 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 В 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  $NaHCO_3$  на соли Fe(II) в осадок выпадают соответственно  $Fe(OH)_2$  и  $FeCO_3$ : [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 =  $Cl_2$** ), реакция [11]  $2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O$ . Нагретое железо окисляется током хлора до **C =  $FeCl_3$**  по реакции [10]  $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ . Под действием довольно щелочного раствора карбоната натрия железо гидролизует, выделяя в осадок  $Fe(OH)_3$ : [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 =  $Na_2FeO_4$** : [16]  $2FeCl_3 + 3Br_2 + 16NaOH = 2Na_2FeO_4 + 6NaBr + 6NaCl + 8H_2O$ . При действии хлорида бария на раствор феррата натрия в осадок выпадает  $BaFeO_4$  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 =  $Na_3[Fe(SCN)_6] \cdot 12H_2O$** . [20]  $Fe(OH)_3 + 3HSCN + 3NaSCN = Na_3[Fe(SCN)_6] + 3H_2O$ .

4. При кипячении этого комплексного соединения с таким сильным окислителем, как  $Na_2S_2O_8$  в кислой среде, происходит его разрушение вследствие полного окисления роданид-ионов (даже  $Fe^{3+}$  медленно окисляет их в водном растворе): [21]  $2Na_3[Fe(SCN)_6] + 66Na_2S_2O_8 + 72H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 138NaHSO_4 + 12CO_2 + 6N_2 +$

$3\text{H}_2\text{SO}_4$ . В кислой среде дихромат калия количественно окисляет иодид-ионы:  $[22] \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{I}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Сущность любой иодометрии заключается в восстановлении иода тиосульфат-ионом:  $[23] \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . 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. Если изменением энтропии в ходе реакций можно пренебречь, то  $-RT \ln \beta = \Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298} \approx \Delta_r H^\circ_{298}$ . Отсюда получаем формулу для расчета констант устойчивости комплексов:  $\beta_i = \exp(-\Delta_r H^\circ_{298} \beta_i / RT)$ . Подставляя значения энтальпий, получаем значения констант устойчивости:

$$\beta_4 = 33846, \beta_5 = 16973, \beta_6 = 1701 \Rightarrow \lg \beta_4 = 4,53; \lg \beta_5 = 4,23, \lg \beta_6 = 3,23.$$

**Система оценивания:**

1. Формулы веществ А, В, название элемента X по 2 б., уравнения реакций [1]–[9] по 1 б., ржавление 1 б.	$2 \cdot 3 + 1 \cdot 9 + 1 = 16$ 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.	$1 \cdot 3 + 1 \cdot 9 + 2 \cdot 0,5 = 13$ б.
3. Формула веществ F 3 б., уравнение реакции [19] 2 б., ржавление 1 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 кислородом по 0,5 б.	4 б. $1 \cdot 2 + 2 + 1 + 2 \cdot 0,5 = 6$ 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.	$2 \cdot 3 = 6$ 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:

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

Решение данной системы даёт следующие теплоты сгорания чистых веществ:

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

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.

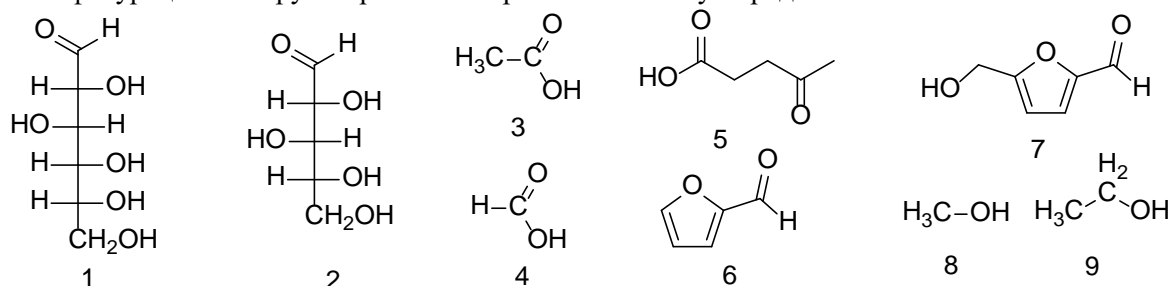
При сжигании сырых дров выделится  $11,97 \cdot X$  тепла. Как было показано ранее, 1,4 кг сырых дров образца I содержат 0,4 кг воды и 1,0 кг сухих дров. Тогда в  $(1 - X)$  кг сырых дров будет содержаться  $(1 - X) \cdot 0,4/1,4$  воды, затраты на испарение которой равны  $2,45 \cdot (1 - X) \cdot 0,4/1,4$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

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.

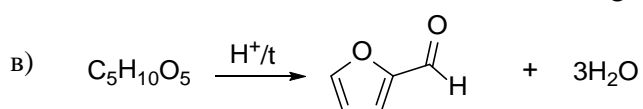
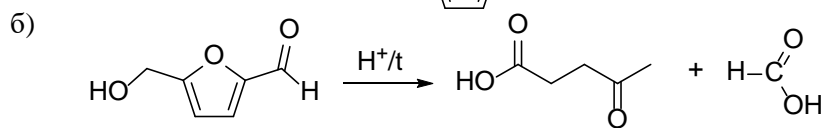
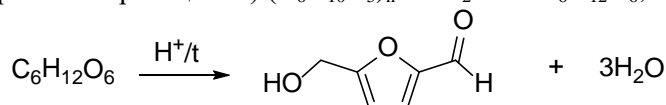
Существует и более короткое решение. Путём несложных рассуждений можно показать, что теплота, содержащаяся в искомой массе сухих дров, равна теплоте, содержащейся в 1 т сырых дров. Тогда искомая масса равна  $m = 1 \cdot 11,97/17,74 = 0,675$  т или 675 кг.

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 1-9, образующихся в ходе гидролиза древесины. В качестве структур 1 и 2 могут быть изображены любые альдозы с соответствующим числом атомов углерода независимо от конфигурации стереоцентров. Принципиальное отличие альдогексоз друг от друга заключается в конфигурации OH-групп при асимметричных атомах углерода.

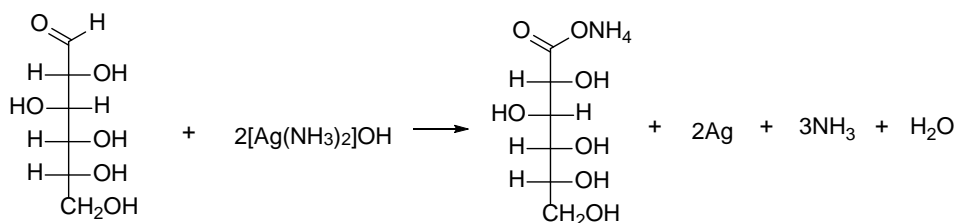


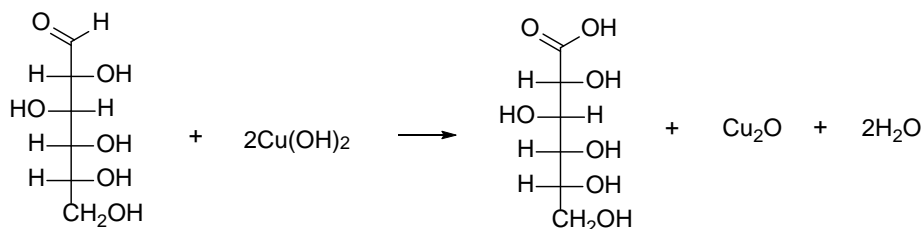
10. Уравнения реакций: а)  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} = n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ;



г)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; д)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$ .

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





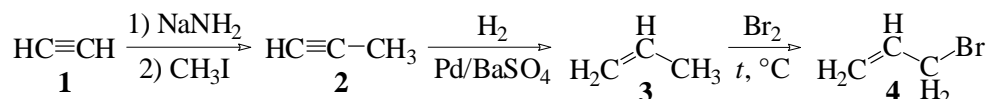
(Примечание: вариант реакции с тартратным комплексом меди (II) также оценивается полным баллом)

Система оценивания:

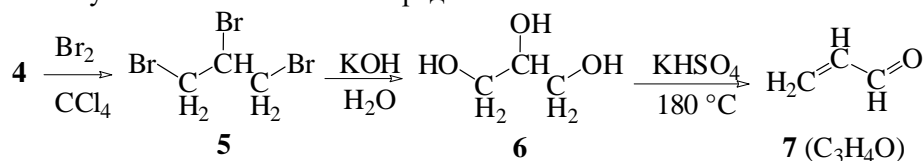
1. Верное отнесение топлив по 0,5 б., неверное – штраф минус 0,5 б., перевод 1 б.	0,5*8+1 = 5 б.
2. Массовые доли целлюлозы и лигнина по 2 б., неорг. компонентов 1 б.	2*2+1 = 5 б.
3. Расчет относительной влажности образца 2 б.	2 б.
4. Уравнения реакций сгорания по 1 б.	1*2 = 2 б.
5. Удельные теплоты 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., отличия альдогексоз 0,5 б.	0,5*9+0,5 = 5 б.
10-11. Уравнения реакций по 1 б.	1*8 = 8 б.
<b>Всего:</b>	<b>42 балла.</b>

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

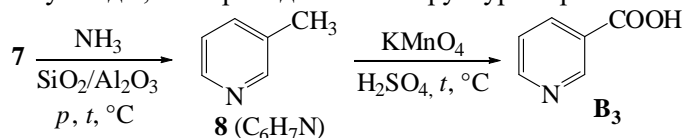
1. В верхней части схемы превращения начинаются с реакции гидролиза ацетиленида кальция с образованием ацетилена 1.



Амид натрия депротонирует ацетилен 1 с образованием ацетиленида натрия ( $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ ), 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.

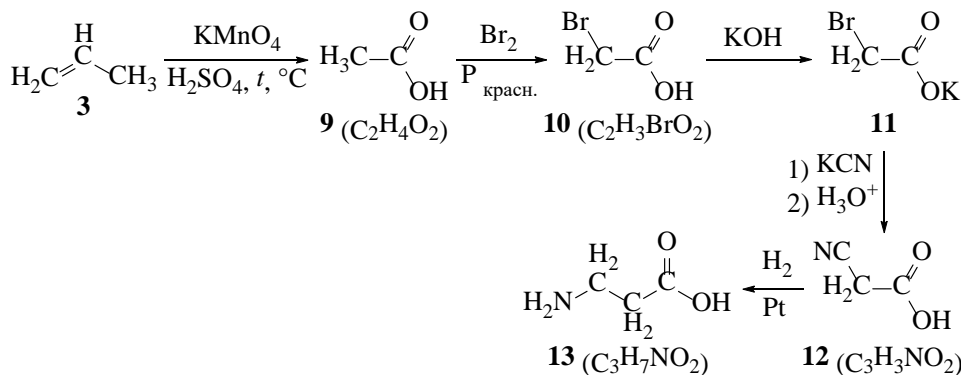


Электрофильное бромирование 3-бромпропена-1 в тетрахлорметане приводит к образованию 1,2,3-tribромпропана 5. При его взаимодействии с водным раствором щелочи происходит реакция нуклеофильного замещения атомов брома на гидроксильные группы с образованием глицерина 6. Сравнивая формулы 6 и 7, можно установить,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

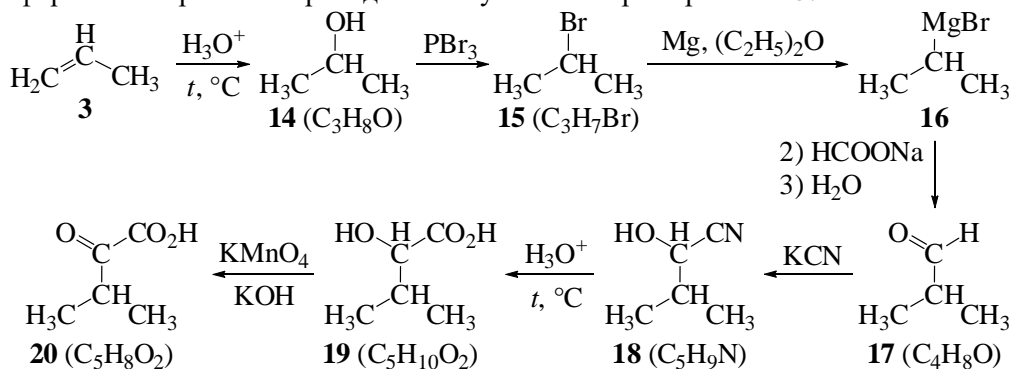


Конденсация аммиака с акролеином при повышенной температуре и давлении приводит к образованию пиколина 8. В результате окисления боковой цепи подкисленным раствором перманганата калия получается 3-карбоксипиридин (витамин В<sub>3</sub>). Алкилпроизводные пиридина аналогичны алкилбензолам: в жестких условиях 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).

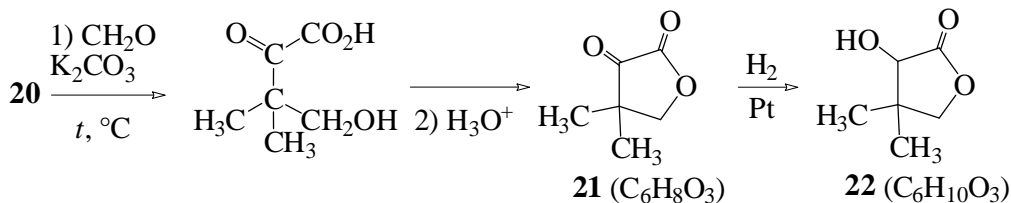
Пропен 3 окисляется перманганатом калия в кислой среде до уксусной кислоты 9, которая при галогенировании (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского, красный фосфор является катализатором) превращается в бромуксусную кислоту 10. Следующая стадия является реакцией нейтрализации, из кислоты получается соль 11. 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).



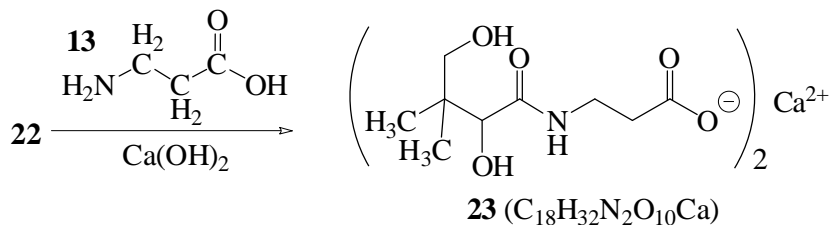
Пропен **3** также служит исходным веществом в правой части цепочки превращений. На первой стадии происходит электрофильное присоединение воды к пропилену с образованием изопропанола **14**. Действие трибромид фосфора на изопропанол приводит к получению 2-бромпропана **15**.



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  $\alpha$ -гидроксикислоту **19**. По брутто-формуле вещества **20** можно понять, что произошло мягкое окисление гидроксильной группы в карбонильную.

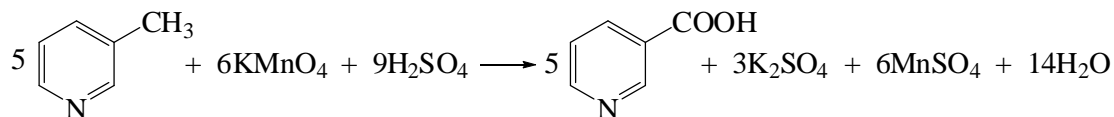


Далее сначала кислоту **20** в виде соли вводят в реакцию альдольной конденсации с одной молекулой формальдегида. Однако от продукта реакции конденсации брутто-формула **21** отличается на одну молекулу воды. Это происходит потому что при подкислении происходит внутримолекулярная циклизация с образованием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

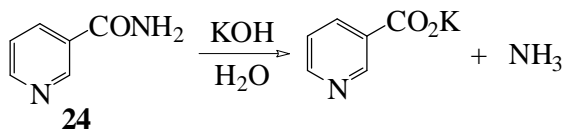


На финальной стадии цикл лактона **22** раскрывается кальциевой солью  $\beta$ -аланина **13** с образованием пантотената кальция **23**.

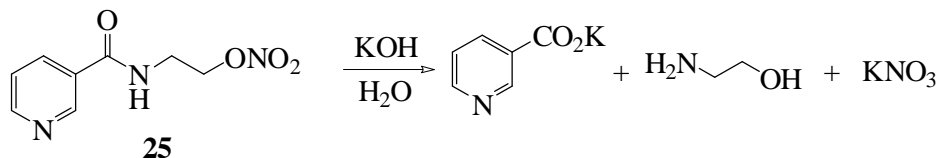
2. Уравнение реакции окисления **8** водным раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.



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 1-20 по 1,5 б., 21-23 по 2 б.	1,5*20+2*3 = 36 б.
<b>Всего:</b>	<b>36 баллов.</b>