**Задание 1.** (автор А.С. Чубаров).

1. Из описания самого «минерального хамелеона», окрасок соединений, в которые он превращается в разных условиях, а также знания состава пиролюзита ($\text{MnO}_2 = \text{E}$, $W_{\text{Mn}} = 63\%$), следует, что элемент **X** – марганец.

Калиевая соль **A** – KMnO_4 , вещество **Y**, образующее раствор ярко-зеленого цвета – K_2MnO_4 .

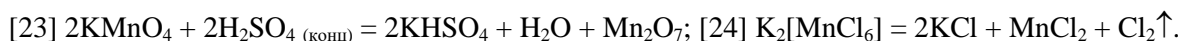
Вещество **P₂** представляет собой оксид и содержит 72% марганца. Представим его формулу как Mn_nO_m . $W_{\text{Mn}} = 55 \cdot n / (55 \cdot n + 16m) = 0,72$, тогда $m = 1,337n$. Минимальные целые m и n получим, если $n = 3$, $m = 4$. **P₂** = Mn_3O_4 .

Вещество **H** имеет светло-розовый цвет и получается из перманганата калия в кислой среде в присутствии спирта, который является восстановителем. Разумно предположить, что в этих условиях образуется ацетат марганца(II), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Однако, в веществе такого состава массовая доля марганца 31,8%, что заметно больше, чем в веществе **H** (22,4%). Тем не менее, в кислой среде марганец обычно все-таки восстанавливается до степени окисления +2, в которой его соли окрашены именно в светло-розовый цвет. Поскольку вещество **H** выделяется из водного раствора, разумно предположить, что в состав этого вещества может входить кристаллизационная вода. Представив формулу вещества в как $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, получим $55 / (173 + 18x) = 0,224$, откуда $x \approx 4$. Таким образом, вещество **H** имеет состав $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Формулы и названия веществ:

H	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	тетрагидрат ацетата марганца (II)	W	$\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$	гексахлороманганат(IV) калия
A	KMnO_4	перманганат калия	R	Mn_2O_7	оксид марганца(VII)
P₁	MnCl_2	хлорид марганца(II)	L	MnI_2	иодид марганца(II)
P₂	Mn_3O_4	оксид марганца(II, III)	S	MnO	оксид марганца(II)
Y	K_2MnO_4	манганат калия	C	MnSO_4	сульфат марганца(II)
N₁	MnC_2O_4 ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	оксалат марганца(II) (дигидрат ...)	I	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	нитрат марганца(II)
E	MnO_2	оксид марганца(IV)	N₂	CaMnO_3	манганат(IV) кальция (метаманганат(IV) кальция)

2. Уравнения реакций: [1] $2\text{Mn}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ (возможно O_3);
[2] $2\text{MnO}_2 + 8\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl} + 2\text{KMnO}_4$; [3] $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HI} = 2\text{KI} + 2\text{MnI}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{I}_2 \downarrow$;
[4] $\text{MnI}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnO} \downarrow + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$; [5] $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
[6] $\text{MnSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow$; [7] $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
[8] $\text{MnO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{CaMnO}_3$; [9] $2\text{CaMnO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
[10] $\text{MnSO}_4 + 4\text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$; [11] $\text{MnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$;
[12] $\text{MnO} + \text{C}_{\text{изб.}} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Mn} + \text{CO} \uparrow$; [13] $\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{K}_2[\text{MnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$;
[14] $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$;
[15] $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnC}_2\text{O}_4 \downarrow$ (возможно $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
[16] $4\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 7\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{CH}_3\text{COOK}$;
[17] $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}_{\text{(конц.)}} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 \uparrow$; [18] $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl}_{\text{(конц.)}} = 3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$;
[19] $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 5\text{KClO}_3 + 9\text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 9\text{K}_2\text{MnO}_4 + 5\text{KCl} + 9\text{CO}_2 \uparrow$;
[20] $2\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
[21] $2\text{KMnO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH}$; [22] $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$;



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

Система оценивания:

1. Элемент X 1 б., соответствие формулы вещества букве и названия формуле по 0,5 б., подтверждение расчетом формулы H 1 б.	$1 + (0,5 + 0,5) * 14 + 1 = 16 \text{ б.}$
2. Уравнения реакций [1-24] по 1 б.	$1 * 24 = 24 \text{ б.}$
3. 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.	$1 + 0,5 * 6 = 4 \text{ б.}$
Всего:	44 балла.

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).

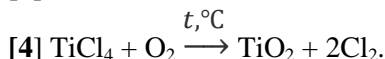
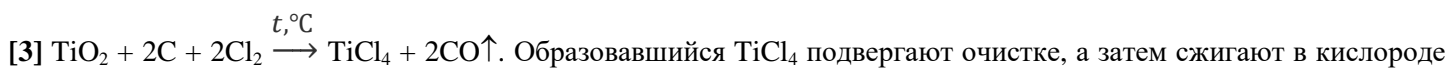
Итак, в качестве примеров типов добавок можно привести любые 5 из указанных классов добавок. Заметим, что по разным стандартам указанные маркировки (напр. регулятор кислотности ортофосфорная кислота относится к группе антиоксидантов и кодируется как Е338) могут несколько отличаться.

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 **A₁ = С**, углерод, а продукт его полного сгорания углекислый газ: [1] $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, который реагирует с гидроксидом бария с образованием белого осадка: [2] $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$. Тогда $A_r(\text{C}) = 1,0000 / (16,4307 / (137,34 + A_r(\text{C}) + 15,9994 \cdot 3))$. Отсюда $A_r(\text{C}) = 12,011$ г/моль. Уточненные молярные массы бария и кислорода можно взять из ПСХЭ.

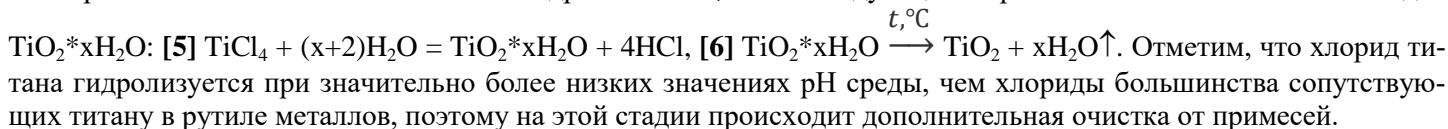
3. Образец **A₁** массой 15 мг имеет площадь поверхности $S = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 = 30 \text{ м}^2$. Площадь молекулы азота в переводе на квадратные метры $s(\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 (10^{-10} \text{ м})^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Тогда 15 мг **A₁** может адсорбировать $N(\text{N}_2) = 30 \text{ м}^2 / 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 1,85 \cdot 10^{20}$ молекул азота. Тогда $n(\text{N}_2) = 1,85 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,076 \cdot 10^{-4}$ 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):

$$V(\text{N}_2) = nRT/p = 3,076 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298 / 100000 \text{ Па} = 7,62 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 7,62 \text{ мл.}$$

4. Поскольку формула ильменита FeTiO_3 , а рутила – TiO_2 , то **A₂** содержит титан. Тогда, скорее всего, **I = TiCl₄**. Рассчитаем молярную массу **A₂** в расчете на один моль титана в моле вещества: $M(\text{A}_2) = (2/4,75) \cdot (48 + 35,5 \cdot 4) = 80$ г/моль, что соответствует формуле **TiO₂ = A₂**. На первый взгляд кажется странным, что из рутила (TiO_2) нужно получить тот же **A₂ = TiO₂**. 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 **A₃ = CaCO₃**.

6. Бурый цвет осадка в реакции азотнокислого раствора **A₄** с раствором аммиака, его последующий переход в светло-желтое кристаллическое вещество при температуре 100°C, а также черный цвет смешанного оксида указывают на содержание железа в **A₄**. В этом случае **IV** представляет собой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем число молекул воды в кристаллогидрате: $16(x+9) = \omega(\text{O}) \cdot M(\text{IV}) = 0,7129(242 + 18x)$; $x = 28,5218 / 3,1678$; $x = 9$. Значит **IV = Fe(NO₃)₃·9H₂O**. Теперь мы можем написать уравнения реакций [9] и [10]:

[9] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$; [10] $\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$. Тогда **III** = **FeOOH**, а смешанный оксид **II** = **Fe₃O₄**. Тогда вещество, восстанавливающееся водородом до смешанного оксида, **A₄** = **Fe₂O₃**. Уравнения реакций: [8] $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; [7] $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Так как $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 600$ г, а в насыщенном растворе массы этих веществ соотносятся как 105/100, то $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1,05m(\text{H}_2\text{O})$. Отсюда $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 307,3$ г в 600 г его насыщенного раствора при 40°C. Таким образом, в растворе $m(\text{H}_2\text{O}) = 600 - 307,3 = 292,7$ 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 $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 67 \cdot (292,7/100) = 196,11$ г кристаллогидрата в насыщенном при 0°C растворе. Тогда масса выпадающего в осадок кристаллогидрата равна $307,3 - 196,11 = 111,19$ г.

7. Реакция **A₅** с царской водкой, а также информация о том, что данная добавка дорогая и редкая наводит на мысль о том, что **A₅** = **Au**. Уравнения реакций: [11] $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$;

[12] $2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Au}\downarrow + 8\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 (\text{CO}_2 + \text{NaOH} \text{ считать}) + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 2\text{CO}_2$.

$C(\text{A}_5) = 700/(100 \cdot 7000) = 1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Цитрат натрия играет роль восстановителя и лиганда. Сначала образуется цитратный комплекс золота, который претерпевает внутримолекулярную ОВР с образованием золота и ацетондикрбонной кислоты. Стоит отметить, что ацетондикрбонная кислота может далее вступить в ОВР.

8. Все вещества относятся к красителям. С (E153, уголь), TiO₂ (E171), CaCO₃ (E170), Fe₂O₃ (E172), Au (E175).

9. Из описания становится понятно, что речь идёт о фосфорной кислоте **H₃PO₄** = **B₁**. Тогда **X** = **P**. Бутылка кока-колы объемом 0,9 л содержит $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,155/31 = 0,005$ моль. Значит $C_{\text{моль/л}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,005/0,9 = 0,00555$ М, $C_{\text{мг/л}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,005 \cdot 98/0,9 = 0,544$ г/л = 544 мг/л.

10. В данном титровании нельзя использовать химические индикаторы, так как сам исходный раствор кока-колы имеет интенсивную окраску.

11. По результатам титрования $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,0100 \cdot 13,93/25,00 = 0,00557$ М. Концентрация фосфора составляет $C(\text{P}) = 0,00557 \cdot 1000 \cdot 31 = 172,7$ мг/л. Компания указала $C(\text{P}) = 155/0,9 = 172,2$ мг/л фосфора, что отличается от результатов анализа всего на $(172,7 - 172,2) \cdot 100/172,2 \approx 0,3\%$. Такое небольшое расхождение позволяет констатировать, что полученный результат соответствует значению, указанному компанией.

Известно, что при нагревании эквимолярной сухой смеси **B₂** (ω(Ca) = 54,05 %) и **B₃** выделяется бесцветный газ с резким запахом [13], а в сухом остатке остается только сульфат кальция, который также можно отнести к одному из классов пищевых добавок (эмульгатор, улучшитель муки и хлеба и т.д.).

12. Рассчитаем молярную массу **B₂** в расчете на 1 атом кальция: $M(\text{B}_2) = 40/0,5405 = 74$ г/моль, что подходит под формулу гидроксида кальция. **B₂** = **Ca(OH)₂**. Значит, сульфат-ион содержится в **B₃**. Поскольку выделение газа с резким запахом происходит при взаимодействии **B₃** со щелочным агентом, можно сделать вывод, что этот газ – аммиак, а **B₃** = **(NH₄)₂SO₄**. Гидросульфат аммония не подходит, так как он дает слишком кислую среду, чтобы его можно было использовать в качестве пищевой добавки. Уравнение реакции:

[13] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

13. Схема уравнения реакции сплавления выглядит так: **B₄** + **B₅** = продукт. Поскольку продукт реакции содержит больше кислорода, чем **B₄**, понятно, что **B₅** также содержит кислород. Рассчитаем такое число атомов кислорода в **B₄** и продукте, чтобы их молярные массы были целыми: $M(\text{B}_4) = 16n/0,4 = 40n$. $M(\text{продукта}) = 16m/0,48 = 33,33m$. Заметим, что при $m = 3$ молярная масса продукта = 100 г/моль. В самом простом случае продукт содержит 3 атома кислорода. Тогда **B₄** содержит либо 1, либо 2 атома кислорода. Пусть $M(\text{B}_4) = 40$ г/моль, тогда молярная масса остатка = $40 - 16 = 24$ г/моль, что подходит под **B₄** = **MgO**. В таком случае **B₅** содержит 2 атома кислорода и $M(\text{B}_5) = 100 - 40 = 60$ г/моль. Молярная масса остатка = $60 - 32 = 28$ г/моль, что соответствует **B₅** = **SiO₂**.

14. Все вещества относятся к классу регуляторов кислотности и веществ против слеживания и комкования: **B₁** = **H₃PO₄** (E338), **B₂** = **Ca(OH)₂** (E526), **B₃** = **(NH₄)₂SO₄** (E517), **B₄** = **MgO** (E530), **B₅** = **SiO₂** (E551). Если участник олимпиады отнес вещества к разным, но правильным классам, то за пункт ставится полный балл.

Система оценивания:

1. 5 классов пищевых добавок по 1 б.	1*5 = 5 б.
2. Формула A₁ 1 б., расчет молярной массы с нужной точностью 1 б., уравнения реакций [1,2] по 1 б.	1+1+1*2 = 4 б.
3. Верный расчет объема азота 3 б.	3 б.
4. Формулы A₂ и I по 1 б., уравнения реакций [3]-[6] по 1 б.	1*2+1*4 = 6 б.
5. Формула A₃ 1 б.	1 б.
6. Формулы A₄ , II , III , IV по 1 б., уравнения реакций [7]-[10] по 1 б. Расчет массы IV 3 б.	1*4+1*4+3 = 11 б.
7. Формула A₅ 1 б., уравнения реакций [11], [12] по 1 б., концентрация A₅ 2 б., две роли цитра-	1+1*2+2+1*2 = 7

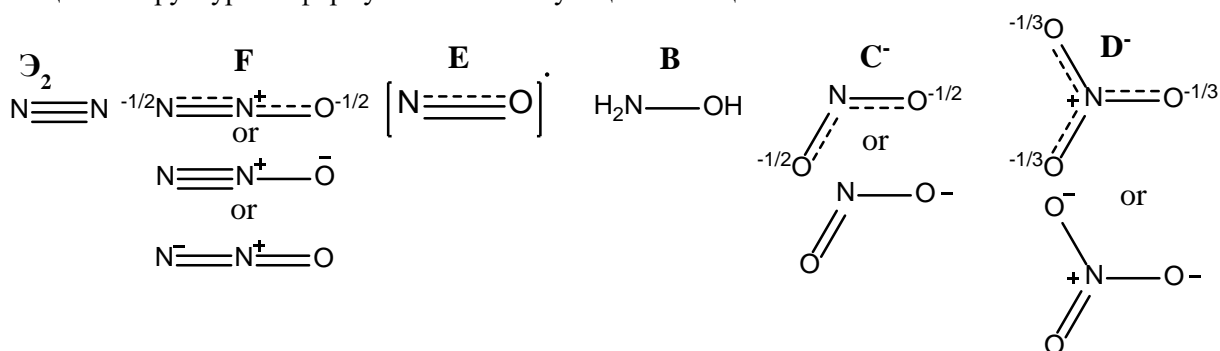
та натрия по 1 б.	б.
8. Верное отнесение веществ по классам по 0,5 б.	0,5*5 = 2,5 б.
9. Формула V ₁ и символ X по 1 б., молярная и массовая концентрация по 2 б.	1*2+2*2 = 6 б.
10. Кока-кола окрашена 1 б.	1 б.
11. Расчет содержания из титрования 2 б., соответствует 1 б.	2+1 = 3 б.
12. Формулы V ₂ , V ₃ по 1 б., уравнение реакции [13] 1 б.	1*2+1 = 3 б.
13. Формулы V ₄ , V ₅ по 1 б., без обоснования 0 б.	1*2+1 = 3 б.
14. Верное отнесение веществ по классам по 0,5 б.	0,5*5 = 2,5 б.
Всего:	58 баллов.

Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Зная, что Э₂ представляет собой двухатомный газ, содержащийся в воздухе можно понять, что Э = N. В воздухе есть ещё один двухатомный газ – O₂, 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 А, к тому же понятно, что на 2 частицы А приходится одна молекула N₂. Исходя из этого, получаем А = NH₃.

2. В аммиаке азот находится в с.о. -3, значит в В азот находится в с.о. -1. Вспоминая соединения азота в с.о. -1 приходим к В = NH₂OH. Далее гидросиламин теряет 4 электрона, а значит в ионе С⁻ азот находится в с.о. +3, что хорошо сходится с С = NO₂⁻. Нитрит-ион, теряя два электрона, окисляется до нитрат-иона, следовательно, D⁻ = NO₃⁻. 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 = N₂O (NO + e⁻ + 2H⁺ = 1/2N₂O + H₂O). N₂O содержит два атома азота, следовательно, при приеме этой частицей двух электронов, степень окисления азота изменится с +1 до 0 и Э₂ = N₂.

Превращение аммиака в нитрат-ион называется **нитрификацией**, а нитрат-иона в молекулярный азот – **денитрификацией**. Структурные формулы соответствующих частиц:



3. Рассчитаем молярную массу X: $\omega(\text{N}) = 14n/M(\text{X})$, где n – количество молей атомов азота в одном моле X. $M(\text{X}) = 14n/0,35 = 40n$. 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 $M(\text{X}) = 40n = 80$ г/моль, то X = NH₄NO₃. 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: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$. 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 се-

литру от кислот нет никакой необходимости, т.к. остатки фосфорной кислоты в ходе этой реакции дадут малорастворимые 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. Изменение объёма можно рассчитать исходя из плотностей соответствующих фаз: $\Delta V_r = \Delta V/V_\beta = (V_\alpha - V_\beta)/V_\beta = V_\alpha/V_\beta - 1 = \rho_\beta/\rho_\alpha - 1 = 1,73/1,68 - 1 = +0,03 = +3 \%$. Исходно в вагоне находится $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 40 \cdot 10^3 \cdot 1,73 = 69200$ кг нитрата аммония. Значит, при фазовом переходе выделится $Q = 21 \cdot 69200 = 1453200$ кДж или **1453,2 МДж** тепла. Так как $Q = C \cdot m \Delta T$, то $\Delta T = Q/(C \cdot m) = 21/(4,184 \cdot 0,45 \cdot 1) = 11,15$ К. Исходная температура нитрата аммония равна $32,3^\circ\text{C}$, поэтому конечная температура равна $32,3 + 11,15 = 43,45^\circ\text{C}$. Поскольку аммиачная селитра разлагается при нагревании выше 200°C , а взрывается при нагреве выше 300°C то **ни взрыва, ни разложения вещества А не будет**.

5. В условии задачи речь идет о нитратных, амидных и аммонийных азотных удобрениях. К нитратным удобрениям относятся чилийская (NaNO_3), норвежская ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и индийская (KNO_3) селитры. Стоит отметить, что индийская селитра относится к сложным комплексным удобрениям (содержит калий). К амидным удобрениям относят **G = CaCN₂** и **H = CO(NH₂)₂**. Цианамид кальция получают прокаливанием его карбида в атмосфере азота:

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CaCN}_2 + \text{C}$ [3], а по реакции Базарова в промышленности получают мочевины $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{130-140^\circ\text{C}, 200 \text{ атм}}$

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [4]. Наконец, к аммонийным удобрениям относят **J = NH₄Cl**, **K = (NH₄)₂SO₄**: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ [5]; $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [6].

6. 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 $M(\text{L}) = M(\text{P}_2\text{O}_5)/2 \cdot 0,7245 = 98$ г/моль, что соответствует **L = H₃PO₄**. $M(\text{гидроксиапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4243 = 167,33n$ 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 **Ca₅(PO₄)₃OH**. $M(\text{фторапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4226 = 168n$. Заметим, что при $n = 3$ $M(\text{фторапатит}) = 504$ г/моль. Значит фторапатит на 2 г/моль тяжелее чем гидроксиапатит, что соответствует замене гидроксид-иона на фторид-ион. Тогда фторапатит = **Ca₅(PO₄)₃F**. 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 H_3PO_4 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Это предположение можно проверить: $M(\text{O}) = 142n/2 \cdot 0,41 = 173n$. 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% CaHPO₄·2H₂O** (реально 85-100% за счет примесей, например, гипса в исходном меле).

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaHPO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ [10].

Рассчитаем молярную массу **P**: в расчете на x атомов фосфора $M(\text{P}) = 142x/2 \cdot 0,458 = 155x$ г/моль. Так как **P** получают спеканием CaO и P_2O_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 $M(\text{P}) = 56 + 71x = 155x \Rightarrow x = 2/3$. В итоге получаем **P = 100% Ca₃(PO₄)₂**. $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [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 H_3PO_4 , то **N** также является индивидуальным веществом. $M(\text{N}) = 142n/2 \cdot 0,5 = 127n$, 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 $M(\text{N}) = 254$ 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(H₂PO₄)₂·H₂O** (реально 75 – 90 % этого вещества за счет примесей свободной фосфорной кислоты и воды). $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 = 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{HF}$ [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(H₂PO₄)₂·H₂O + 40 % CaSO₄·2H₂O**. **M** называется **простым суперфосфатом**. Реальное содержание фосфора в **M** на самом деле тоже ниже (19-20 % по P_2O_5) за счет различных примесей. $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ [7].

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

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

римость хлорида калия падает до 11,2 %. Обозначим массу выделившегося хлорида калия за x и решим уравнение: $0,142 = (216 - x)/(1000 - x)$, 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°C. Тогда масса сильвинита, необходимая для восстановления исходного раствора, равна $86,25/0,25 = 345$ кг. В итоге цикл полностью замыкается и может быть возобновлен. Тогда число циклов равно $45000/345 = 130,4 = 131$ цикл. Если в качестве ответа указано число циклов от 125 до 135 ответ считается верным при наличии верного решения.

8. Рассчитаем молярную массу S : $M(S) = 94n/(2 \cdot 0,5402) = 87n$. При $n = 2$ получаем молярную массу сульфата калия 174 г/моль, $S = K_2SO_4$. Рассчитаем массовую долю K_2O для хлорида калия: $\omega(K_2O) = 94/(2 \cdot 74,5) = 63,09\%$. Тогда получаем $\omega(K_2O \text{ в } R) = 40 = (m_{KCl} \cdot 63,09 + m_{\text{сильвинит}} \cdot 15,77)/(m_{KCl} + m_{\text{сильвинит}}) = 63,09\omega(KCl \text{ в } R) + 15,77 \cdot \omega(\text{сильвинит в } R) = 40$; $\omega(KCl \text{ в } R) + \omega(\text{сильвинит в } R) = 1$. Решая данную систему, получаем $\omega(KCl \text{ в } R) = 51,2\%$; $\omega(\text{сильвинит в } R) = 48,8\%$.

9. Так как T получается пропуская аммиак (A) через избыток фосфорной кислоты (L), причем оно содержит всего одно вещество, то этим веществом может быть только дигидрофосфат аммония. Тогда $T = NH_4H_2PO_4$. Поскольку суммарно все удобрения содержат только 4 вещества (NH_4NO_3 (X)), $CO(NH_2)_2$ (H)), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (O) и Z), именно дигидрофосфат аммония и есть кислая соль $Z = NH_4H_2PO_4$. Тогда $W = CO(NH_2)_2 + NH_4H_2PO_4$, а $V = NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4$. Осталось определиться с U , причем одно из веществ, входящих в состав этого удобрения, это $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (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 $U = NH_4NO_3 + CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – нитрофос.

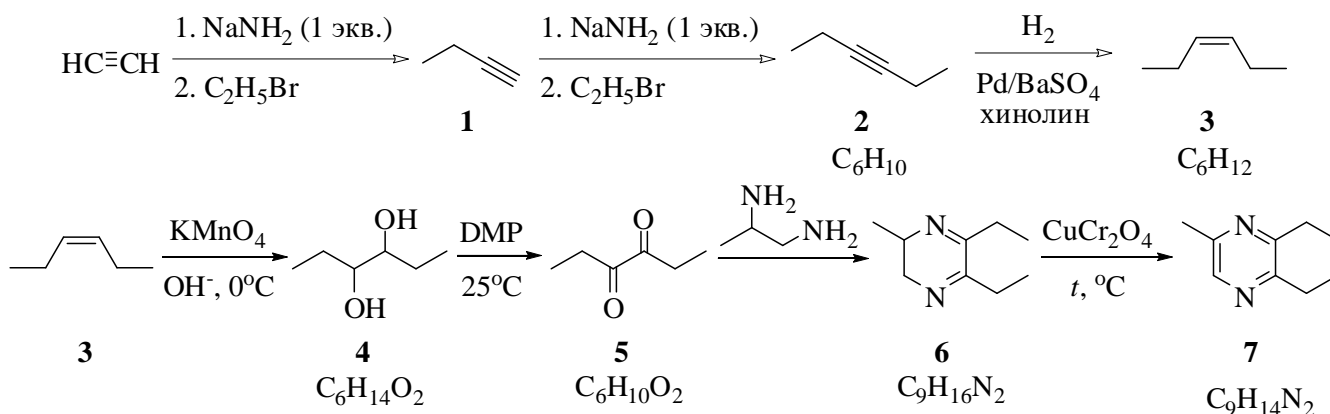
Если в состав комплексного удобрения добавляют калий (в нашем случае в виде добавки $Q = KCl$), то новое название такого удобрения получается добавлением окончания «ка» к исходному названию. Получаются следующие названия: аммофоска, карбоаммофоска, нитроаммофоска и нитрофоска.

Система оценивания:

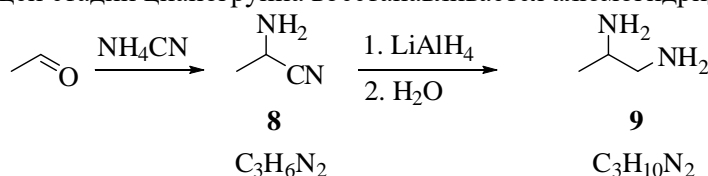
1. Формула вещества A и символ элемента \mathcal{E} по 1 б.	$1+1 = 2$ б.
2. Структурные формулы частиц $B-F$, \mathcal{E}_2 по 1 б. (неверная структурная, но верная молекулярная формула 0,5 б.), названия процессов по 0,5 б.	$1 \cdot 6 + 0,5 \cdot 2 = 7$ б.
3. Формула вещества X – 1 б., уравнения реакций [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. Верные расчеты изменения объема, количества тепла и температуры X по 1 б. Обоснованные верным расчетом верные ответы на вопрос о взрыве и разложении по 0,5 б., не обоснованные или неверные ответы по 0 б.	$1+1+1+0,5 \cdot 2 = 4$ б.
5. Формулы основных компонентов селитр по 0,5 б., веществ G, H, J, K по 1 б., уравнения реакций [4]-[6] по 1 б. Названия 3-х классов удобрений по 0,5 б.	$0,5 \cdot 3 + 1 \cdot 4 + 1 \cdot 3 + 0,5 \cdot 3 = 10$ б.
6. Символ $Ю$ и формула L 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.
7. Символ $Я$ и формула Q по 1 б., состав сырья 1 б. Верный расчет массы сильвинита для эвтонического раствора, массы выделившегося Q , массы сильвинита для возобновления цикла и количества циклов по 1 б.	$1 \cdot 7 = 7$ б.
8. Формула S 1 б., расчет количественного состава R 2 б.	$1+2 = 3$ б.
9. Качественный состав T, U, V, W и формула соли Z по 1 б. Тривиальные названия по 0,5 б. Окончания «ка» 0,5 б.	$1 \cdot 5 + 0,5 \cdot 4 + 0,5 = 7,5$ б.
Всего:	62 балла.

Задание 4. (авторы И.В. Лякишева, В.Н. Конев).

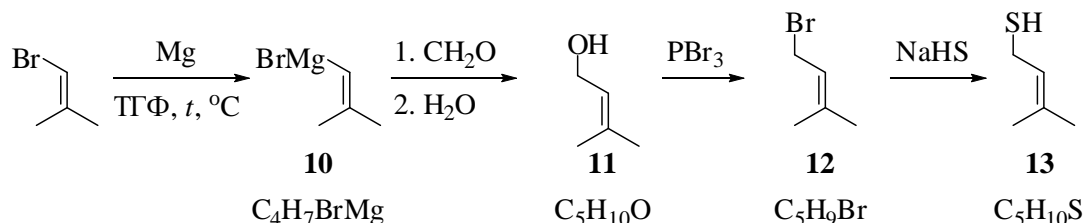
На схемах приведены синтезы реагента **9** и целевого вещества **7**. Каждая из первых двух стадий представляет собой последовательное депротонирование терминального алкина с последующим алкилированием получающегося аниона. В результате этих двух стадий вначале образуется бутин-1 **1**, а затем гексин-3 **2**. Гидрирование алкина **2** водородом на отравленном катализаторе происходит селективно до *цис*-гексена-3 **3**. Далее под действием перманганата калия в щелочной среде по реакции Вагнера получают диол **4**. В результате взаимодействия диола с периодианом Десса-Мартина окисление происходит до дикетона **5**. Вывод об образовании дикетона из диола можно сделать на основании разницы в брутто-формулах **24** и **25**, которая составляет 4 атома водорода. Предпоследняя стадия – конденсация диамина **9** и дикетона **5**. По условию, соединение **7** должно иметь ароматический цикл с двумя атомами азота в нем. Таким образом, в результате конденсации дикетона **5** с диамином образуется диимин **6**, ароматизация которого происходит на следующей стадии, при нагревании с катализатором. В результате представленной схемы превращений образуется пирозин **7**.



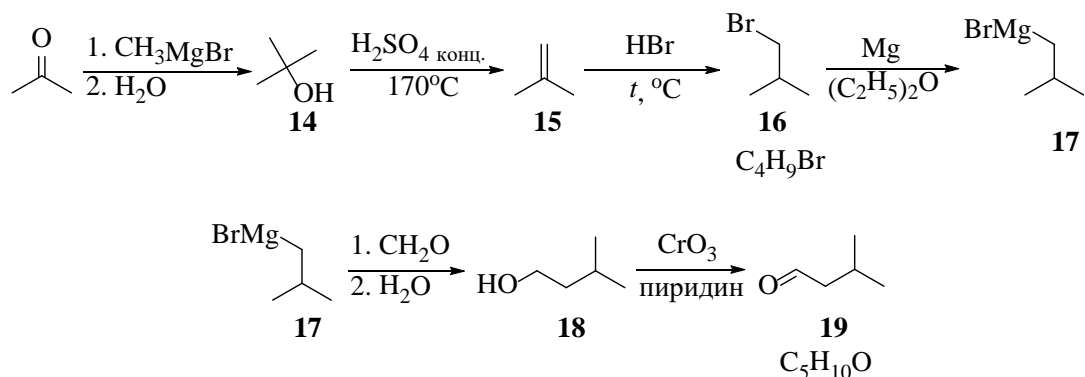
Для синтеза вещества **7** сначала необходимо получить один из реагентов – диамин **9**. Первая стадия его синтеза представляет собой реакцию Штреккера. Эта реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения: сначала молекула аммиака присоединяется к группе $-\text{C}=\text{O}$, после чего происходит отщепление воды с образованием имина, а затем цианид-анион присоединяется по связи $-\text{C}=\text{NH}$ с образованием аминонитрила **9**. На следующей стадии цианогруппа восстанавливается алюмогидридом лития до диамина **9**.



Синтез вещества **13** начинается с получения реактива Гриньяра **10**, который далее вводится в реакцию с формальдегидом. После гидролиза полученного продукта образуется спирт **11**. При взаимодействии спирта с трибромидом фосфора образуется бромпроизводное **12**, реакция которого с гидросульфидом натрия приводит к замещению атома брома на тиольную группу. В результате этих превращений образуется меркаптан **13**.



На первой стадии синтеза вещества **19** реактив Гриньяра как нуклеофильный реагент атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$). При гидролизе образовавшегося алкоголята в воде образуется *трет*-бутанол **14**. Его кислотно-катализируемая дегидратация при нагревании приводит к получению изобутилена **15**. На следующей стадии происходит радикальное присоединение бромоводорода к кратной связи алкена с получением первичного галогенида **16**. Взаимодействие магния в эфире с галогенидами является способом получения реактивов Гриньяра, т.е. из бромида **16** образуется изобутилмагнийбромид **17**, который затем реагирует с формальдегидом с образованием алкоголята. Гидролиз полученного продукта в воде приводит к получению спирта **18**, который при взаимодействии реагентом Саретта-Коллинза селективно окисляется до альдегида **19**.



Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений 1-19 по 3 б.	3*19 = 57 б.
Всего:	57 баллов.