

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 9-1

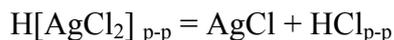
#### Решение (Жиров А. И.)

1. Реакции растворения золота и серебра:



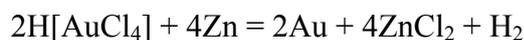
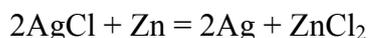
Оптимальное соотношение  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  соответствует стехиометрическим коэффициентам в уравнениях 1 : 4 для золота и 1 : 6 для серебра.

2. Самый простой способ отделения серебра от золота – разбавить в несколько раз полученный раствор (уменьшить концентрацию хлорид-ионов в несколько раз). При этом будет распадаться менее устойчивый хлоридный комплекс серебра, образующийся при этом хлорид серебра мало растворим в воде и будет выпадать в осадок. Более устойчивый хлоридный комплекс золота остаётся в растворе. Отделить выпавший хлорид серебра и раствор золотохлористоводородной кислоты можно фильтрованием на бумажном фильтре или декантацией раствора с последующей промывкой водой.

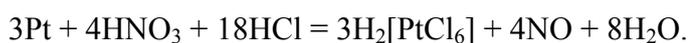


Также можно «мягко», селективно восстановить золото из комплекса.

3. Полученные хлориды серебра и золота нужно восстановить до металлов. Общим восстановителем, доступным во времена Ломоносова, может быть металлический цинк:



4. Реакция растворения губчатой платины:



5. Растворение теллура:



Растворение иода:



6. Оптимальный состав «царской водки» для теллура (2 : 9) аналогичен составу, оптимальному для платины, а состав, оптимальный для иода (1 : 4), аналогичен составу, оптимальному для золота. И в первом, и во втором случае совпадают составы хлоридных комплексов для этих элементов (степень окисления центрального атома и его координационное число).

#### Система оценивания:

1. 2 уравнения реакций –  $1,5 \cdot 2 = 3$  балла

Оптимальное соотношение –  $0,5 \cdot 2 = 1$  балл

2. Любое разумное объяснение, подтвержденное уравнением реакции – 2 балла

3. 2 уравнения реакций –  $2 \cdot 2 = 4$  балла

4. Уравнение реакции – 2 балла

5. 2 уравнения реакций –  $2 \cdot 2 = 4$  балла

6. Название металлов (Pt, Au) –  $1 \cdot 2 = 2$  балла

Указание причины сходства – 2 балла

ИТОГО – 20 баллов

### Задача 9-2

#### Решение (Панин Р. В.)

1. По описанию похоже, что **A** – это активный металл, способный взаимодействовать с азотом с образованием нитрида (разлагается водой с выделением резко пахнущего аммиака), а с водой – с выделением водорода. Поэтому целесообразно определить металл исходя из данных об изменении массы при образовании нитрида, учитывая, что металл, вероятнее всего, одно- или двухвалентный.

Вариант 1. **A** – одновалентный металл, тогда  $6A + N_2 = 2A_3N$ . Отсюда

$M(A_3N) / 3M(A) = 1,1065$ , тогда  $M(A) = 43,8$  г/моль – разумных вариантов нет.

Вариант 2. **A** – двухвалентный металл, тогда  $3A + N_2 = A_3N_2$ . Отсюда

$M(A_3N_2) / 3 M(A) = 1,1065$ , тогда  $M(A) = 87,6$  г/моль – подходит стронций.

Тогда **A** = Sr, **B** = NH<sub>3</sub>, **B** = H<sub>2</sub>.

Что касается **Г**, то, учитывая, что при взаимодействии с водой **Г** выделяет в два раза больше водорода, чем стронций, можно предположить, что **Г** – гидрид стронция.

Проверка по молярной массе подтверждает это предположение:

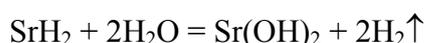
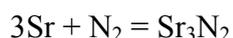
$M(Sr) = 87,6$  г/моль

$M(SrH_2) = 89,6$  г/моль

$\Delta M = 2$  г/моль

$\omega = (2 / 87,6) \cdot 100\% = 2,3 \%$

Тогда уравнения описанных реакций могут быть записаны следующим образом:



2. Объем одного шарика равен  $4/3 \cdot 3,14 \cdot (0,8 \text{ дм})^3 = 2,14 \text{ дм}^3 = 2,14 \text{ л}$ .

$v(\text{Sr}) = 44 \text{ г} / 87,6 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ моль}$ . По способу Иа-Иа (см. уравнения реакций) из 3 моль стронция получается 2 моль аммиака, т. е.  $v(\text{NH}_3) = 2/3 \cdot 0,5 \text{ моль} = 0,33 \text{ моль}$ , что соответствует объему  $0,33 \cdot 22,4 \text{ л} = 7,39 \text{ л}$ . Таким образом, по способу Иа-Иа можно заполнить  $7,39 \text{ л} / 2,14 \text{ л} = 3,4$ , то есть 3 шарика. По способу Совы из 1 моль стронция выделяется 1 моль водорода, то есть получаем  $v(\text{H}_2) = 0,5 \text{ моль}$  или  $0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л}$ .

Тогда  $11,2 \text{ л} / 2,14 \text{ л} = 5,2$ , то есть 5 шариков.

$v(\text{SrH}_2) = 44 \text{ г} / 89,6 \text{ г/моль} = 0,49 \text{ моль}$ . Очевидно, что объём водорода по способу Кролика будет в 2 раза больше, то есть  $0,98 \text{ моль}$  или  $0,98 \cdot 22,4 = 21,95 \text{ л}$ .

В этом случае  $21,95 \text{ л} / 2,14 \text{ л} = 10,2$ , то есть 10 шариков.

**3.** На воздухе стронций покрыт оксидной пленкой. Поэтому на первом этапе – пока происходит растворение пленки по уравнению  $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$  – выделение водорода практически не протекает. Затем, когда поверхность металла очистится от оксида, реакция, напротив, протекает очень бурно. По мере протекания реакции и накопления малорастворимого гидроксида стронция в растворе, скорость выделения водорода снова падает, так как частицы стронция покрываются малорастворимым гидроксидом стронция, а также карбонатом, если вода не была очищена от  $\text{CO}_2$ .

**4.** Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды. Правильным ответом считается любое разумное объяснение (например, через понятие гибридизации, Гиллеспи и т. д.)

**5.** Вследствие высокой химической активности стронций нужно хранить в закрытом сосуде под слоем инертной жидкости (керосин, петролейный эфир, углеводороды и т. п.)

#### **Система оценивания:**

**1.** За установление вещества **А** 3 балла, и по одному за установление веществ **Б**, **В**, **Г** – всего 6 баллов. За 4 уравнения реакций –  $1 \cdot 4 = 4$  балла. Всего 10 баллов.

**2.** По 2 за расчет числа шариков по каждому способу – всего 6 баллов.

**3.** За особенности реакции стронция с водой – 2 балла.

**4.** За форму молекулы аммиака – 1 балл.

**5.** За условия хранения стронция – 1 балл

**ИТОГО – 20 баллов**

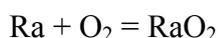
### Задача 9-3

#### Решение (Жиров А. И.)

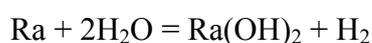
1. Количество хлорида радия, взятого для электролиза, составляет  $0,1 : 297 = 3,37 \cdot 10^{-4}$  моль, тогда в 1 л амальгамы будет находиться  $3,37 \cdot 10^{-4} / 0,0005 = 0,67$  моль/л (молярная концентрация  $\text{RaCl}_2$ ).

Мольная доля радия в амальгаме составляет  $3,37 \cdot 10^{-4} / (3,37 \cdot 10^{-4} + 0,5 \cdot 13,546 / 200,6) = 0,00988$ , или 0,988%.

2. Амальгама радия (а точнее, радий в составе амальгамы) будет взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием (как и в случае с барием) пероксида:



Или с парами воды (или с жидкой водой) с образованием гидроксида:



3. Температура кипения ртути  $T_{\text{кип.}} = 357^\circ\text{C}$ . Ртуть испаряется, остается твердый (при этой температуре) радий.

4. Количество гидроксида радия равно количеству хлорида –  $3,37 \cdot 10^{-4}$  моль. Молярная концентрация гидроксид ионов составит  $3,37 \cdot 10^{-4} \cdot 2 / 0,25 = 2,70 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $\text{pOH} = 2,57$ ,  $\text{pH} = 14 - 2,57 = 11,43$ .

#### Система оценивания:

1. молярная концентрация хлорида радия – 3 балла, мольная доля радия – 3 балла. Всего 6 баллов.
2. 2 уравнения по 2 балла = 4 балла.
3. 2 балла.
4. 8 баллов.

ИТОГО – 20 баллов

### Задача 9-4

#### Решение (Дроздов А. А.)

1. Способность вещества X растворяться в кислотах и щелочах, а также его внешний вид (серебристо-белые палочки) наводит на мысль, что это амфотерный металл. Таким образом, можно предположить, что продукт его растворения в кислоте представляет собой соль. Осадок Y – это средний карбонат, не содержащий воды (так как не меняет массу при хранении в эксикаторе над оксидом фосфора). Причем, это карбонат двухвалентного металла. Это следует из того, что вещество, полученное из растворимого в воде сульфата,

нерастворимо в воде. Карбонаты одновалентных металлов либо растворимы в воде (щелочные металлы), либо имеют малорастворимый сульфат (серебро). А вот карбонаты большинства трехвалентных металлов в водной среде не существуют из-за полного гидролиза. Таким образом, формула вещества **Y** может быть записана:  $\text{MeCO}_3$ .

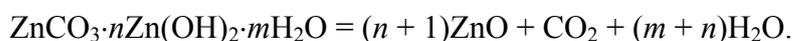
$$\omega(\text{O}) = \frac{48}{60 + M} = 0,384.$$

$M(\text{Me}) = 65$ . Это цинк (вещество **X**). Формула вещества **Y** –  $\text{ZnCO}_3$ .

Вещество **Z**, по-видимому, представляет собой основной карбонат цинка, содержащий кристаллизационную воду  $\text{ZnCO}_3 \cdot n\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

$$\omega(\text{O}) = \frac{48 + 32n + 16m}{125 + 99n + 18m} = 0,384.$$

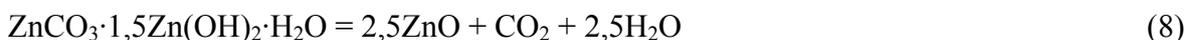
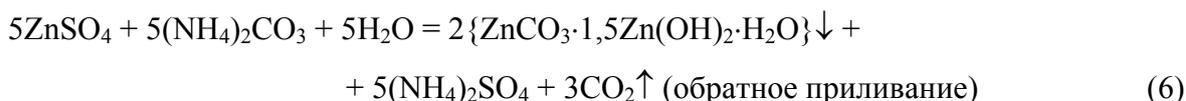
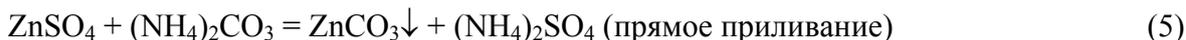
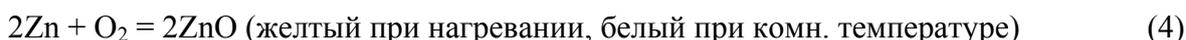
При нагревании вещество разлагается:



$$\Delta m = \frac{44 + 18(n + m)}{125 + 99n + 18m} = 0,305.$$

Решая систему уравнений, получаем  $n = 1,5$ ;  $m = 1$ . Формула вещества **Z**  $\text{ZnCO}_3 \cdot 1,5\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Уравнения реакций:



**2.** Продукт прокаливания карбоната – это оксид цинка. Если его смочить раствором нитрата кобальта и нагреть, то образуется твердый раствор двух оксидов – цинка и кобальта, так называемая Ринманова зелень:



Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы  $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$ .

Препараты зеленого цвета с меньшим содержанием кобальта (до  $\approx 30\%$   $\text{CoO}$ ) состоят из твердого раствора  $\text{CoO}$  в  $\text{ZnO}$  (решетка типа вюрцита).

3. Особо чистый цинк в кислотах растворяется очень медленно. Взаимодействие цинка с кислотой происходит на особых активных центрах поверхности металла. В качестве них часто выступают атомы и кластеры менее активных металлов. Это позволяет «разделить в пространстве» реакции окисления (переход цинка в раствор в виде ионов – протекает на поверхности цинка) и восстановления (выделение водорода протекает на кластерах менее активных металлов, например, меди). Общеизвестно, что добавление солей меди при проведении реакции цинка с кислотами существенно ускоряет реакцию, это заметно по увеличению скорости выделения водорода.

**Система оценивания:**

1. Определение X, Y, Z –  $3 \cdot 3 = 9$  баллов. за 8 уравнений реакций –  $1 \cdot 8 = 8$  баллов. Всего 17 баллов.
2. 2 балла.
3. За качественную оценку суммарной скорости – 0,5 балла. За объяснение – 0,5 балла. Всего 1 балл.

ИТОГО – 20 баллов

**Задача 9-5**

**Решение (Каргов С. И.)**

1. Нормальное атмосферное давление равно  $101.3 \text{ кПа} = 101300 \text{ Н/м}^2$ , т. е. на каждый квадратный метр поверхности Земли атмосфера давит с силой  $F = 101300 \text{ Н}$ . Эта сила равна

$$F = m \cdot g,$$

где  $m$  – масса столба воздуха над каждым квадратным метром поверхности,  $g$  – ускорение свободного падения. Отсюда

$$m = \frac{F}{g} = \frac{101300}{9.81} = 10326 \text{ кг},$$

что составляет

$$n = \frac{10326}{0.029} = 3.56 \cdot 10^5 \text{ моль}.$$

Площадь поверхности Земли равна

$$S = 4\pi r^2 = 4 \cdot 3.14 \cdot 6371000^2 = 5.1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2.$$

Следовательно, общее число молекул воздуха в атмосфере Земли равно

$$N_0 = n \cdot S \cdot N_A = 1.1 \cdot 10^{44}.$$

2. Число молекул в каждом вдохе при температуре тела ( $37^\circ\text{C}$ ) равно

$$N_1 = \frac{pVN_A}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.5 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8.31 \cdot 310} = 1.2 \cdot 10^{22}.$$

3. Число молекул, выдохнутых Ломоносовым в течение всей жизни, равно

$$N_2 = N_1 \cdot 54 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 15 = 5.0 \cdot 10^{30}.$$

4. Число молекул, побывавших в лёгких у Ломоносова, в каждом нашем вдохе:

$$N_3 = N_1 \cdot \frac{N_2}{N_0} = 5.5 \cdot 10^8.$$

5. Допущения, сделанные при расчёте:

- а). Предполагаем, что выдохнутые молекулы равномерно распределяются в атмосфере.
- б). Предполагаем, что выдохнутые молекулы остаются в атмосфере, а не расходятся в различных природных и промышленных процессах.

**Система оценивания:**

1. 6 баллов
2. 2 балла
3. 4 балла
4. 4 балла
5. 4 балла (по 2 за каждое допущение)

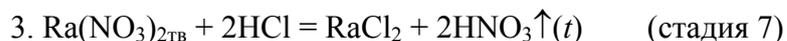
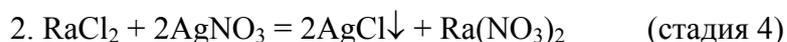
ИТОГО 20 баллов

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1

#### Решение (Жиров А. И.)

##### 1. Уравнения реакций:



2. Количество хлорида серебра, осажденного в эксперименте №1, составляет  $0,39054 / 143,321 = 0,0027249$  моль. Следовательно, хлора в исходной навеске хлорида радия было  $0,0027249 \cdot 35,45 = 0,09660$  г. Тогда масса радия в исходной навеске была  $0,40520 - 0,09660 = 0,30860$  г.

По уравнению 2 (стадия 4)  $\nu(\text{RaCl}_2) = 0,5\nu(\text{AgCl}) = 1,36245$  ммоль.

Молярная масса радия равна  $0,30860 / 0,00136245 = 226,50$  г/моль. Атомная масса составляет 226,5 оае. Аналогичные расчеты для экспериментов №2 и №3 дают значения 226,20 и 226,25. Данные приведены в таблице.

№	Навеска $\text{RaCl}_2$ , г	Масса $\text{AgCl}$ , г	$A_r$ , оае
1	0,4052	0,39054	226,50
2	0,4020	0,38784	226,20
3	0,39335	0,37944	226,25

##### 3. Потери хлорида радия в первом эксперименте составляют:

$$(0,4052 - 0,4020) : 0,4052 \cdot 100 = 0,79 \%$$

Во втором эксперименте:

$$(0,4020 - 0,39335 / 0,4020) \cdot 100 = 2,2 \%$$

4.  $(226,50 + 226,20 + 226,25) : 3 = 226,32$  г/моль. Табличная величина атомной массы радия равна 226,025, т. е. все результаты хотя и незначительно, но завышены.

$$\eta = |A_{r\text{экс}} - A_{r\text{табл}}| / A_{r\text{табл}}$$

где  $A_{r\text{экс}}$  – значения атомной массы по результатам соответствующего эксперимента,  $A_{r\text{табл}}$  – табличное значение атомной массы радия.

Относительная погрешность составляет соответственно: 0,21 %; 0,08 %; 0,10 %.

5. Количество хлорида серебра во всех трех случаях немного занижено по сравнению с исходным количеством хлорида радия, что может быть связано с частичным растворением хлорида серебра при промывке осадка. Считаем, что все потери хлорида серебра ( $\Delta\nu(\text{AgCl})$ ) происходили только в результате промывания осадка, тогда

$$\Delta\nu(\text{AgCl}) = \nu(\text{AgCl}) - 2\nu(\text{RaCl}_2).$$

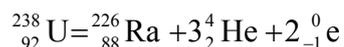
Определим количество хлорида радия и хлорида серебра:

№	$v\text{RaCl}_2$ , ммоль	$v\text{AgCl}$ , ммоль	$\Delta v(\text{AgCl})$	$V(\text{H}_2\text{O})$ , л
1	1,3646	2,7249	-0,0043	0,46
2	1,3539	2,7061	-0,0017	0,18
3	1,3247	2,6475	-0,0019	0,20

$PP = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ; где  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  – концентрации ионов в насыщенном растворе.

Тогда концентрация хлорид-иона в насыщенном растворе хлорида серебра будет равна  $[\text{Cl}^-] = (8,7 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 9,33 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Тогда объём воды, использованной для промывки осадка хлорида серебра будет равен  $V(\text{H}_2\text{O}) = \Delta v(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-]$ . Конечно, объёмы получились нереально большими (для столь малых навесок), но максимальная потеря хлорида радия соответствует минимальному (из трёх) объёму при промывке и наиболее близкому значению атомной массы с современными данными. К этому времени было сформулировано правило сдвига и в соответствии с ним массовое число радия, образующегося при распаде урана равно 226.

6. Уравнение ядерных превращений:



**Система оценивания:**

1. Три уравнения по 1 баллу	3 балла
2. Расчет атомной массы в трех экспериментах по 2 балла	6 баллов
3. Потери хлорида радия в первых двух экспериментах по 1 баллу	2 балла
4. Среднее арифметическое и три погрешности по 1 баллу	4 балла
5. По 1 баллу за каждый объём	3 балла
6. Уравнение	2 балла
<b>ИТОГО – 20 баллов</b>	

**Задача 10-2**

**Решение (Дроздов А. А.)**

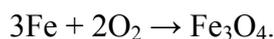
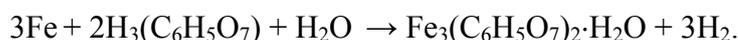
1. Проанализируем информацию, которой мы располагаем о веществе **Y**. Среди ферромагнетиков (как указано в условии, **Y** притягивается магнитом) наиболее распространено железо и некоторые его соединения – оксиды (вюстит, магнетит), ферриты. Разумно сначала проверить гипотезу, что металлическая проволока сделана из стали, то есть содержит железо. Для перевода железа в химическое соединение требуется кислота. Выводим простейшую формулу вещества **B**  $\text{C} : \text{H} : \text{O} = (37,5 / 12) : (4,2 / 1) : (58,3 / 16) = 6 : 8 : 7$ , т. е.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Среди кислот, доступных для использования в домашних условиях, этой формуле отвечает только одна. Это лимонная кислота, она трёхосновна.

Тогда логично предположить, что вещество **D** – цитрат железа (II)  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . Однако расчет показывает, что для этого состава  $\omega(\text{C}) = 12 \cdot 12 / 546 = 0,2637$ .

К этому заключению можно прийти через  $\omega(\text{C})\%$ . Состав соли можно выразить следующим образом  $\text{Fe}_x(\text{C}_6\text{H}_{8-x}\text{O}_7)_2$ . Тогда  $\omega = \frac{6 \cdot 12}{2(12 \cdot 6 + 8 - x + 7 \cdot 16) + 56x} = 0,2553\%$  (по условию). Отсюда  $x = 3,3$ .

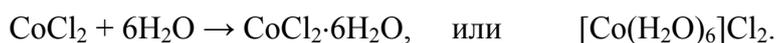
Небольшое расхождение с приведённым в условии значением  $\omega(\text{C})$  и нецелочисленное значение числа атомов железа в формуле цитрата железа может быть вызвано образованием гидрата  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Проверим:  $144 / (546 + 18x) = 0,2553$ ,  $x = 1$ . Таким образом, **D** – моногидрат цитрата железа (II)  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разложение цитрата железа приводит к образованию пирофорного нанопорошка железа (**Y**), самовоспламеняющегося на воздухе.

Запишем уравнения реакций:

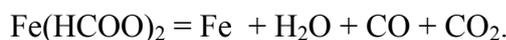
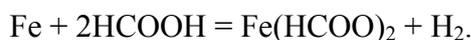
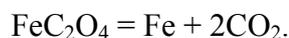
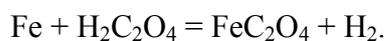


Никель и кобальт так же, как и железо, притягиваются магнитом и могут входить в состав проволоки, а атомная масса их близка к атомной массе железа, поэтому эти два металла также могут являться веществом **Y**.

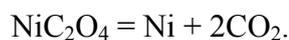
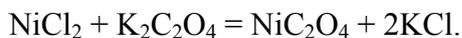
2. Изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую вызвано поглощением воды и образованием гидратов, например,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



3. Вместо лимонной кислоты можно взять муравьиную или щавелевую, которые так же, как и лимонная, обладают восстановительными свойствами.



4. Вещество **Z** – это никель, который при температуре выше  $358^\circ\text{C}$  утрачивает ферромагнитные свойства. Нанопорошок никеля получают разложением оксалата никеля, однако данную соль готовят по реакции обмена между растворами соли никеля и оксалата натрия.



Сам металл, в отличие от железа, с кислотами (например, лимонной, щавелевой) реагирует очень медленно.

#### Система оценивания:

1. Определение соединений **B**, **D** – по 1 баллу – 2 балла, формула порошка **Y** – 2 балла, уравнения реакций – по 1 баллу – 3 балла, математический расчёт – 4 балла. Всего 11 баллов.
2. За объяснение изменения окраски хлорида кобальта 1 балл
3. За каждый из двух вариантов по 1 баллу – всего 2 балла, за каждое из четырех уравнений по 0,5 балла – всего 2 балла. Всего 4 балла.
4. Порошок вещества **Z** – 2 балла, получение порошка – 2 балла. Всего 4 балла.

ИТОГО – 20 баллов

#### Задача 10-3

Решение (авторы - Сальников О.Г., Ильин М.А.)

1-2. Поскольку соединения **B** и **Г** являются бинарными и образуются при взаимодействии **A** с хлором, можно предположить, что **B** и **Г** – хлориды элемента **X**, а соединение **A** – простое вещество, образованное атомами **X**. Тогда и соединение **Б** тоже простое, следовательно **A** и **Б** – аллотропные модификации. Аллотропная модификация **A** красного, **Б** – желтоватого цвета; использование соединений **X** в качестве минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, медикаментов, зубных цементов и многих других промышленно важных продуктов – всё это позволяет предположить, что элемент **X** – фосфор.

Если анализ условия задачи сразу не позволил сделать выбор в пользу фосфора, можно рассчитать значение атомной массы неизвестного элемента. Обозначим формулы хлоридов **B** и **Г** в виде  $XCl_n$  и  $XCl_m$  соответственно (причем  $n < m$ , поскольку использовался недостаток и избыток хлора). Пусть атомная масса элемента **X** –  $A_r(X)$ , тогда, учитывая что массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **Г**, составим и решим уравнение:

$$\frac{A_r(X)}{A_r(X) + 35,45 \cdot n} = 1,516 \cdot \frac{A_r(X)}{A_r(X) + 35,45 \cdot m};$$

Перебирая различные целочисленные значения  $n$  и  $m$ , получаем единственный разумный вариант при  $n = 3$  и  $m = 5$ ,  $A_r(X) = 31,20$  а. е. м., что очень близко к атомной массе фосфора.

Таким образом, **А** – красный фосфор; **Б** – белый фосфор; **В** – пентахлорид фосфора (хлорид фосфора (V)),  $\text{PCl}_5$ ; **Г** – трихлорид фосфора (хлорид фосфора(III)),  $\text{PCl}_3$ .

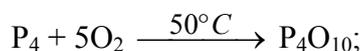
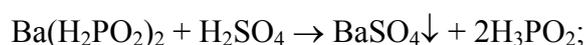
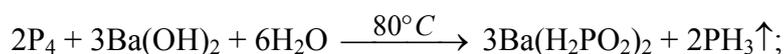
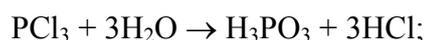
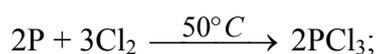
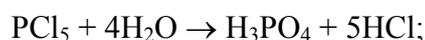
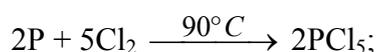
При гидролизе  $\text{PCl}_5$  образуется ортофосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кислота **I**), которая при нагревании превращается в кислоту, содержащую два атома фосфора – дифосфорную кислоту (пирофосфорную кислоту,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , **II**).

Гидролиз  $\text{PCl}_3$  приводит к образованию кислоты, содержащий фосфор в той же степени окисления (+3), т. е. фосфористой кислоты (фосфоновой кислоты,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , **III**).

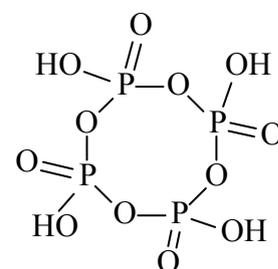
При взаимодействии белого фосфора с водным раствором щёлочи при нагревании происходит реакция его диспропорционирования, основными продуктами которой являются фосфин и гипофосфит (фосфинат) бария  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Обработкой гипофосфита бария раствором серной кислоты получают фосфорноватистую (фосфиновую, гипофосфористую) кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ , **IV**).

При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V) ( $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), **Д**). При осторожном гидролизе  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ледяной водой образуется метафосфорная кислота. Учитывая, что в молекуле кислоты **V** четыре атома фосфора, **V** – **тетраметафосфорная кислота,  $(\text{HPO}_3)_4$** .

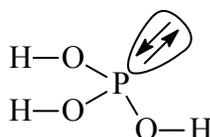
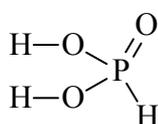
Уравнения реакций, представленных на схеме:



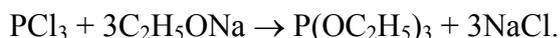
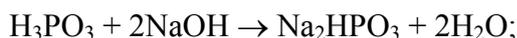
3. Структурная формула кислоты **V**, содержащей в молекуле четыре атома фосфора, входящих в состав восьмичленного цикла, представлена справа.



4. Структурные формулы таутомерных форм фосфористой кислоты:



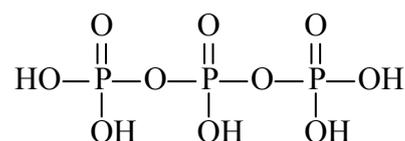
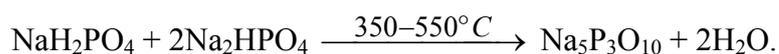
Уравнения реакций взаимодействия избытка гидроксида натрия с фосфористой кислотой и избытка этилата натрия с  $\text{PCl}_3$ :



5. Формулы кислых натриевых солей ортофосфорной кислоты –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Средняя соль кислоты **VI** получается при нагревании смеси  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Как и сама кислота **VI**, соль **E** содержит три атома фосфора. Следовательно,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  реагируют в соотношении 2 : 1 или 1 : 2. Запишем «брутто-формулы» соответствующих смесей:



Заметим, что в случае (1) число атомов водорода нечётное, следовательно, не может выполняться условие о том, что при получении **E** воды по молям образуется в два раза больше, чем соли (**E** не содержит в своем составе атомов водорода). В случае (2) четыре атома водорода, что полностью согласуется с условием задачи. Соль **E** –  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , триполифосфат натрия. Уравнение реакции ее получения:



Структурная формула кислоты **VI** представлена справа.

### Система оценивания:

1. Элемент X (подтвержденный расчёта)-1 балл

Формулы **B–D** и кислот **I–V** –  $0,5 \times 8 = 4$  балла

Названия **A–D** и кислот **I–V** –  $0,5 \times 10 = 5$  баллов

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме –  $0,5 \times 9 = 4,5$  балла

3. Структурная формула кислоты **V** – 0,5 балла

4. Структурные формулы таутомеров кислоты **III** –  $0,5 \times 2 = 1$  балл

Уравнения реакций –  $0,5 \times 2 = 1$  балл

5. Формулы соли **E** и двух кислых ортофосфатов –  $0,5 \times 3 = 1,5$  балла

Название соли **E** – 0,5 балла

Уравнение реакции – 0,5 балла

Структурная формула кислоты **VI** – 0,5 балла

ИТОГО – 20 баллов

**Задача 10-4 (Ерёмин В. В.)**

$$1. K_L = \frac{[EL]}{[E][L]}.$$

$$2. K_M = \frac{[EM]}{[E][M]} \quad \alpha K_M = \frac{[ELM]}{[EL][M]}$$

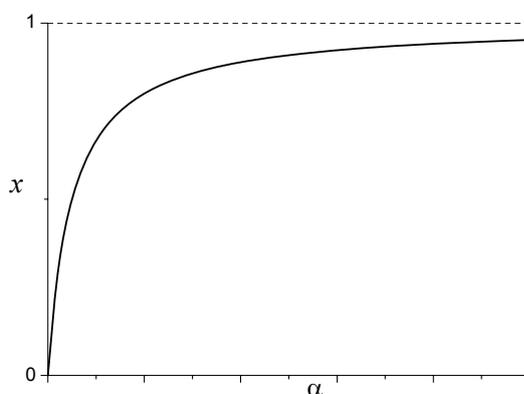
$$K_? = \frac{[ELM]}{[EM][L]} = \frac{\alpha K_M [EL][M]}{K_M [E][M][L]} = \frac{\alpha [EL]}{[E][L]} = \alpha K_L$$

3. а) Если  $\alpha = 1$ , то константы связывания М как с Е, так и с ЕL одинаковы –  $K_M$ . Это и означает, что активные центры фермента не зависят друг от друга;

б) Если  $\alpha < 1$ , то константа связывания  $\alpha K_M$  субстрата М с частично занятым ферментом ЕL меньше, чем со свободным ферментом Е ( $K_M$ ), то есть первый субстрат затрудняет связывание второго;

в) по аналогии с п. (б), при  $\alpha > 1$  кооперативный эффект положителен.

4. При  $\alpha = 0$  фермент не может связать второй субстрат, то есть  $x(0) = 0$ . При очень больших  $\alpha$  весь фермент находится в полностью связанном состоянии:  $x(\infty) = 1$ . Увеличение  $\alpha$  способствует более сильному связыванию второго субстрата, поэтому  $x(\alpha)$  – монотонно возрастающая функция (см. рисунок). (Принимается также монотонный график с перегибом).



5. Запишем уравнение материального баланса по ферменту:

$$[E] + [EL] + [EM] + [ELM] = [E]_0. \quad (1)$$

Используя выражения для констант равновесия, выразим все концентрации в левой части через [E]:

$$[EL] = K_L [E][L]; \quad [EM] = K_M [E][M]; \quad [ELM] = \alpha K_M [EL][M] = \alpha K_L K_M [E][L][M]. \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), найдем:

$$[E]_0 = [E](1 + K_L [L] + K_M [M] + \alpha K_L K_M [L][M]) \quad (3)$$

Доля полностью связанного фермента  $x$  равна:

$$x = \frac{[ELM]}{[E]_0} = \frac{\alpha K_L K_M [L][M]}{1 + K_L [L] + K_M [M] + \alpha K_L K_M [L][M]}$$

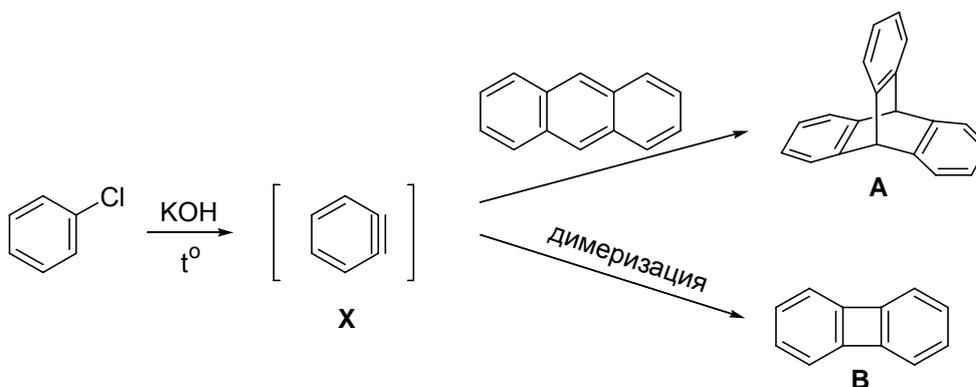
**Система оценивания:**

1. 1 балл.
2. 4 балла
3. За каждый пункт – по 2 балла (по 0.5 балла за каждый ответ без объяснения). Всего 6 баллов.
4. 4 балла (если не подписаны оси – минус 1 балл, если не указано асимптотическое значение 1 – минус 1 балл).
5. 5 баллов

ИТОГО – 20 баллов

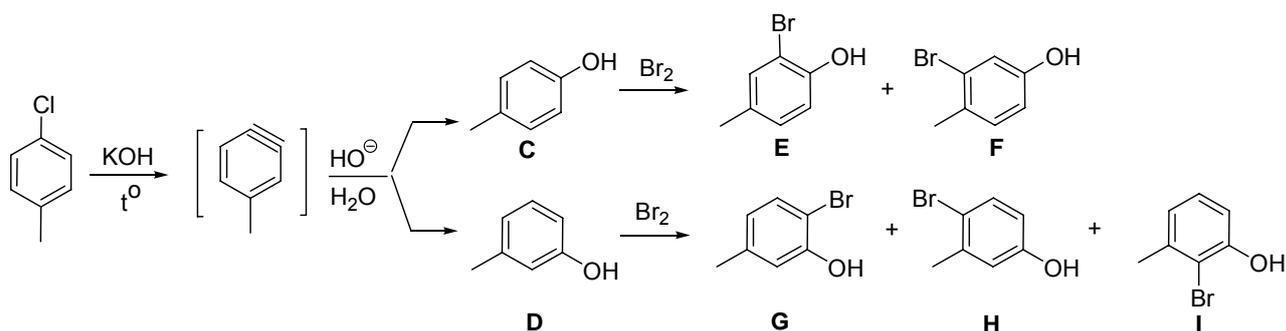
**Задача 10-5 (Чулкин П. В., Трушков И. В.)**

1. Соединение **A** образуется из антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ) и **X** по реакции [4+2]-циклоприсоединения. Отсюда можно определить формулу **X**, вычитая из формулы **A** формулу антрацена. Тогда **X** –  $C_6H_4$ . Это – дегидробензол, образующийся при отщеплении  $HCl$  от молекулы хлорбензола. При его взаимодействии с антраценом образуется высокосимметричный продукт триптицен (три типа атомов водорода). Димеризация **X** дает другой высокосимметричный продукт – бифенилен (дибензоциклобутadiен).

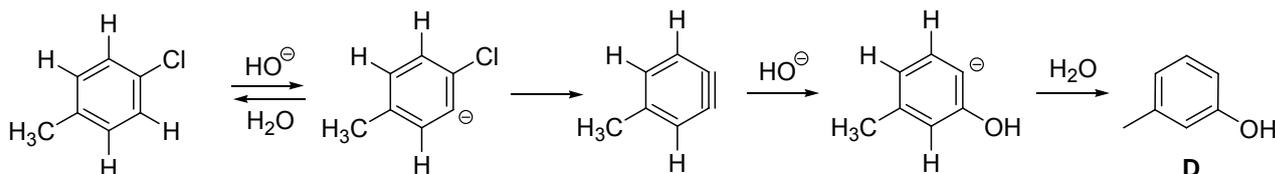


2. В реакции *n*-хлортолуола с KOH образуется 4-метилдегидробензол. Присоединение к нему группы  $-OH$  может происходить по двум положениям с образованием *мета*- и *пара*-крезолов. Монобromирование *пара*-крезола дает 2-бromo-4-метилфенол как основной продукт **E** и 3-бromo-4-метилфенол как побочный продукт **F** (направляющее действие группы  $-OH$  значительно сильнее, чем группы  $-CH_3$ ). Монобromирование *мета*-крезола дает три продукта: 2-бromo-3-метилфенол, 2-бromo-5-метилфенол и 4-бromo-3-метилфенол. Образование первого встречает значительные стерические затруднения, поэтому этот продукт (**I**) образуется с очень небольшим выходом, а два других продукта являются результатом bromирования тех атомов углерода, для которых лишь один

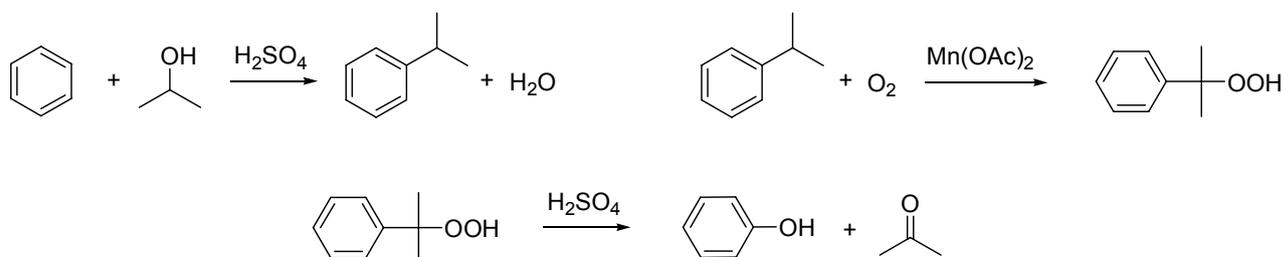
соседний углерод имеет заместитель, отличный от атома водорода, поэтому образуются с лучшим выходом.



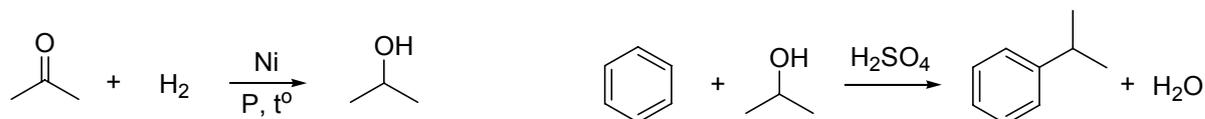
3. Итак, из хлортолуола образуется дегидротолуол. Согласно схеме, он образуется в две стадии, причем в первой участвует основание. Значит, на этой стадии основание отщепляет протон с образованием карбаниона, который далее отщепляет хлорид-ион с образованием X. Аналогично, превращение X в фенол – двустадийный процесс. Первая стадия – присоединение гидроксид-иона, вторая – протонирование интермедиата с образованием фенола.



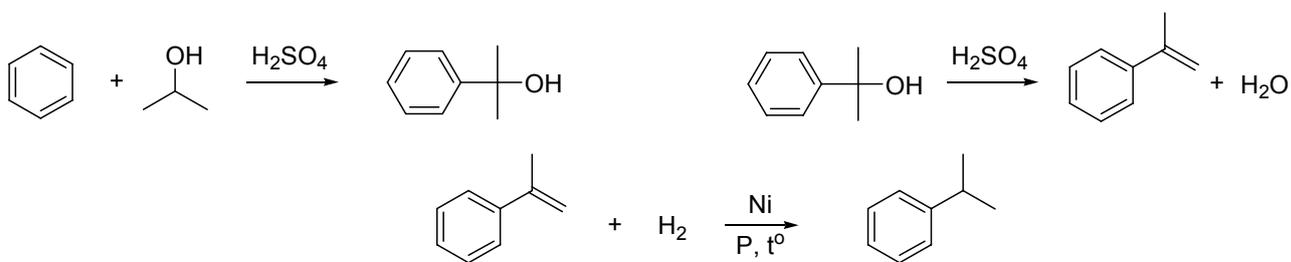
4. Кумольный метод получения фенола.



5. Можно предложить два варианта. Первый (действительно реализованный в Японии) – гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и использование последнего для алкилирования бензола (возможна также дегидратация изопропанола в пропен и алкилирование последним).



Второй – изменение порядка стадий:



Хотя второй вариант, очевидно, менее выгоден, он тоже принимается за правильное решение.

6. Таких методов достаточно много. Можно отметить прямое окисление бензола перекисью водорода, закисью азота или азотной кислотой в присутствии катализаторов; сплавление натриевой соли бензолсульфоновой кислоты со щелочью; гидролиз сложных эфиров фенола, каталитическое дегидрирование циклогексанола или циклогексанона и т. д. Принимаются любые правильные методы.

**Система оценивания:**

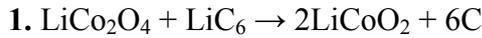
1. Три структурные формулы по 2 балла. Всего 6 баллов.
2. Семь структурных формул по 1 баллу. Всего 7 баллов.
3. Две структурных формулы по 1 баллу. Всего 2 балла.
4. Три уравнения по 1 баллу. Всего 3 балла.
5. 1 балл.
6. 1 балл.

ИТОГО – 20 баллов

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

## Задача 11-1 (Седов И.А.)

## Решение



2. Согласно уравнению анодной реакции, при протекании через анод 1 моля электронов, заряд которых составляет  $F = 96485$  Кл/моль, расходуется 6 моль графита. Отсюда максимальный заряд при массе графита  $m(\text{C}) = 1$  г составляет

$$Q = \frac{m(\text{C}) \cdot F}{M(\text{C}) \cdot 6} = \frac{1 \cdot 96485}{12,011 \cdot 6} = 1339 \text{ Кл} = 371,9 \text{ мА} \cdot \text{ч}$$

3. По условию при массе аккумулятора  $m$  электроды имеют массу  $0,5m$ . Согласно уравнению электрохимической реакции (п. 1), при протекании через анод 1 моля электронов в аккумуляторе расходуется 1 моль  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  и 1 моль  $\text{LiC}_6$ . Очевидно, что заряд будет максимальным, если  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiC}_6$  находятся в эквимольном соотношении,

тогда количество моль электронов равно  $\nu(e^-) = \frac{0,5 \cdot m}{M(\text{LiCo}_2\text{O}_4) + M(\text{LiC}_6)}$ , а

максимальный заряд составляет (с учетом того, что  $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с} = \frac{1000}{3600} \text{ мА} \cdot \text{ч}$ ):

$$Q = \nu(e^-) \cdot F = \frac{0,5 \cdot m \cdot F}{M(\text{LiCo}_2\text{O}_4) + M(\text{LiC}_6)} = \frac{0,5 \cdot 40 \cdot 96485}{188,805 + 79,006} = 7205 \text{ Кл} = 2002 \text{ мА} \cdot \text{ч}$$

Энергия  $E$  равна произведению ЭДС  $U$  на заряд:  $E = UQ = \frac{2002}{1000} \cdot 3,7 = 7,4 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$

4. Поскольку 1 моль лития принимает 1 моль электронов, то на 1 г кремния приходится

$$\frac{Q}{F} \text{ моль лития, а на 1 моль кремния} - n = \frac{M(\text{Si}) \cdot Q}{F} = \frac{28,086 \cdot 4200}{96485} \cdot \frac{3600}{1000} \approx 4,4 \text{ моля лития.}$$

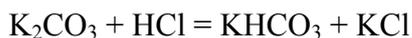
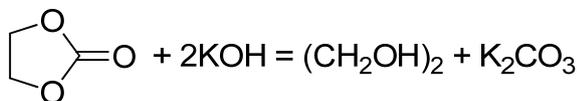
Формула –  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ )

5. Молекулярная масса соли  $\mathbf{A}$   $M = \frac{18,998}{0,7504}n = 25,32n$ , где  $n$  – число атомов фтора.

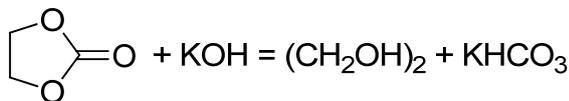
Разумно предположить, что соль  $\mathbf{A}$  содержит литий и имеет формулу  $\text{Li}[\text{XF}_n]$ , где  $\text{X}$  – некоторый элемент. На элементы за исключением фтора и одного атома лития приходится масса  $6,32n - 6,941$ . При  $n = 6$  получаем  $30,97$  – атомная масса фосфора,  $\mathbf{A}$  –  $\text{Li}[\text{PF}_6]$ , при других целых  $n$  от 1 до 8 разумных вариантов нет. Еще один гипотетический вариант – в анион соли входят, помимо фтора и атома  $\text{X}$ , кислород – формула  $\text{Li}[\text{XF}_n\text{O}]$ . (Другие элементы, которые могут замещать фтор в составе анионов, например, галогены, имеют слишком большую атомную массу). Тогда  $M(\text{X}) = 6,32n - 22,94$ . Можно убедиться, что в этом случае тоже нет разумных с химической точки зрения вариантов.  $\mathbf{A}$  –  $\text{Li}[\text{PF}_6]$

6. При титровании с фенолфталеином нейтрализуется избыток щелочи, соли же карбоновых кислот и другие слабые основания не оттитровываются. Очевидно, что **В** – сложный эфир или кислота, а потому содержит как минимум 2 атома кислорода.

1 г **В** прореагировал с  $0,03 \cdot 1 - 0,0186 \cdot 1 = 0,0114$  моль КОН. Отсюда масса эквивалента (и, вероятнее всего, молярная масса) **В** равна  $1 \text{ г} / 0,0114 \text{ моль} \approx 88 \text{ г/моль}$ . Предполагая, что атомов кислорода в молекуле 2, по молекулярной массе находим брутто-формулу **В**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , однако для этой формулы не существует изомеров с тремя химически эквивалентными атомами углерода и СОО-группой. Если же атомов углерода 3, то формула вещества  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . Тогда оно должно содержать два эквивалентных метиленовых фрагмента, а значит, **В** – этиленкарбонат, который очень быстро гидролизуеться щелочами даже при комнатной температуре до этиленгликоля и карбоната.



Суммарно получаем, что 1 моль этиленкарбоната прореагировал с 1 молем щелочи:



7. При переразрядке происходит полное и необратимое окисление кобальтата лития:



8.  $\text{Li}^+ + \text{LiCoO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CoO}$

#### Система оценивания:

1. За уравнение реакции 2 балла.
2. За правильный ответ 2 балла.
3. За значение заряда 2 балла и энергии 1 балл, всего 3 балла.
4. За правильный состав 2 балла.
5. За формулу 3 балла.
6. За формулу 4 балла.
7. За уравнение реакции 2 балла.
8. За уравнение реакции 2 балла.

ИТОГО – 20 баллов

Источники информации:

*Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, V.12, p.149. (<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-007-0373-6>)

*J. Phys. Chem. C.*, 2009, V.113, p.11390. (<http://dx.doi.org/10.1021/jp901594g>)

[http://www.gpbatteries.com/html/pdf/Li-ion\\_handbook.pdf](http://www.gpbatteries.com/html/pdf/Li-ion_handbook.pdf)

### Задача 11-2 (Сальников О. Г., Ильин М. А.)

#### Решение

1–2. Поскольку соединения **В** и **Г** являются бинарными и образуются при взаимодействии **А** с хлором, можно предположить, что **В** и **Г** – хлориды элемента **Х**, а соединение **А** – простое вещество, образованное атомами **Х**. Тогда и соединение **Б** тоже простое, следовательно **А** и **Б** – аллотропные модификации. Аллотропная модификация **А** красного, **Б** – желтоватого цвета; использование соединений **Х** в качестве минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, медикаментов, зубных цементов и многих других промышленно важных продуктов – всё это позволяет предположить о том, что элемент **Х** – фосфор.

Если анализ условия задачи сразу не позволил сделать выбор в пользу фосфора, можно рассчитать значение атомной массы неизвестного элемента. Обозначим формулы хлоридов **В** и **Г** в виде  $\text{XCl}_n$  и  $\text{XCl}_m$  соответственно (причем  $n < m$ , поскольку использовался недостаток и избыток хлора). Пусть атомная масса элемента **Х** –  $A_r(\text{X})$ , тогда, учитывая что массовое содержание **Х** в соединении **В** в 1,516 раз меньше, чем в **Г**, составим и решим уравнение:

$$\frac{A_r(\text{X})}{A_r(\text{X}) + 35,45 \cdot n} = 1,516 \cdot \frac{A_r(\text{X})}{A_r(\text{X}) + 35,45 \cdot m};$$

$$A_r(\text{X}) + 35,45 \cdot m = 1,516 \cdot A_r(\text{X}) + 53,74 \cdot n;$$

$$A_r(\text{X}) = 68,70 \cdot m - 104,1 \cdot n.$$

Перебирая различные целочисленные значения  $n$  и  $m$ , получаем единственный разумный вариант при  $n = 3$  и  $m = 5$ ,  $A_r(\text{X}) = 31,20$  а. е. м., что очень близко к атомной массе фосфора.

Таким образом, **А** – красный фосфор; **Б** – белый фосфор; **В** – пентахлорид фосфора (хлорид фосфора (V)),  $\text{PCl}_5$ ; **Г** – трихлорид фосфора (хлорид фосфора (III)),  $\text{PCl}_3$ .

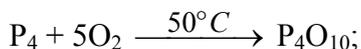
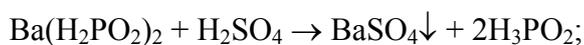
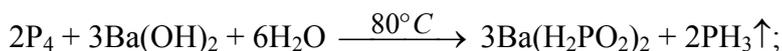
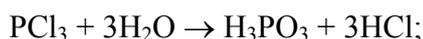
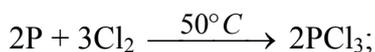
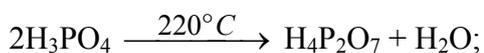
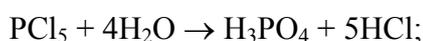
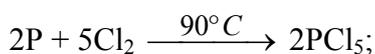
При гидролизе  $\text{PCl}_5$  образуется ортофосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кислота **I**), которая при нагревании превращается в кислоту, содержащую два атома фосфора – дифосфорную кислоту (пирофосфорную кислоту,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , **II**).

Гидролиз  $\text{PCl}_3$  приводит к образованию кислоты, содержащий фосфор в той же степени окисления (+3), т. е. фосфористой кислоты (фосфоновой кислоты,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , **III**).

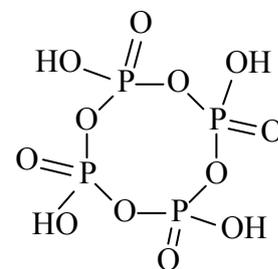
При взаимодействии белого фосфора с водным раствором щёлочи при нагревании происходит реакция его диспропорционирования, основными продуктами которой являются фосфин и гипофосфит (фосфинат) бария  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Обработкой гипофосфита бария раствором серной кислоты получают фосфорноватистую (фосфиновую, гипофосфористую) кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ , **IV**).

При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V) ( $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), **Д**). При осторожном гидролизе  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ледяной водой образуется метафосфорная кислота. Учитывая, что в молекуле кислоты **V** четыре атома фосфора, **V** – тетраметафосфорная кислота,  $(\text{HPO}_3)_4$ .

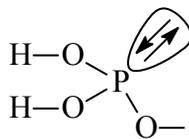
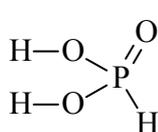
Уравнения реакций, представленных на схеме:



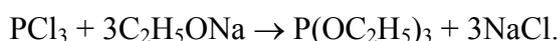
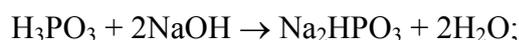
3. Структурная формула кислоты **V**, содержащей в молекуле четыре атома фосфора, входящих в состав восьмичленного цикла, представлена справа.



4. Структурные формулы таутомерных форм фосфористой кислоты:



Уравнения реакций взаимодействия избытка гидроксида натрия с фосфористой кислотой и избытка этилата натрия с  $\text{PCl}_3$ :

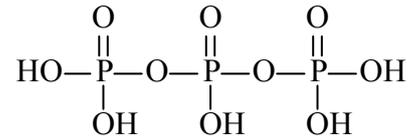
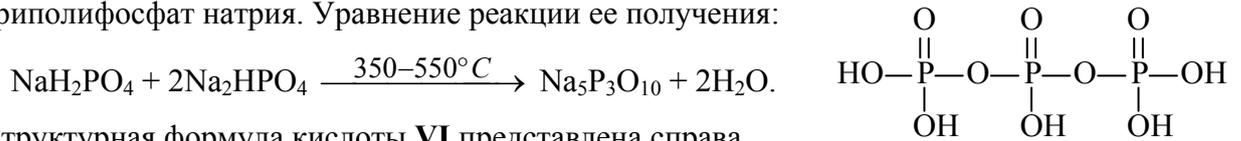


5. Формулы кислых натриевых солей ортофосфорной кислоты –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Средняя соль кислоты **VI** получается при нагревании смеси  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Как и сама кислота **VI**, соль **E** содержит три атома фосфора. Следовательно,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  реагируют в соотношении 2 : 1 или 1 : 2. Запишем «брутто-формулы» соответствующих смесей:

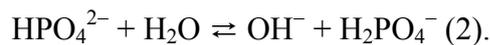
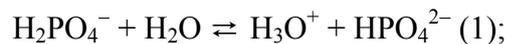


Заметим, что в случае (1) число атомов водорода нечётное, следовательно, не может выполняться условие о том, что при получении **E** воды по молям образуется в два раза больше, чем соли (**E** не содержит в своем составе атомов водорода). В случае (2) четыре атома водорода, что полностью согласуется с условием задачи. Соль **E** –  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , триполифосфат натрия. Уравнение реакции ее получения:



Структурная формула кислоты **VI** представлена справа.

**6.** Водный раствор смеси  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  представляет собой буферный раствор, образованный сопряженной парой кислота / основание ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ). Запишем уравнения основных процессов, происходящих при этом в растворе:



Константа равновесия (1) является константой диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx 7 \cdot 10^{-8}.$$

Выразим из выражения для  $K_{a2}$  концентрацию  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и, прологарифмировав полученное выражение, запишем выражение для pH:

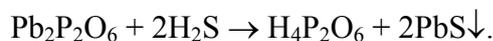
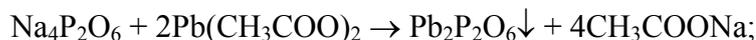
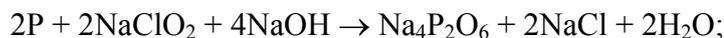
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_{a2} + \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

(Это же выражение можно также получить путём преобразования выражения для константы равновесия процесса (2)).

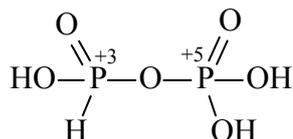
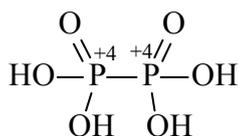
Заметим, что оба равновесия сильно сдвинуты влево, поскольку в растворе находятся достаточные количества как дигидрофосфат-, так и гидрофосфат-ионов. Следовательно, в первом приближении можно считать, что  $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx [\text{Na}_2\text{HPO}_4]$  и  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ . Соотношение  $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] / [\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 2$ , тогда:

$$\text{pH} \approx -\lg(7 \cdot 10^{-8}) + \lg \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} \approx 7,2 + \lg 2 \approx 7,5.$$

7. В молекуле кислоты **VII** содержится на один атом кислорода меньше, чем в дифосфорной кислоте. Следовательно, молекулярная формула кислоты **VII** –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .  
Уравнения реакций:



8. Структурные формулы изомеров:



**Система оценивания:**

1. Элемент **X** (подтверждённый расчётом) – 0,5 балла  
 Формулы **B–D** и кислот **I–V** –  $0,5 \times 8 = 4$  балла  
 Названия кислот **I–V** –  $0,5 \times 5 = 2,5$  балла
2. Уравнения реакций, приведенных на схеме) –  $0,5 \times 9 = 4,5$  балла
3. Структурная формула кислоты **V** – 0,5 балла
4. Структурные формулы таутомеров кислоты **III** –  $0,5 \times 2 = 1$  балл  
 Уравнения реакций –  $0,5 \times 2 = 1$  балл
5. Формула соли **E** – 0,5 балла  
 Название соли **E** – 0,5 балла  
 Уравнение реакции – 0,5 балла  
 Структурная формула кислоты **VI** – 0,5 балла
6. Оценка значения  $\text{pH}$  – 1 балл
7. Формула кислоты **VII** – 0,5 балла  
 Уравнения реакций –  $0,5 \times 3 = 1,5$  балла
8. Структурные формулы изомеров кислоты **VII** –  $0,5 \times 2 = 1$  балл

ИТОГО – 20 баллов

Задача 11-3 (Ерёмин В. В.)

Решение

1. Длина связи – это межъядерное расстояние, при котором энергия минимальна. Для  $\text{Ar}_2$  – это  $3.8 \text{ \AA} = 0.38 \text{ нм}$ . Энергия связи – глубина энергетического минимума:  $E(\text{Ar}-\text{Ar}) = 100 \text{ см}^{-1} = 1.2 \text{ кДж/моль}$ . Ван-дер-ваальсов радиус равен половине длины связи, то есть  $1.9 \text{ \AA} = 0.19 \text{ нм}$ .

2. Энергия молекулы меньше энергии атомов, следовательно реакция идет с выделением теплоты,  $\Delta H^\circ < 0$ . Из двух молекул газа получается одна, значит энтропия уменьшается:  $\Delta S^\circ < 0$ . Равновесие смещено влево – это означает, что  $K_p \ll 1$ , поэтому  $\Delta G^\circ > 0$ . Энергия Гиббса положительна, а энтальпия отрицательна. Основным положительный вклад в энергию Гиббса вносит энтропийный фактор  $-T\Delta S$ .

3. Реакция – экзотермическая и идет с уменьшением объема. По принципу Ле Шателье, для смещения равновесия вправо надо уменьшить температуру и увеличить давление.

4.  $\nu(\text{Ar}) = 3.995 / 39.95 = 0.1000$  моль. Пусть образовалось  $x$  моль димера  $\text{Ar}_2$ , тогда  $\text{Ar}$  осталось  $(0.1-2x)$  моль, всего газов –  $(0.1-x)$  моль.

$$\nu = \frac{pV}{RT}$$

$$0.1 - x = \frac{(0.8225 \cdot 100) \cdot 3.000}{8.3144 \cdot 298.15} = 0.09954$$

$$x = 4.6 \cdot 10^{-4}$$

$$p(\text{Ar}_2) = x/(0.1-x) \cdot p = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ бар},$$

$$p(\text{Ar}) = p - p(\text{Ar}_2) = 0.8187 \text{ бар}.$$

$$K_p = \frac{\frac{p(\text{Ar}_2)}{1 \text{ бар}}}{\left[ \frac{p(\text{Ar})}{1 \text{ бар}} \right]^2} = \frac{0.0038}{0.8187^2} = 5.67 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 12.8 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия реакции равна энергии связи с обратным знаком:  $\Delta H^\circ = -1.2 \text{ кДж/моль}$ .

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-1200 - 12800}{298} = -47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

5. С увеличением размера атома инертного газа его поляризуемость увеличивается и ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами растет, следовательно должна увеличиваться энергия связи. Это и наблюдается в действительности.

#### Система оценивания:

1. 3 балла (по одному за каждый ответ)

2. 5 баллов (по одному за энтропию, энтальпию и энтропийный эффект, 2 за энергию Гиббса. Правильный ответ без объяснения – 0 баллов)

3. 2 балла (по 1 баллу за каждый ответ)

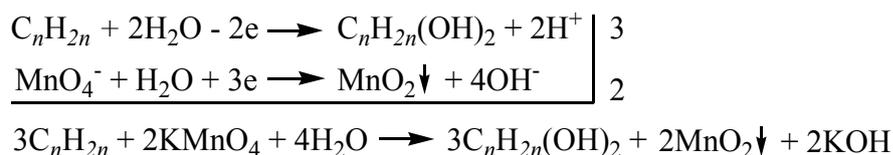
4. 9 баллов (4 за константу равновесия, 1 – за энергию Гиббса, по 2 за энтальпию и энтропию).

5. 1 балл (только за ответ с объяснением)

ИТОГО – 20 баллов

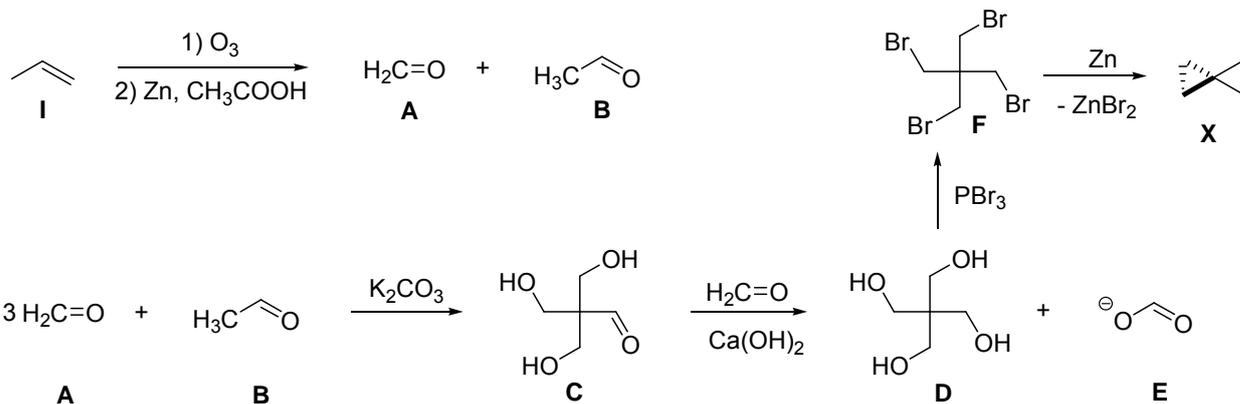
**Задача 11-4 (Бахтин С. Г.)**

1. Представим простейшую формулу **I** как  $C_xH_y$ .  $x : y = (85.71/12) : (14.29/1) = 7.14 : 14.29 = 1 : 2$ ; формула  $C_nH_{2n}$ . Это – алкен, т.к. циклические насыщенные углеводороды не взаимодействует с раствором перманганата калия на холоду. При взаимодействии алкенов с  $KMnO_4$  ( $H_2O$ ,  $0^\circ C$ ) происходит их окисление до диолов; коричневый осадок – оксид марганца (IV)  $MnO_2$ .



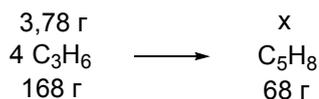
Теперь, исходя из пропорции по массам, находим, что  $n = 3$ . То есть **I** – пропен,  $CH_3CH=CH_2$ .

2. При восстановительном озонлизе **I** образуются формальдегид (**A**) и ацетальдегид (**B**). Получение **X** из **D** не изменяет числа атомов углерода в молекуле. Тогда **D**, **F** а по условию и **C**, также содержат пять атомов углерода. Формальдегид и ацетальдегид вступают в реакцию конденсации в щелочной среде. Формальдегид более активен как карбонильное соединение (донорная метильная группа в уксусном альдегиде уменьшает положительный заряд на карбонильном атоме углерода) и не содержит  $\alpha$ -атомов водорода. То есть **A** выступает в роли карбонильной компоненты, а **B** – в роли метиленовой. Чтобы полученное соединение содержало пять атомов углерода, они должны прореагировать в соотношении 3 : 1 либо 1 : 2. Второй вариант в данном случае не годится. Напротив, в ацетальдегиде в метильной группе имеется три атома водорода, поэтому возможно взаимодействие с тремя молекулами формальдегида. Полученный продукт **C** в сильнощелочной среде взаимодействует с формальдегидом (конденсация Канниццаро); при этом формальдегид окислится до формиат-аниона, а альдегидная группа **C** восстановится до спиртовой с образованием пентаэритрита **D**. Теперь можно написать схему синтеза **X**:



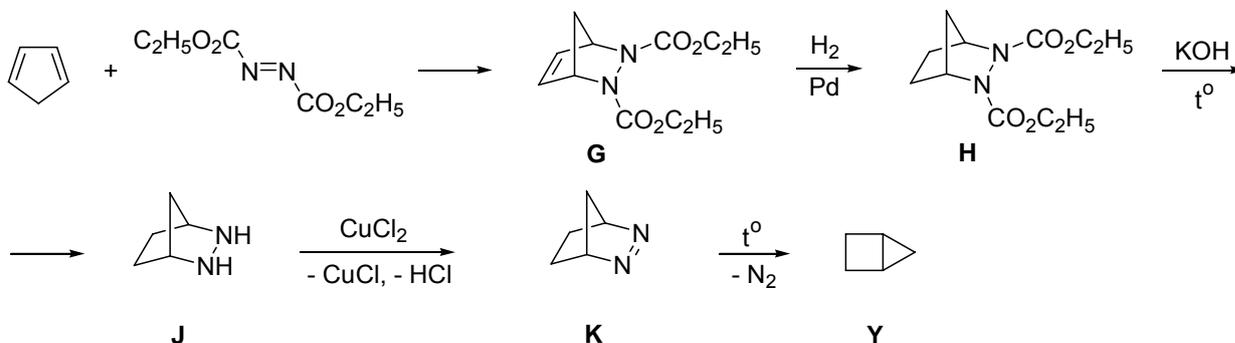
В углеводороде **X** все атомы водорода эквивалентны. (Это условие позволяет написать формулу **X**, даже не разобрав цепочку с ее начала. Более того, зная формулу **X**, можно предположить формулу соединений **F** и **D**.)

3. Для получения одной молекулы **X** по предложенной схеме требуется четыре молекулы формальдегида: три необходимы для синтеза **C**, а четвертая используется в конденсации Канниццаро. Поскольку других источников формальдегида у нас нет (используется только предложенная схема), потребуется четыре молекулы **I**. Итак:



Отсюда находим, что  $x_{теор} = 1.53 \text{ г}$ , а с учетом 80 %-ого выхода  $x_{прак} = 1.224 \text{ г}$ .

4. Взаимодействие циклопентадиена с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты по реакции Дильса–Альдера приводит к образованию **G**, гидрирование которого дает **H**. Поскольку на схеме углеводород **Y** образуется из **K** с отщеплением только азота, соединение **K** имеет формулу  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_{2n}$ . Учитывая, что **K** образуется из **G**,  $n = 1$ . Далее, **K** образуется окислением **J** (реакция **J** с хлоридом меди(II) сопровождается отщеплением хлорида меди(I) и хлороводорода). То есть **J** содержит только углерод, водород и азот. Следовательно, на стадии образования **J** происходит не только гидролиз фрагмента карбамата –  $\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , но и декарбоксилирование. Схема превращений имеет вид:



5. Другие изомеры  $\text{C}_5\text{H}_8$ , не содержащие кратных связей, имеют следующие структурные формулы.



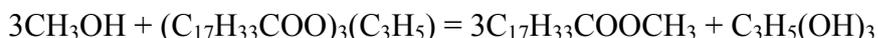
**Система оценивания:**

1. За простейшую и структурную формулы и за уравнение реакции – по 1 баллу. Всего 3 балла.
2. 7 структурных формул по 1 баллу. Всего 7 баллов.
3. 2 балла.
4. 5 структурных формул по 1 баллу, Всего 5 баллов.
5. По 1 баллу за структуру, всего 3 балла.

ИТОГО – 20 баллов

**Задача 11-5 (Можаров С. А., Нехорошев Е. Е.)**

1. Ископаемое топливо (уголь, природный газ, нефть) представляет собой остатки организмов, которые извлекали  $\text{CO}_2$  из атмосферы Земли в течение сотен миллионов лет. Сжигание такого топлива означает обратный перенос углерода из земли в атмосферу и сопровождается увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в воздухе. Биотопливо обеспечивает более быстрый круговорот углерода: он поглощается из атмосферы в виде  $\text{CO}_2$ , превращается в масло, которое сразу выделяется, перерабатывается, поставляется потребителю, сжигается, и выделяемый при этом углекислый газ снова поглощается водорослями. Таким образом, цикл биосинтеза-сжигания биотоплива не увеличивает содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе, и может лишь вызвать незначительные циклические колебания его концентрации.
2. Масла представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина. Уравнение реакции переэтерификации для триглицерида олеиновой кислоты выглядит следующим образом:



3. Побочным продуктом реакции переэтерификации является глицерин (вещество **A**). Синтез-газ – это смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Реакции, участвующие в переработке глицерина:

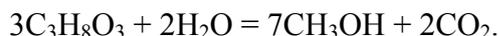


Для получения суммарного уравнения синтеза метанола, исходя из этих трех реакций, можно воспользоваться различными способами. Необходимо добиться того, чтобы в

правой части суммарной реакции не было компонентов синтез-газа. Один из способов решения – сбалансировать реакции (1) и (3) так, чтобы мольное отношение  $\text{CO}:\text{H}_2$  в синтез-газе изменилось с 3:4 (после реакции 1) на 1:2 (необходимое для реакции 2). Согласно реакции (3) введение в систему  $x$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  убирает из газовой смеси  $x$  моль  $\text{CO}$  и добавляет  $x$  моль  $\text{H}_2$ :

$$\frac{3-x}{4+x} = \frac{1}{2}$$

Решение уравнения  $x = 2/3$ . Следовательно, реакцию (3) следует умножить на  $2/3$ , сложить с реакцией (1) и сбалансировать полученный результат с реакцией (2). Суммарное уравнение:



4. Молярная масса триглицерида олеиновой кислоты равна 884 г/моль, молярная масса метилолеата – 296 г/моль. Эквивалентное соотношение масс метилолеата к триглицериду равно  $(296 \times 3)/884 = 1,0045$ . В дальнейших оценочных расчетах таким отличием можно пренебречь. Будем считать, что масса биодизеля равна исходной массе выделенного масла.

За 1 день на  $1 \text{ м}^2$  в пустыне Сахаре можно получить следующую массу биотоплива:

$$m = [\text{производительность}] \times [\text{выход}] \times [\text{содержание масла}] = 200 \cdot 0,2 \cdot 0,33 = 13,2 \text{ (г)}$$

Ежедневное мировое потребление топлива согласно условию – 10 миллионов тонн, или  $10^{13}$  г. Для производства такого количество биодизеля необходимо  $10^{13}/13,2 = 7,58 \cdot 10^{11} \text{ (м}^2\text{)}$ , или  $7,58 \cdot 10^5 \text{ км}^2$ .

С участка площадью 1 га африканская семья может производить каждый месяц:  $13,2 \text{ (г} \cdot \text{день}^{-1} \cdot \text{м}^2\text{)} \times 10000 \text{ (м}^2\text{)} \times 30 \text{ (дней)} = 3,96 \cdot 10^6 \text{ (г)}$ , или 3960 кг биодизеля. Это соответствует заработку  $0,2 \times 3960 = 792$  доллара в месяц (около 24000 рублей).

5. Площадь, необходимая для полного обеспечения человечества жидким топливом составляет лишь 8 % от площади Сахары ( $7,58 \cdot 10^5 \times 100\% / 9,4 \cdot 10^6 = 8\%$ ). Даже если принять во внимание оценочный характер приведенных расчетов, которые не учитывают энергетических затрат на производство и переработку масла, создание заводов и транспортной инфраструктуры, полученные цифры по доходности и необходимой площади делают идею вполне реалистичной.

В ближайшем будущем следует ожидать увеличения производительности благодаря техническим инновациям, а также активным научным исследованиям в области генной инженерии, направленных на получение новых видов водорослей.

6. По сравнению с бразильским биоэтанолом эффективность производства биодизеля в пустыне Сахара выше в:  $\frac{13,2 \times 10^4 \times 365}{5,5 \cdot 10^6} = 8,8$  раз.

**Система оценивания**

1. Объяснение уменьшения выбросов CO<sub>2</sub> – 3 балла
2. Уравнение реакции переэтерификации – 3 балла
3. Реакции, участвующие в переработке глицерина – по 2 балла (всего 3 реакции).  
Суммарное уравнение реакции – 3 балла. Всего 9 баллов.
4. Расчет площади – 2 балла. Оценка заработка африканской семьи – 1 балл. Всего 3 балла.
5. Любое обоснованное рассуждение о реалистичности применения биодизеля – 1 балл  
(здесь оценивается только способность делать вывод, обоснованный полученными при решении данными, даже если эти данные являются ошибочными)
6. Сравнение эффективностей – 1 балл

ИТОГО – 20 баллов