

11 класс

№ 1

Желтый оксид **D** восстанавливается до простого вещества **E**. Рассчитаем массовую долю элемента в оксиде **D**:

$$\omega(\text{Э}) = \frac{1.838}{2.318} = 0.793; \omega(\text{O}) = 1 - 0.793 = 0.207$$

Попробуем установить элемент, учитывая возможные его валентности:

Для одновалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16}{0.207} = 77.3$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 30.6$ г/моль, что соответствует фосфору, однако очевидно он не подходит по условию задачи.

Для двухвалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16}{0.207} = 77.3$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 61.3$ г/моль, такого элемента нет.

Для трёхвалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16 \cdot 3}{0.207} = 231.9$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 91.9$ г/моль, такого элемента нет

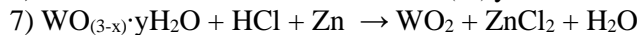
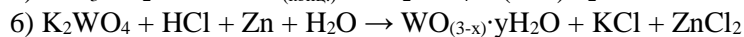
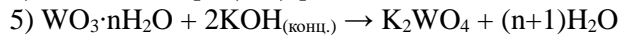
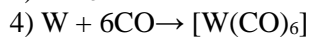
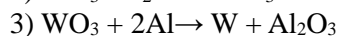
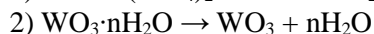
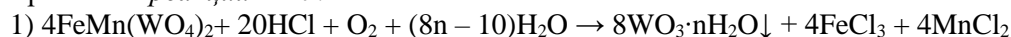
Для четырёхвалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16 \cdot 2}{0.207} = 154.6$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 122.6$ г/моль, такого элемента нет

Для пятивалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16 \cdot 5}{0.207} = 306.5$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 153.2$ г/моль, такого элемента нет

Для шестивалентного элемента: $M(\text{D}) = \frac{16 \cdot 3}{0.207} = 231.9$ г/моль $\Rightarrow M(\text{Э}) = 183.9$ г/моль, что соответствует вольфраму. Значит **E** – вольфрам, а **D** – оксид вольфрама (VI). Вещество **X** состоит из трёх металлов, один из которых – вольфрам, значит **B** и **C** – соли двух других металлов (наиболее вероятно хлориды). Причём один из них образует нерастворимый фторид, а второй – нет. Очевидно, что металл, образующий растворимый в воде фторид и сульфид телесного цвета – марганец. Тот факт, что при обработке **X** в бескислородной среде образуется почти бесцветный раствор, а в среде кислорода – жёлтый раствор (очевидно окраска обусловлена солью **B**, так как соли марганца в растворе практически не окрашены) явно намекает на тот факт, что третий металл в составе **X** – железо. Таким образом **X** – вольфрамат железа-марганца $\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$. В этом легко убедиться если рассчитать массовые доли элементов в данном соединении (они совпадут с массовыми долями, указанными в условии задачи). Таким образом:

A	B	C	D	E	F	G	H	I
$\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	FeCl_3	MnCl_2	WO_3	W	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	K_2WO_4	$\text{WO}_{(3-x)} \cdot y\text{H}_2\text{O}$	WO_2

Уравнения реакций 1 – 7:



Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Состав X с обоснованием и расчётом – 2 балла | 2 балла |
| 2. Формулы A – I – по 0.5 балла | 4.5 балла |
| 3. Уравнения реакций по 0.5 балла | 3.5 балла |
- реакции 6 и 7 принимается в общем виде без необходимости уравнивания*

ИТОГО: 10 баллов

№ 2

Упоминания об аллотропных модификациях, а также характере взаимодействия простого вещества с галогенами, могут натолкнуть на мысль о фосфоре. Свойства, представленные *реакциями 3 – 4*, характерны для серы. Однако последующие свойства не соответствуют ни одному из этих элементов. Воспользуемся данными о составе галогенида и представим формулу бромида как XBr_n , где n – степень окисления неметалла, тогда:

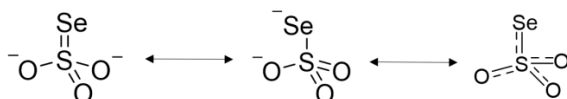
$$\omega(X) = \omega(Br) = \frac{80n}{M(X) + 80n} = 0.5$$

откуда $M(M) = 80n$

n	1	2	3
M(X)	80	160	240

Дальнейший перебор, очевидно, смысла не имеет. Единственным рациональным вариантом представляется селен, однако состав $SeBr$ невозможен. Учитывая расположение этого элемента в периодической системе и представления о валентности, истинной формулой низшего бромида будет димер Se_2Br_2 .

Нахождение серы и селена в одной группе дает возможность предположить и схожесть свойств, представленных *реакциями 3 – 4*. В *реакции 3* образуется селеносульфат натрия – аналог тиосульфата. Селеносульфат-анион имеет следующее строение:



Реакции 5 – 6 описывают последовательное окисление селена до кислородсодержащих кислот. Поскольку соединение **D** по условию задачи образуется в щелочном растворе, то оно представляет собой селенат некоторого металла M_nSeO_4 , где $n = 2$ для щелочного или $n = 1$ для щелочноземельного:

$$\omega(Se) = \frac{79}{nM(M) + 79 + 16 \cdot 4} = 0.5$$

откуда $M(M) = \frac{15}{n}$

n	1	2
M(M)	15	7.5

получаем, что единственный рациональный ответ соответствует литию, значит, для подщелачивания использовали гидроксид лития.

A	B	C	D
Se	Na_2SSeO_3	H_2SeO_3	Li_2SeO_4

Уравнения реакций:

- 1) $Se + 2Hal_2 \rightarrow SeHal_4$, где $Hal = Cl$ или Br
- 2) $SeHal_4 + 3Se \rightarrow 2Se_2Hal_2$, где $Hal = Cl$ или Br
- 3) $Se + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SSeO_3$
- 4) $Na_2SSeO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + Se + SO_2 + H_2O$
- 5) $3Se + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SeO_3 + 4NO$
- 6) $H_2SeO_3 + H_2O_2 + 2LiOH \rightarrow Li_2SeO_4 + 3H_2O$

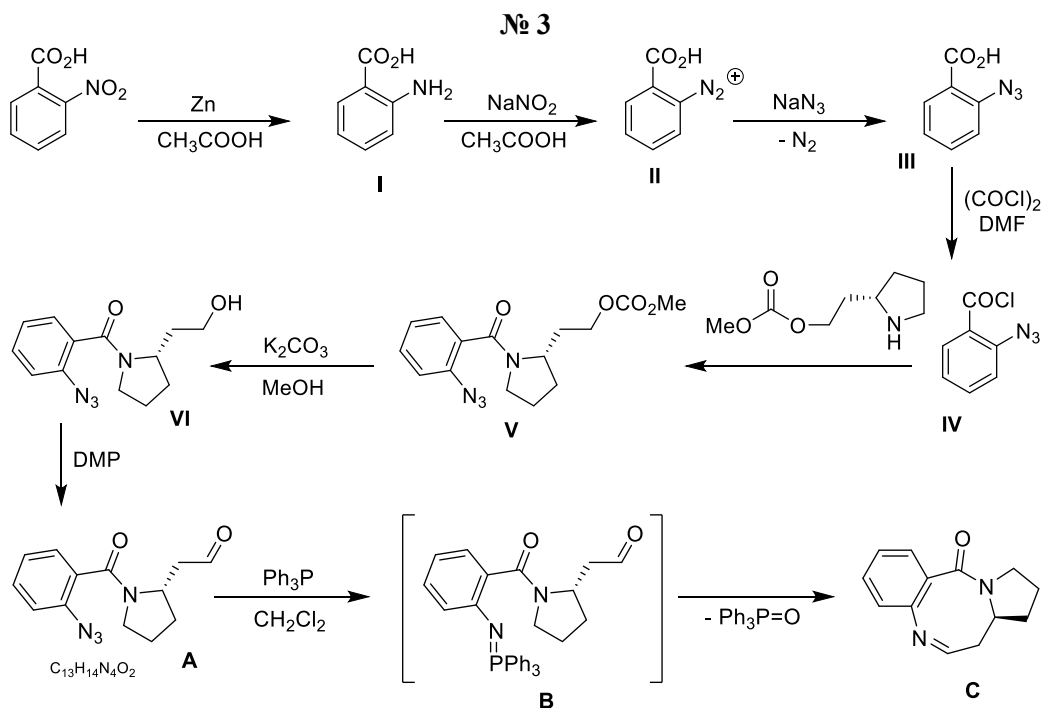
Рекомендации к оцениванию:

1. Элемент **X** (вещество **A**), вещества **B – D** по 1 баллу
2. Уравнения реакций 1 – 6 по 1 баллу

4 балла

6 баллов

ИТОГО: 10 баллов



Название класса веществ – имины.

Литература: O'Neill, A. et al. The synthesis of a novel benzodiazocine via an intramolecular Staudinger/aza-Wittig cyclization //Tetrahedron letters. – 1997. – Т. 38. – №. 20. – С. 3609-3610.

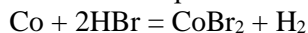
Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|----------|
| 1. Структурные формулы I – VI, A – C по 1 баллу
*без указания стереохимии по 0.5 балла | 9 баллов |
| 2. Название класса веществ – 1 балл | 1 балл |

ИТОГО: 10 баллов

№ 4

Определим металл. Перечень сильных минеральных кислот достаточно ограничен: в первую очередь это азотная, серная, селеновая, хлорная кислоты, а также галогеноводороды кроме HF. Анализ возможных вариантов показывает, что речь идет о бромиде металла, имеющего молярную массу 59 г/моль – бромиде никеля или кобальта. Вещество Г, по-видимому, амминокомплекс этого металла. Соотношение элементов указывает на состав $[M(NH_3)_6]Br_3$. В случае никеля такой комплекс образуется с большим трудом, а вот у кобальта он хорошо известен.



Активированный уголь выступает в роли катализатора – сорбента для кислорода воздуха. Атом кобальта находится в октаэдрическом окружении из молекул аммиака, бромид ионы во внешней сфере. При растворении бромида кобальта в воде в зависимости от концентрации цвет раствора будет от темно-красного до красновато-розового.

А	Б	В	Г
Co	HBr	CoBr ₂	$[Co(NH_3)_6]Br_3$

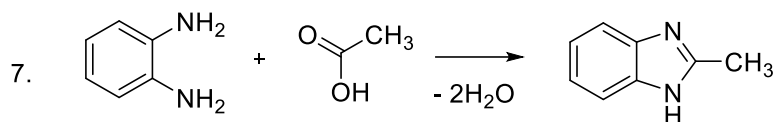
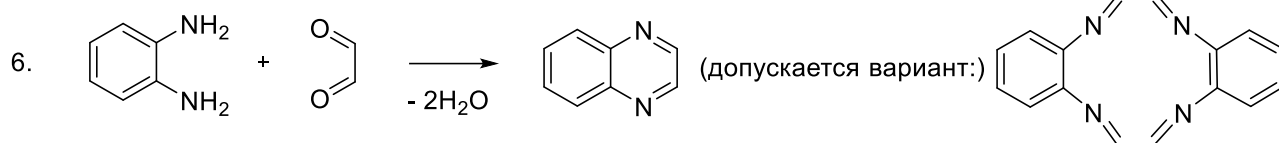
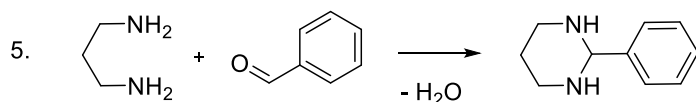
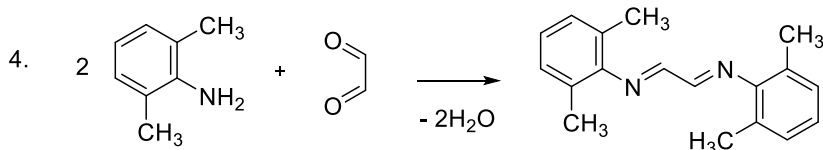
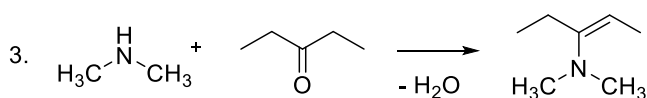
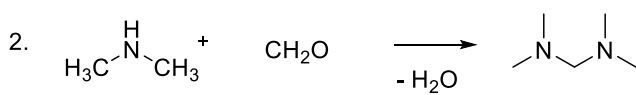
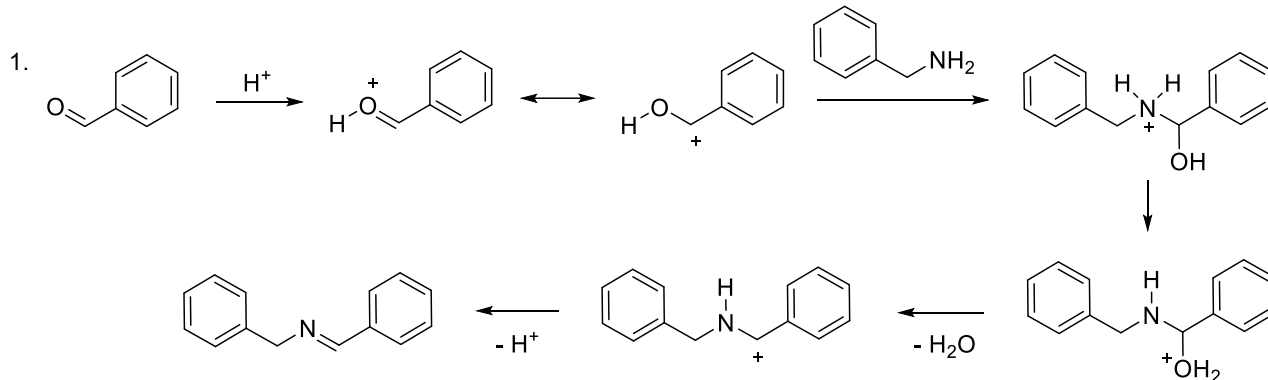
Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Формулы веществ А – Г по 1 баллу
Уравнения реакций по 1 баллу
если в качестве ответа приводится никель – оценивается в 50% баллов | 6 баллов |
| 2. Указание на роль активированного угля – 1 балл | 1 балл |
| 3. Строение Г – 1.5 балла | 1.5 балла |
| 4. Цвет раствора – 1.5 балла | 1.5 балла |

ИТОГО: 10 баллов

№ 5

Описанные реакции равновесные, поэтому для более полного их протекания необходимо удалять один из продуктов реакции – воду. Кислотный катализ нужен для активации карбонильной группы, что достигается в результате протонирования атома кислорода. Механизм реакции представлен на примере первой реакции. В первой реакции образуется имин, во второй – аминаль, в третьей – енамин, в четвертой – диимин (1,4-диазобута-1,3-диен), в пятой – циклический аминаль (производное гетероциклического соединения пиримидина), в шестой – гетероциклическое соединение хиноксалин, в седьмой – гетероциклическое соединение 2-метилбензимидазол.

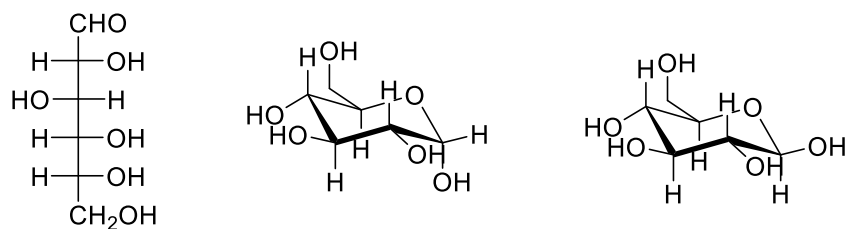


Рекомендации к оцениванию:

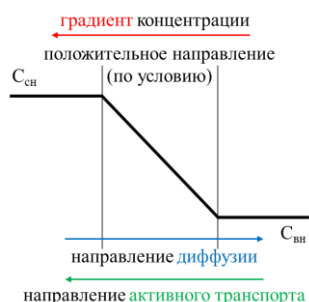
- | | | |
|----|--|-----------|
| 1. | Структурные формулы продуктов реакций 1-4 – по 1 баллу | 4 балла |
| 2. | Структурные формулы продуктов реакций 5-7 – по 1.5 балла | 4.5 балла |
| 3. | Удаление воды и катализ – по 0.75 балла | 1.5 балла |

ИТОГО: 10 баллов

1)



2) Рассчитаем изменение концентрации $\Delta C = C_{\text{сн}} - C_{\text{вн}} = 5 - 1 = 4$ ммоль/л. Поскольку изменение координаты происходит только вдоль толщины мембраны от 0 до значения $L(t)$, то изменение координаты в любой момент времени t можно рассчитать: $\Delta x = L(t) - 0 = L_0 + k_1 t^2 + k_2 t$. Тогда диффузионный поток будет равен $J_{\text{диф}} = -D \cdot \Delta C / \Delta x = -D \cdot \Delta C / (L_0 + k_1 t^2 + k_2 t)$.



Рассчитаем поток через унипорт как отношение скорости диффузии к площади всей мембраны (этот вывод можно сделать на основании размерностей потока, скорости и площади):

$$|J_U| = |U/S| = 3 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-6} = 0.15 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

Так как потоки разнонаправленные (диффузионный — против градиента концентрации, а активный транспорт — по градиенту), то общий (результатирующий) поток будет равен $J_{\text{рез}} = -J_{\text{диф}} + J_U$ с учётом направления. Подставляя значения, указанные в условии, получим:

$$J_{\text{рез}} = -5 \cdot 10^{-10} \cdot 4 / (8 \cdot 10^{-9} - 0.12 \cdot 10^{-9} \cdot 100 + 1.4 \cdot 10^{-9} \cdot 10) + 0.15 = -0.05 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

3) При увеличении коэффициента изменения толщины в 6 раз результирующий поток будет равен: $J'_{\text{рез}} = -D \cdot \Delta C / (6L_0 + k_1 t^2 + k_2 t) + U/S = -5 \cdot 10^{-10} \cdot 4 / (6 \cdot 8 \cdot 10^{-9} - 0.12 \cdot 10^{-9} \cdot 100 + 1.4 \cdot 10^{-9} \cdot 10) + 0.15 = 0.11$ моль \cdot м⁻² \cdot с⁻¹. Последнее означает, что поток **увеличится в ($J_{\text{рез}}/J'_{\text{рез}}$) 2.2 раза**. Знак показывает всего лишь направление потока, а сравнение осуществляется по абсолютной величине.

4) Рассчитаем максимум толщины — для этого найдём экстремум функции $L(t) = L_0 + k_1 t^2 + k_2 t$. Поскольку данное уравнение представляет собой параболу, то найдём первую производную по времени и, приравняв её к нулю, найдём время, когда толщина имеет максимум. Получим $dL(t)/dt = 2k_1 t + k_2 = 0$, тогда $t = -k_2/2k_1 = 1.4/(-0.12 \cdot 2) = 5.83$ с. Подставляя это значение, найдём максимальную толщину: $L(5.83) = 8 - 0.12 \cdot (5.83)^2 + 1.4 \cdot 5.83 = 12.08$ нм.

Результирующий поток в момент времени 5.83 с будет равен:

$$J_{\text{рез}}(5.83) = -D \cdot \Delta C / \Delta x + U/S = -5 \cdot 10^{-10} \cdot 4 / (12.08 \cdot 10^{-9}) + 0.15 = -0.016 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

Рекомендации к оцениванию:

- | | | |
|----|---|----------|
| 1. | Структурная формула глюкозы – 1 балл
С неправильным указанием стереохимии – 0,5 балла | 1 балл |
| 2. | Расчёт результирующего потока, включая явное или косвенное наличие:
расчёт потока диффузии (знак не важен) – 2 балла
расчёт потока через унипорт (знак не важен) – 1 балл
использования аддитивности потоков – 1 балл
расчет результирующего потока с правильным знаком – 1 балл | 5 баллов |
| 3. | Указание на увеличение потока – 1 балл
Определение во сколько раз изменится поток – 1 балл
без расчётов – 0 баллов | 2 балла |
| 4. | Определение времени – 1 балл
Расчёт результирующего потока в этот момент времени – 1 балл
Примечание: в качестве ответа принимаются так же потоки, посчитанные не на единицу площади, а на всю поверхность клетки, то есть потоки из решения, умноженные на $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$. | 2 балла |

ИТОГО: 10 баллов