**Задание 1.** (авторы В.А. Емельянов, Д.Е. Насохов).

1. По содержанию в воздухе «огненного», и «безжизненного» (по Кавендишу «испорченного») воздуха, в пропорциях 1/5 и 4/5 объема соответственно, можно сделать вывод о том, что «огненный» воздух – кислород (21 об. % в воздухе), «безжизненный» – азот (78 об. % в воздухе). Тогда «фиксируемым» воздухом, скорее всего, называли углекислый газ (0,03-0,04 об. % в воздухе). Название «магнезия» наводит на мысль о том, что это соединение магния, выделяющее  $\text{CO}_2$ , при нагревании, скорее всего карбонат магния. При ее нагревании потеря массы составляет  $44/84,3 = 0,53 = 25/48$ , что совпадает с данными Блэка.

2. Современные названия: мягкая магнезия – карбонат магния, горькая соль – сульфат магния (точнее, его гептагидрат), поташ – карбонат калия, кислота купороса – серная кислота, кислота селитры – азотная кислота, кислота обыкновенной соли – соляная кислота.

3. Уравнения реакций: [1]  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCO}_3\downarrow$ ; [2]  $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ ;

[3]  $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$ ; [4]  $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; [5]  $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$  (78,8 % Sn);

[6]  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$  (72,4 % Fe).

4. В настоящее время в промышленности азот и кислород получают перегонкой жидкого воздуха.

5. Уравнения реакций:

[7]  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ ; [8]  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ; [9]  $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; [10]  $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ .

6. Рамзай и Рэлей в 1894 г. сообщили об открытии аргона, объемная доля которого в воздухе, по данным Рамзая, составляет немногим менее  $0,1/10 = 0,01$  или 1 %. Данные Рэля, представленные в задаче, более точны, проведем вычисления по ним, как требуется в условии задачи.

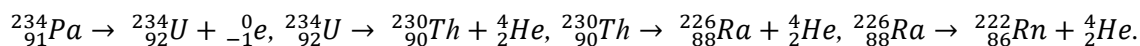
а) Известно, что средняя молярная масса воздуха составляет 29 г/моль, тогда в 1 моле воздуха содержится  $0,01288 \cdot 29 = 0,37352$  г аргона. При молярной массе аргона 39,95 г/моль, его количество в 1 моле воздуха составит  $0,37352/39,95 = 9,350 \cdot 10^{-3}$  моля. Таким образом, мольная (она же и объемная) доля аргона в воздухе составляет 0,00935 или 0,935 %.

б) Вычислим температуру, при которой Рэлей измерял объем воздуха. Количество аргона в 1 м<sup>3</sup> воздуха составляет  $15,28/39,95 = 0,3825$  моля, а количество молей воздуха в 1 м<sup>3</sup> при этой температуре найдем из мольной доли аргона  $0,3825/0,00935 = 40,91$  моль. Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует:

$$T = pV/\nu R = 1 \cdot 1000 / (40,91 \cdot 0,082) = 298,1 \text{ К или } 298,1 - 273,15 = 24,95, \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

7. Элемент, который впервые был обнаружен на Солнце, а уже потом – в минерале клевете (как один из продуктов ядерного распада урана), это гелий. Его Рамзай и обнаружил на Земле в 1895 г. Следующие 3 газа, входящих в состав воздуха, об открытии которых Рамзай сообщил в 1898 г., это неон, криптон и ксенон. Перевод латинских названий благородных газов на русский язык соотносится с названиями элементов следующим образом: затаившийся – криптон, инертный – аргон, чужой – ксенон, лучистый – радон, солнечный – гелий, новый – неон.

8. Единственный благородный газ, не имеющий стабильных изотопов, это радон (элемент X). Число протонов в составе его ядер определяется порядковым номером в ПС и равно 86, массовое число его наиболее устойчивого изотопа приведено в ПС и составляет 222, откуда число нейтронов в составе этого ядра равно  $222 - 86 = 136$ . Уравнения ядерных реакций (последовательно):  ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$ ,  ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow {}_{91}^{234}\text{Pa} + {}_{-1}^0\text{e}$ ,



Суммарно: [11]  ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{86}^{222}\text{Rn} + 4{}_2^4\text{He} + 2{}_{-1}^0\text{e}$ .

9. Время 11,4 суток - это  $11,4/3,8 = 3$  периода полураспада. За время полураспада остается  $1/2$  от исходного количества атомов, за 2 периода полураспада –  $1/2 \cdot 1/2$ , за 3 –  $1/2^3$ , т.е. 1/8 часть. Отсюда следует, что после хранения в течение 11,4 суток останется:  $m = 12/8 = 1,5$  г радона.

10. Компонент атмосферного воздуха, содержание которого довольно велико (3,1 % - это очень большая

величина, такой компонент невозможно не заметить), но очень сильно зависит от многих внешних факторов, это вода. Именно по той причине, что ее содержание в воздухе колеблется в больших пределах, в справочниках и учебниках приводят состав сухого воздуха.

Второй вопрос (какой воздух тяжелее – сухой или мокрый) имеет давнюю историю. Несмотря на очевидный верный ответ, на него очень часто отвечают неправильно, ассоциируя воздух с обычными вещами, которые увеличивают свой вес при намокании. На самом деле водяной пар (газообразная вода) имеет молярную массу 18 г/моль, а средняя молярная масса воздуха 29 г/моль. Поэтому воздух с высоким содержанием водяных паров будет легче, чем более сухой воздух.

11. Уравнения реакций: [12]  $\text{PtF}_6 + \text{O}_2 = [\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$  - гексафтороплатинат(V) диоксигенила;

[13]  $\text{PtF}_6 + \text{Xe} = [\text{XeF}]^+[\text{PtF}_5]^-$  - А0 - пентафтороплатинат(IV) фтороксенона или фтороксенила (данное соединение имеет полимерную структуру, поэтому корректнее было бы записать  $[\text{XeF}]_m^+[\text{PtF}_5]_m^-$ , такая запись позволяет предположить сохранение координационного числа 6 у платины);

[14]  $2[\text{XeF}]^+[\text{PtF}_5]^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Xe}\uparrow + 2\text{PtO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 12\text{HF}_{\text{водн.}}$

12. Уравнения реакций: [15]  $\text{Xe} + \text{F}_2 = \text{XeF}_2$ ; [16]  $\text{XeF}_2 + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_6$ ; [17]  $\text{XeF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{XeO}_2\text{F}_2$ ;

[18]  $2\text{XeO}_2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{XeO}_3 + \text{SiF}_4$ ; [19]  $\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{O}_3 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{XeO}_6$ ;

[20]  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{XeO}_4 + 4\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; [21]  $\text{XeO}_4 + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[22]  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 = \text{Xe} + 2\text{BaO} + 2\text{O}_2$ ; [23]  $\text{XeF}_2 + \text{BF}_3 = [\text{XeF}][\text{BF}_4]$ ;

[24]  $\text{XeF}_2 + \text{HOSO}_2\text{F} = \text{Xe}(\text{F})\text{OSO}_2\text{F} + \text{HF}$ ; [25]  $\text{XeF}_6 + 2\text{NaF} = \text{Na}_2\text{XeF}_8$ .

### Система оценивания:

1.	Названия воздушов по 0,5 б., их содержание по 0,5 б.	$(0,5*2)*3 = 3 \text{ б.}$
2.	Названия веществ по 0,5 б.	$0,5*6 = 3 \text{ б.}$
3.	Уравнения реакций [1] – [6] по 1 б.	$1*6 = 6 \text{ б.}$
4.	Перегонка жидкого воздуха 1 б.	1 б.
5.	Уравнения реакций [7] – [10] по 1 б.,	$1*4 = 4 \text{ б.}$
6.	Аргон 1 б., расчеты а-б по 2 б.	$1+2*2 = 5 \text{ б.}$
7.	Гелий 0,5 б., неон, криптон и ксенон 0,5 б. за все 3, верное соотношение по 0,5 б.	$0,5*2+0,5*6 = 4 \text{ б.}$
8.	Радон и состав ядра по 1 б., суммарное уравнение ядерных реакций [11] 1 б.	$1+1+1 = 3 \text{ б.}$
9.	Расчет массы 2 б.	2 б.
10.	Вода 1 б., верный ответ 0,5 б., обоснование 0,5 б.	$1+0,5*2 = 2 \text{ б.}$
11.	Уравнения реакций [12] – [14] по 1 б., названия двух соединений по 0,5 б.	$1*3+0,5*2 = 4 \text{ б.}$
10.	Уравнения реакций [15] – [25] по 1 б.	$1*11 = 11 \text{ б.}$
	<b>Всего:</b>	<b>48 баллов</b>

### Задание 2. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов).

1. Бронза – сплав меди с оловом; значит, дефицитным компонентом было **олово**. Примечательно, что до сих пор точно не известен его источник; скорее всего, торговля оловом велась с народами Британских островов. Древние цивилизации сейчас часто воспринимаются, как примитивные, но, как минимум, возможность поддержки торговых связей между Критом, Египтом и Британскими островами даже в то время показывает, что они были достаточно продвинутыми.

2. Знание истории в совокупности с описанием метода выделения металла **X**, названием его минералов и использовании его сплавов с углеродом наводит на вывод о том, что **X – железо**. Оксиды **A – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и **B – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, что можно подтвердить также расчётом по массовой доле металла, зная, что искомые вещества – оксиды. Уравнение реакции [1]:  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$ .

Найдем массовые доли оксидов в руде. Положим, что есть 100,0 г руды, тогда 91,00 г приходится на оксиды железа. Масса железа в этих оксидах может быть выражена через массы компонентов смеси:  $m_A\omega_A + m_B\omega_B = 64,08$ ; при этом имеем в виду  $m_A + m_B = 91$  и  $\omega_A = 0,7$ ,  $\omega_B = 0,7241$ . Решением этого уравнения является пара  $m_A = 75,23$  и  $m_B = 15,77$ . Тогда массовые доли оксидов в руде: **A – 75,23%** и **B – 15,77%**.

3. Сплавы железа с высоким массовым содержанием углерода называют **чугуном**, а с низким (менее 2,14%) – **сталью**.

Как говорилось ранее, на Земле железо встречается в виде различных минералов, как правило, сульфидных или оксидных, в самородном виде не встречается из-за склонности к окислению в атмосфере Земли. Тогда логично ожидать возможность наличия самородного железа на небесных телах без атмосферы или с инертной атмосферой – ближайшим таким местом является **Луна**. Также засчитывается указание на наличие

неокисленного железа в земном ядре; хотя оно несомненно ближе, чем Луна, доступность железа в земном ядре крайне сомнительна.

4. Так как антрацит – это тип угля, то в его составе точно есть C. По наличию азота после поглощения всех остальных компонентов газовой смеси устанавливается наличие N в антраците. Наконец, по наличию параметра влажности у антрацита устанавливается наличие H и O. В антраците углерод образует графит и другие полиароматические соединения. Водород и кислород содержатся в составе воды, а также на поверхности графита в виде –СН, –СОН, –С=О и –СООН-групп. Азот же содержится в виде гетероциклических соединений (пиридины, пирролы, хинолины и т.д.).

Уравнения реакций: [2]  $n\text{P}_4\text{O}_{10} + 2n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HPO}_3)_{4n}$ ; [3]  $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Медь играет две роли: поглотителя кислорода и восстановления азота из оксидов.

5. Сначала антрацит нагревают в токе азота, при этом не происходит горения, но при этой температуре теряется масса; она соответствует массе адсорбированной воды (масса угля с адсорбированной влагой называется рабочей массой, масса угля без адсорбированной влаги – сухая масса, масса угля без адсорбированной влаги и золы – горючая масса, а если убрать ещё массу серы то получим органическую массу). Тогда влажность антрацита равна  $(m_{\text{антр}} - m_{\text{сух}})/m_{\text{антр}} = (15,00 - 14,46)/15,00 = 0,036$  или **3,6%**. Найдём теперь массы элементов, входящих в сухой антрацит. Легче всего найти массу азота:  $m_N = m_{N_2} = M_r \cdot n_{N_2} = M_r \cdot (V_{N_2}/V_M) = 28 \cdot (0,05784/22,4) = \mathbf{0,07230}$  г. Затем находятся массы углерода:  $m_C = M_r(C) \cdot n_C = M_r(C) \cdot n_{\text{CaCO}_3} = M_r(C) \cdot (m_{\text{CaCO}_3}/M_r(\text{CaCO}_3)) = 12 \cdot (106,3/100) = \mathbf{12,76}$  г – и водорода:  $m_H = M_r(H) \cdot n_H = M_r(H) \cdot 2n_{\text{H}_2\text{O}} = M_r(H) \cdot (m_{\text{H}_2\text{O}}/M_r(\text{H}_2\text{O})) = 1 \cdot 2(2,954/18) = \mathbf{0,3282}$  г. Суммарная масса этих элементов и золы равна  $m_{\text{сум}} = m_C + m_H + m_N + m_{\text{золы}} = 14,12$  г  $\neq m_{\text{сух}}$ . Наличие разницы в массе может соответствовать неучтённому элементу, содержащемуся в горючей массе и попавшему в продукты горения. Наиболее очевидный такой элемент – это кислород. Массовые доли C, H и N находим по формуле  $\omega_{\text{эл}} = m_{\text{эл}}/m_{\text{сух}}$ , долю O – путём вычитания известных долей (C, H, N и золы) из 100%. Получаем такое массовое содержание элементов: C – **88,24%**, H – **2,270%**, N – **0,5000%**, O – **2,350%**.

Если считать кислород в сухой массе с учётом кислорода, содержащегося в соединениях золы (в первую очередь оксидов кремния, в меньшей степени алюминия, и в еще меньшей – остальных элементов) то с хорошей точностью можно считать, что половина массы золы – это тоже кислород. Тогда кислорода в антраците было еще  $0,5 \cdot 0,9601 = 0,48$  г, что составит еще  $0,48/(15 - 0,9601) = 0,0342$  или 3,42 %. Таким образом, оценка общего содержания кислорода в сухой массе -  $2,35 + 3,42 = \mathbf{5,77}$  %.

Если посчитать, что приходится на все остальные элементы, то выходит  $100 - 5,77 - 0,5 - 2,27 - 88,24 = 3,22$  % или  $0,0322 \cdot (15 - 0,9601) = 0,452$  г. От массы золы это составит  $0,452/0,9601 = 0,471$  или 47,1 %. Это практически совпадает с нашим допущением о том, что половина массы золы – это кислород, а половина – остальные элементы.

И, наконец, можно попытаться оценить содержание в сухой массе еще и такого элемента, как кремний. Его массовая доля в земной коре, по разным источникам, составляет 27,6-29,5 % , т.е. больше четверти массы (четверть – это число, которое можно помнить, точнее – уже сомнительно). Приняв, что в золе его содержание приблизительно такое же (а скорее, даже больше), оценим его массу:  $0,9601 \cdot 0,25 = 0,2400$  г, что составит  $0,24/(15 - 0,9601) = 0,0171$  или 1,7 %. Если взять для оценки массовую долю кремния 0,3, то получится 2,05 %. В любом случае выходит, что кремния в этом образце антрацита больше, чем азота, и кремний, как один из 4 основных элементов антрацита тоже будет зачтен как правильный ответ.

Упрощённая схема реакции горения антрацита:  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_d\text{O}_e + (a+b/4-e/2)\text{O}_2 \rightarrow a\text{CO}_2 + (b/2)\text{H}_2\text{O} + (d/2)\text{N}_2$ . По следствию из закона Гесса  $\Delta Q_{\text{сгор.}} = aQ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + \frac{b}{2}Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})$ .

Для водородсодержащего топлива существуют две удельных теплоты сгорания: высшая, составляющая количество выделившегося тепла при условии образования жидкой воды, и низшая, отличающаяся от высшей на теплоту испарения воды.

Для нахождения теплоты сгорания исходного антрацита используем количества образовавшихся  $\text{CO}_2$  (равно таковому  $\text{CaCO}_3$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные ранее. Для высшей теплоты расчет будет заметно проще:

$Q_{\text{сгор. высш.}} = n_{\text{CO}_2} Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 1,063 \cdot 393,5 + 0,1641 \cdot 285,8 = \mathbf{465,19}$  кДж. Удельная высшая теплота сгорания составит:  $Q_{\text{уд. высш.}} = \frac{Q_{\text{сгор. высш.}}}{m_{\text{антр}}} = \frac{0,46519 \text{ МДж}}{0,015 \text{ кг}} = \mathbf{31,01}$  МДж/кг.

Для расчета низшей теплоты надо учесть затраты тепла на испарение воды, образовавшейся при сгорании сухого антрацита, а также на испарение влаги, изначально содержащейся в образце антрацита.

$Q_{\text{сгор. сух. низш.}} = n_{\text{CO}_2} Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = n_{\text{CO}_2} Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} [Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O})] = 1,063 \cdot 393,5 + 0,1641 \cdot (285,8 - 44,00) = \mathbf{458,0}$  кДж.  $Q_{\text{исп. влаги}} = n_{\text{влаги}} Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = (m_{\text{влаги}}/M_r(\text{H}_2\text{O})) \cdot Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{1,32}$  кДж. В итоге  $Q_{\text{сгор. низш.}} = Q_{\text{сгор. сух.}} - Q_{\text{исп. влаги}} = \mathbf{456,7}$  кДж тепла выделится при сжигании 15,00 г

антрацита при условии образования воды в виде газа. Для нахождения низшей удельной теплоты сгорания разделим теплоту на массу:  $Q_{уд. низш.} = \frac{Q_{сгор. низш.}}{m_{антр}} = \frac{0,4567 \text{ МДж}}{0,015 \text{ кг}} = 30,45 \text{ МДж/кг.}$

Наконец, если не подумать о необходимости затрат тепла на испарение исходной влаги, получится промежуточное значение  $Q_{сгор. промеж.} = 458,0 \text{ кДж}$  и  $Q_{уд. промеж.} = \frac{Q_{сгор. промеж.}}{m_{антр}} = \frac{0,45 \text{ МДж}}{0,015 \text{ кг}} = 30,53 \text{ МДж/кг.}$

Все три значения хорошо сходятся с реальными значениями удельной теплоты сгорания антрацита, несмотря на применённые оценки и приближения. Понятно, что низшая теплота сгорания более всего соответствует реальности, однако в справочниках чаще приводят значения высшей теплоты сгорания. Тогда логичнее всего будет зачесть любое из трех приведенных вычислений как правильное.

6. При высоких температурах ( $> 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) соединения в мазутной фракции начинают в значительной степени подвергаться крекингу. При необходимости разделять мазут проводят вакуумную перегонку при меньшей температуре.

7. Для ответа на вопрос о фракциях необходимо качественно определить, как соотносятся температуры кипения приведённых веществ. Рассмотрим сначала отдельно алканы: известно, что температуры их кипения растут с длиной углеродной цепи. Для *n*-пентана  $T_{кип}$  меньше таковой у *n*-гексана, значит они оба, согласно условию, принадлежат к бензиновой фракции. Циклопентан имеет близкую к *n*-пентану температуру кипения, так как оба являются  $C_5$ -углеводородами, значит, он в одной фракции с ним. Додекан относится к керосиновой фракции. Далее, *n*-гексадекан (цетан) является эталоном для дизельного топлива (по аналогии с изооктаном для бензина и *октановым* числом для дизеля вводят т.н. *цетановое число*), значит, цетан, в т.ч. как более тяжёлый углеводород, чем додекан, отгоняется с дизельной фракцией. Бензол и *n*-гексан являются  $C_6$ -углеводородами, следовательно, их  $T_{кип}$  отличается незначительно – бензол также отгоняется с бензиновой фракцией. Наконец, бензпирен является крайне высококипящим соединением ( $T_{кип} 495 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что устанавливается из наличия большого числа конденсированных бензольных колец – он остаётся в мазуте.

Вещества	бензол	бензпирен	<i>n</i> -гексан	додекан	<i>n</i> -пентан	цетан	циклопентан
Фракция	бензин	мазут	бензин	керосин	бензин	дизель	бензин

Из бензиновой фракции также выделяют петролейную ( $T_{кип} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

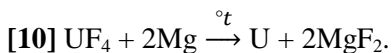
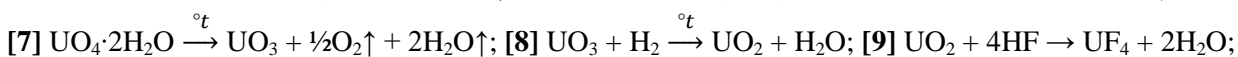
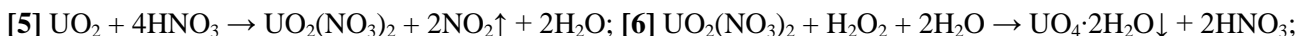
8. Сера содержится в нефти в виде сероводорода, меркаптанов и ароматических серосодержащих веществ (например, тиофена). Эти соединения являются каталитическими ядами (деактивируют катализатор), а продукты их сгорания агрессивны по отношению к материалам двигателей, что приводит к коррозии. Из-за этого и требуется проводить обессеривание.

9. Разбавление нефти требуется для обеспечения умеренной скорости сгорания образца без копоти, поскольку даже лёгкая нефть содержит в своем составе коптящие при сжигании высококипящие компоненты. Такую смесь для сжигания используют во избежание образования оксидов азота при сжигании образца.

10. При сжигании разбавленного образца нефти образуются  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , и  $SO_2$ . При пропускании такой смеси в раствор перекиси водорода протекает реакция окисления сернистого газа:  $[4] SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$ . При этом остальные продукты сгорания не влияют на определение серы, так как перед титрованием раствор кипятят для избавления от  $CO_2$ . Концентрацию гидроксида натрия определяют по результатам стандартизации с соляной кислотой:  $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ ,  $C(NaOH) = \frac{25,00 \cdot 0,1000}{40,06} = 0,06241 \text{ М.}$  Далее серную кислоту определяют с помощью стандартизованного раствора гидроксида натрия:  $2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ .  $n(H_2SO_4) = \frac{0,03511 \cdot 0,06241}{2} = 0,001096 \text{ моль.}$  Поскольку  $n(H_2SO_4) = n(S \text{ в аликвоте})$ , то можно найти массовое содержание серы в нефти с учётом разбавления:  $\omega(S) = \frac{0,001096 \cdot 32}{10,00 \cdot 0,836} = 0,42\%.$

11. Исходя из описания **Y**, его радиоактивности, а также массовости его применения можно сделать вывод, что речь идёт про уран, **Y** – уран **U**. Рассмотрение схемы его выделения приводит нас к стадии  $F \rightarrow C$ , в ходе которой теряется 5,59% массы; так как известно, что **C** – оксид **Y** ( $UO_x$ ), то и бинарное **F** также является одним из его оксидов ( $UO_{x+n}$ ). Тогда можно установить формулы оксидов:  $\frac{16n}{238+16(x+n)} = 0,0559$ . При  $n = 1$  получим  $x = 2$ , при больших значениях  $n$  формулы оксидов будут нереальными. Тогда **C** –  $UO_2$  и **F** –  $UO_3$ . В результате растворения **C** в азотной кислоте получается **D**, судя по всему, некий нитрат, состав которого вычисляется по массовому содержанию в нём азота:  $\frac{14n}{M_r(D)} = 0,0711 \rightarrow M_r(D) = 196,9n \text{ г/моль.}$  При  $n = 1$  в полученную массу не укладывается масса одного атома урана, при  $n = 2$  за вычетом массы двух нитрат-ионов остаётся 269,8 г/моль. При отнятии массы одного атома урана останется 31,8 г/моль, что соответствует массе двух атомов кислорода. В таком случае **D** –  $UO_2(NO_3)_2$ , образование ураном оксоли в водном растворе объясняется высокой склонностью гипотетического иона  $U^{6+}$  к гидролизу. Наконец, формула **E** вычисляется по данным о потере массы в реакции  $E \rightarrow UO_3$ :  $\frac{M_r(E) - M_r(UO_3)}{M_r(E)} = 0,1538 \rightarrow M_r(E) = 338 \text{ г/моль.}$  «Добавленные» к  $UO_3$  52 г/моль могут соответствовать воде и кислороду:  $18a+16b = 52 \rightarrow a = 2, b = 1, E - UO_4 \cdot 2H_2O$  (или  $U(O_2)_2O_2 \cdot 2H_2O$ ).

Формула **G** устанавливается из химических соображений, **G** – **UF<sub>4</sub>**.



**12.** Поскольку атомная масса урана, приведенная в ПС, составляет 238,03 а.е.м., понятно, что это число ближе всего к массовому числу основного изотопа. Тогда основной изотоп это <sup>238</sup>U, а побочный, содержание которого необходимо повысить, это <sup>235</sup>U.

При раскручивании центрифуги, содержащиеся в ней изотопологи соединений урана, разделяются: из-за центробежной силы молекулы, содержащие более тяжёлый изотоп, концентрируются у стенок, а более лёгкие молекулы концентрируются ближе к центру установки. Это и приводит к обогащению газа в центре центрифуги ядрами <sup>235</sup>U и, наоборот, обеднению этими ядрами газа у стенок. Этот обеднённый остаток и называется отвалом.

Продукт окисления UF<sub>4</sub> фтором **H** – **UF<sub>6</sub>**. Уравнение реакции: [11]  $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$ .

Рассчитаем <sup>235</sup>U и <sup>238</sup>U, содержащегося в 1 т **H**: она образована изотопологами <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> (331 г/моль) и <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> (334 г/моль). Тогда имеем систему уравнений  $331n_{235} + 334n_{238} = 1 \cdot 10^6$  и  $\frac{n_{235}}{n_{235} + n_{238}} = 0,00720$ . Её решением

является пара  $n_{235} = 21,6$  моль и  $n_{238} = 2972,7$  моль. Из этого количества мы должны получить две порции:

обогащённую и обеднённую. Тогда  $\frac{n_{235}^r}{n_{235}^r + n_{238}^r} = 0,036$ ,  $\frac{n_{235}^p}{n_{235}^p + n_{238}^p} = 0,002$ ; при этом  $n_{235}^r + n_{235}^p = 21,6$  и  $n_{238}^r + n_{238}^p = 2972,7$ . Благодаря низкой доле <sup>235</sup>U в отвале можем упростить второе уравнение до соотношения

$500n_{235}^p = n_{238}^p$ , из первого следует  $26,78n_{235}^r = n_{238}^r$ . Тогда всё сводится к системе из двух уравнений:

$n_{235}^r + n_{235}^p = 21,6$  и  $26,78n_{235}^r + 500n_{235}^p = 2972,7$ . Из этого находим  $n_{235}^r = 16,54$  моль, откуда  $n_{238}^r = 443$  моль. Топливо представлено в виде оксида UO<sub>2</sub>, тогда вычислим его массу через массы отдельных изотопологов <sup>235</sup>UO<sub>2</sub> (267 г/моль) и <sup>238</sup>UO<sub>2</sub> (270 г/моль):  $m_c = 267n_{235}^r + 270n_{238}^r = 124,0 \cdot 10^3$  г = **124 кг**.

### Система оценивания:

1.	Указание на олово – 1 б.	1 б.
2.	Формулы <b>A</b> , <b>B</b> и <b>X</b> , уравнение реакции <b>I</b> , составление выражения для массовой доли <b>X</b> и доля каждого оксида по 1 б.	1*3+1+1*3 = 7 б.
3.	Названия двух типов сплавов по 1 б., ближайший природный источник 0,5 б.	1*2+0,5 = 2,5 б.
4.	4 элемента и формы их содержания по 0,5 б., уравнения реакций 2, 3 по 1 б., две цели использования меди по 0,5 б.	(0,5+0,5)*4+1*2+0,5*2 = 7 б.
5.	Расчёт влажности антрацита, массовых долей <b>C</b> , <b>H</b> , <b>N</b> по 1 б. Для кислорода: учет его количества в газовой смеси и в золе по 1 б. Расчёт удельной теплоты сгорания 2 б.	1+1*3+2+2 = 8 б.
6.	Верное объяснение 1 б.	1 б.
7.	Отнесение каждого вещества к верной фракции по 0,5 б.	0,5*7 = 3,5 б.
8.	Два примера соединений <b>S</b> в нефти, две причины для обессеривания – по 0,5 б.	0,5*2+0,5*2 = 2 б.
9.	Объяснение цели разбавления и причины использования искусственной атмосферы – по 0,5 б.	2*0,5 = 1 б.
10.	Уравнение реакции <b>4</b> – 1 б., концентрация гидроксида натрия – 1 б., число моль серной кислоты – 1 б., массовое содержание серы в образце нефти – 2 б. (1 балл если не учтено разбавление)	1+1+1+2 = 5 б.
11.	Символ элемента <b>Y</b> , формулы <b>C–G</b> , уравнения реакций <b>5–10</b> по 1 б.	1+1*5+1*6 = 12 б.
12.	Формула <b>H</b> и уравнение реакции <b>II</b> по 1 б., расчёт массы обогащённого <b>C</b> – 5 б.	1+1+5 = 7 б.
	<b>Всего:</b>	<b>57 баллов</b>

### Задание 3. (автор Н.В. Рубан).

1. Рассчитаем молярную массу лактозы: Q (1 моль) = 1345 ккал или 1345\*4,2 = 5649 кДж.

$M = \Delta H$  (1 моль)/  $\Delta H$  (1 г) = 342 г/моль.

Брутто-формула лактозы: C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>, поскольку лактоза является углеводом => 12\*x + 18\*y = 342.

Составим второе уравнение: 6,02\*10<sup>23</sup>\*(x + 3\*y) = 2,71\*10<sup>25</sup> => x + 3\*y = 45.

Решением системы уравнений являются x = 12, y = 11. Брутто-формула лактозы – C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>.

2. Название лактоза происходит от латинского корня *lac* – «молоко» и суффикса *-ose*, используемого для сахаров.

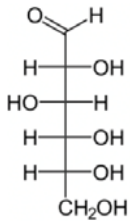
3. Катализатор - химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не расходующееся в процессе реакции. Описанный выше процесс гидролиза лактозы происходит под действием фермента, следовательно, процесс можно отнести к ферментативному катализу

4. Суммарное уравнение реакции гидролиза лактозы:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ .

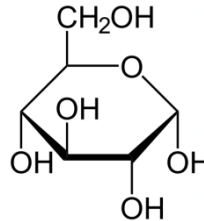
Продуктом гидролиза лактозы, входящим также в состав сахарозы и мальтозы является глюкоза.

Структурные формулы D-глюкозы:

Линейная формула:



Пиранозная формула



5. Кинетические уравнения:  $V_1 = k_1[\text{Lac}][\Phi]$  (1);  $V_{-1} = k_{-1}[\text{Lac}\Phi]$  (-1);  $V_2 = k_2[\text{Lac}\Phi]$  (2).

6. Уравнение материального баланса для выражения текущей концентрации лактазы:  $[\Phi] = [\Phi]_0 - [\text{Lac}\Phi]$ .

$$7. \frac{\Delta[\text{Lac}\Phi]}{\Delta t} = k_1[\text{Lac}][\Phi] - k_{-1}[\text{Lac}\Phi] - k_2[\text{Lac}\Phi].$$

$$8. \frac{\Delta[\text{Lac}\Phi]}{\Delta t} = k_1[\text{Lac}][\Phi] - k_{-1}[\text{Lac}\Phi] - k_2[\text{Lac}\Phi] = 0. [\Phi] = [\Phi]_0 - [\text{Lac}\Phi].$$

$$[\text{Lac}\Phi] = k_1[\text{Lac}][\Phi]/(k_{-1} + k_2) = k_1[\text{Lac}]([\Phi]_0 - [\text{Lac}\Phi])/(k_{-1} + k_2) \Rightarrow$$

$$(k_{-1} + k_2)[\text{Lac}\Phi] + k_1[\text{Lac}][\text{Lac}\Phi] = k_1[\text{Lac}][\Phi]_0 \Rightarrow$$

$$[\text{Lac}\Phi](k_{-1} + k_2 + k_1[\text{Lac}]) = k_1[\text{Lac}][\Phi]_0 \Rightarrow [\text{Lac}\Phi] = k_1[\text{Lac}][\Phi]_0/(k_{-1} + k_2 + k_1[\text{Lac}]).$$

$$9. V_2 = k_2[\text{Lac}\Phi] = k_1k_2[\Phi]_0[\text{Lac}]/(k_1[\text{Lac}] + k_2 + k_{-1}).$$

10. Разделим числитель и знаменатель  $V_2$  на  $k_1$ :  $V_2 = k_2[\Phi]_0[\text{Lac}]/([\text{Lac}] + (k_2 + k_{-1})/k_1)$ , заметим, что последний множитель в знаменателе равен  $K_M \Rightarrow V_2 = k_2[\Phi]_0[\text{Lac}]/([\text{Lac}] + K_M)$ .  $K_M$  – константа Михаэлиса.

$$11. [\text{Lac}]_0 = 200 \cdot 1,03 \cdot 0,02 / (342 \cdot 0,2) = 0,0602 \text{ М.}$$

$$V_{2(\text{нач})} = k_2[\Phi]_0[\text{Lac}]_0 / ([\text{Lac}]_0 + K_M) = 1,0097 \cdot 4 \cdot 10^{-9} \cdot 0,0602 / (0,0602 + 0,0024) = 3,88 \cdot 10^{-9} \text{ М/с.}$$

12.  $[\Phi]_0$  (лактазар) =  $n(\Phi)/V_{\text{среды}} = m(\Phi)/(M(\Phi) \cdot V_{\text{среды}}) = 0,0585 / (320000 \cdot 0,2) = 9,14 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$  Для большей точности следует учесть исходную концентрацию лактазы в молоке  $[\Phi]_0$  =  $4 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$   $[\Phi]_0$  (сумм.) =  $[\Phi]_0$  (лактазар) +  $[\Phi]_0$  (в молоке) =  $9,14 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 10^{-9} = 9,18 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$

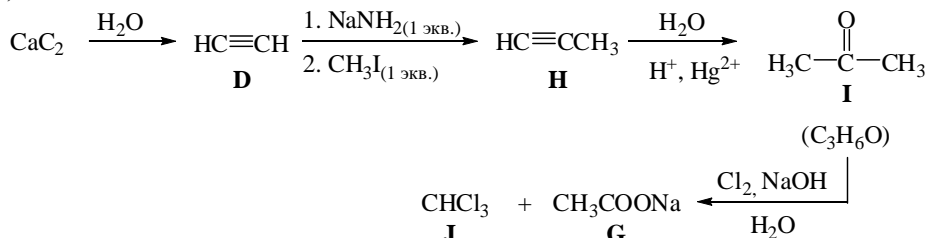
$$V_{2(\text{нач. с лактазаром})} = k_2[\Phi]_0(\text{сумм})[\text{Lac}]_0 / ([\text{Lac}]_0 + K_M) = 1,0097 \cdot 9,18 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0602 / (0,0602 + 0,0024) = 8,91 \cdot 10^{-7} \text{ М/с.}$$

### Система оценивания

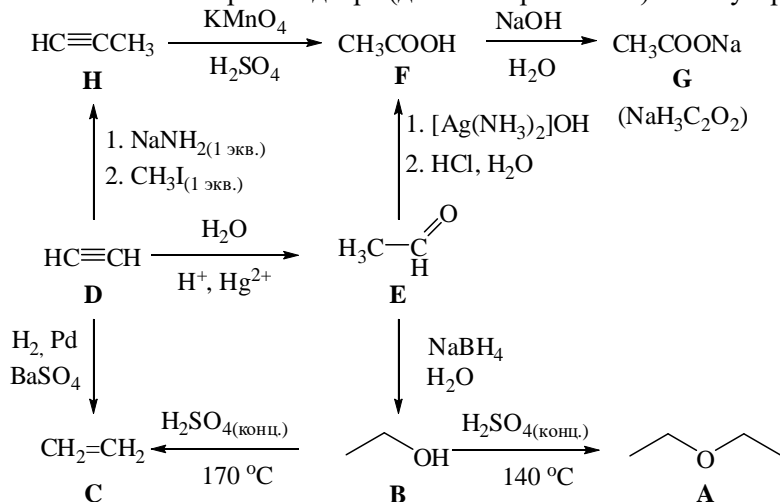
№	Критерий	Балл
1	Брутто-формула лактозы – 3 б., без расчета – 0,5 б.	3
2	Объяснение происхождения названия – 1 б (0,5 б. за корень, 0,5 б. за суффикс)	1
3	Определение катализатора – 1 б., тип катализа – 1 б.	2
4	Уравнение реакции гидролиза – 1 б, структурные формулы – по 1 б.	3
5	Кинетические уравнения – по 2 б.	6
6	Материальный баланс для лактазы – 2 б.	2
7	Выражение для изменения концентрации промежуточного комплекса – 2 б.	2
8	Выражение $[\text{Lac}\Phi]$ через $[\Phi]$ и $[\text{Lac}]$ , подстановка $[\Phi]_0$ в выражение для $[\text{Lac}\Phi]$ , выражение концентрации $[\text{Lac}\Phi]$ – по 1 б.	3
9	Уравнение для выражения скорости $V_2$ – 2 б.	2
10	Деление на $k_1$ – 1 б., верное выражение через $K_M$ – 1 б. (итого – 2 б.), название $K_M$ – 1 б.	3
11	Концентрация $[\text{Lac}]_0$ – 1 б., итоговый расчет $V_2$ – 2 б. Итого – 3 б.	3
12	Концентрации $[\Phi]_0$ (лактазар), $[\Phi]_0$ (сумм.) – по 1 б., итоговый расчет $V_2$ – 2 б. Итого – 4 б.	4
	<b>Всего:</b>	<b>34 балла</b>

#### Задание 4. «Анестетики».

1. При гидролизе в воде из карбида кальция образуется ацетилен **D**, который является газом с содержанием углерода  $\omega(C) = 24/26 = 0,9231$  или 92,31%. Следовательно, элемент **K** – это углерод, C. Известно, что терминальные (концевые) алкины проявляют кислотные свойства и с сильными основаниями могут отщеплять протон ( $H^+$ ). При действии на ацетилен 1 экв. амида натрия (очень сильное основание) образуется ацетиленид натрия ( $HC\equiv CNa^+$ ), который является как сильным нуклеофилом, так и основанием. При его взаимодействии с иодистым метилом, в результате реакции нуклеофильного замещения, образуется пропин **H**. При кислотно-катализируемом присоединении к нему воды (реакция Кучерова, также катализируется ионами  $Hg^{2+}$ ) получается пропанон (ацетон) **I**. Следующая реакция представляет собой качественную реакцию, которая называется галоформной. Однако она используется не только как аналитический метод, но и для синтеза карбоновых кислот из метилкетонных. При взаимодействии 3 экв. хлора с ацетоном образуется 1,1,1-трихлорпропанон, который расщепляется в результате нуклеофильной атаки гидроксид-ионом на анион  $CCl_3^-$  и  $CH_3COOH$ , далее в результате обмена протоном продуктами реакции являются хлороформ **J** и ацетат натрия **G** (среда щелочная).

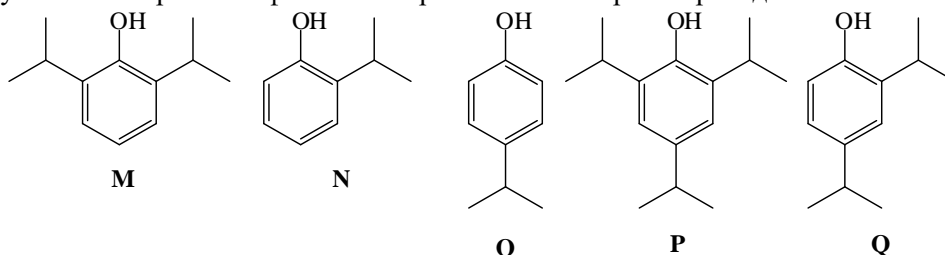


Окисление пропина **H** перманганатом калия, подкисленным серной кислотой, ожидается приводит к полному окислению с разрывом тройной связи с образованием углекислого газа и уксусной кислоты **F**. При нейтрализации **F** водным раствором гидроксида натрия образуется соль **G**, ранее полученная в галоформной реакции. Уксусная кислота **F** также образуется при окислении этанала **E** действием реактива Толленса с последующим подкислением аммонийной соли соляной кислотой. В свою очередь уксусный альдегид **E** образуется из ацетилена **D** по реакции Кучерова. Восстановление этанала **E** боргидридом натрия приводит к получению этанола **B**, который претерпевает различные превращения при катализе серной кислотой при разных температурах. При нагревании этанола **B** до 140°C происходит образование диэтилового эфира **A**, более сильное нагревание (до 170°C) приводит к элиминированию воды и получается этилен **C**. Также он получается при восстановлении ацетилена **D** на катализаторе Линдлара (деактивированный) молекулярным водородом.

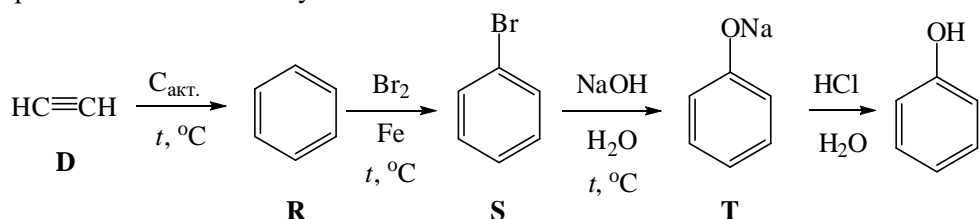


2. Из условия задачи следует, что газом **L**, скорее всего, является веселящий газ  $N_2O$  ( $\omega(N) = 28/44 = 0,6364$  или 63,64%). Его получают термическим разложением нитрата аммония:  $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ .

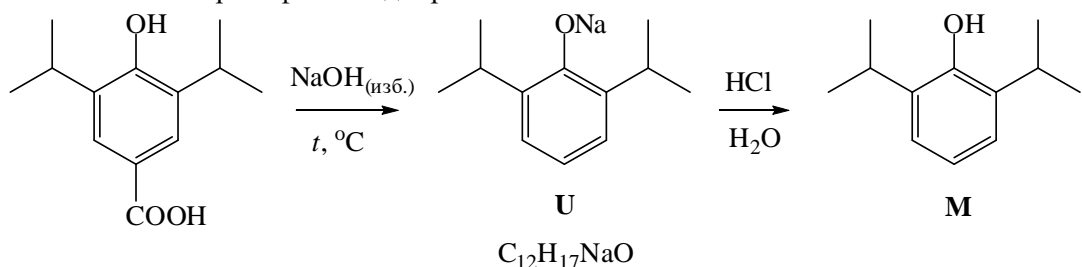
3. Поскольку фенольная группа является сильнейшим донором электронной плотности, то она сильно активирует ароматическое кольцо, в результате чего образуются продукты полиалкилирования в *o*- и *p*-положения. Продукты алкилирования фенола изопропиловым спиртом приведены ниже.



4. Тримеризация ацетилена (реакция Зелинского) протекает над активированным углем с образованием бензола **R**, который в результате электрофильного бромирования превращается в бромбензол **S**. Следующая стадия представляет собой реакцию нуклеофильного замещения в ароматических соединениях: при нагревании бромбензола **S** с водной щелочью получается фенолят натрия **T**, который после обработки водной соляной кислотой превращается в фенол. Данный процесс представляет собой старый способ синтеза фенола, который сейчас практически не используется.



На следующей стадии наблюдаются несколько процессов. Сначала происходит нейтрализация 3,5-диизопропил-4-гидроксibenзойной кислоты с образованием солей по фенольной и карбоксильной группам, затем в избытке щелочи происходит декарбоксилирование, что видно по молекулярной формуле соединения **U** (отщепление  $\text{CO}_2$ ). В результате подкисления фенолята **U** водной соляной кислотой образуется целевой фенол **M**, который имеет название пропифол или диприван.



5. Поскольку вещества **V** и **X** являются изомерными кислотами и условия их образования одинаковые, то их молекулы различаются лишь положением, в котором находится карбоксильная группа. Т.к. фенольная группа является *o*- и *p*-ориентантом, следовательно, **X** – это *орто*-гидроксibenзойная (салициловая) кислота

**Система оценивания:**

1. Структурные формулы соединений <b>A-J</b> , символ и название <b>K</b> по 1 б.	1*12 = 12 б.
2. Молекулярная формула <b>L</b> 1 б., получение 1 б.	1*2 = 2 б.
3-5. Структурные формулы <b>M-Q</b> , <b>R-U</b> по 1 б.	1*9 = 9 б.
<b>Всего:</b>	<b>23 балла.</b>