**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 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. Уравнения реакций: [1] $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCO}_3 \downarrow$; [2] $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

3. Уравнение реакции: [3] $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. В настоящее время в промышленности азот и кислород получают перегонкой жидкого воздуха.

4. 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.

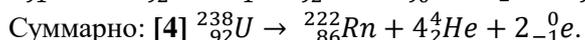
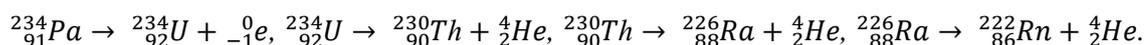
а) Известно, что средняя молярная масса воздуха составляет 29 г/моль, тогда в 1 моле воздуха содержится $0,01288 \cdot 29 = 0,37352$ г аргона. При молярной массе аргона 39,95 г/моль, его количество в 1 моле воздуха составит $0,37352/39,95 = 9,350 \cdot 10^{-3}$ моля. Таким образом, мольная (она же и 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^3 воздуха составляет $15,28/39,95 = 0,3825$ моля, а количество молей воздуха в 1 м^3 при этой температуре найдем из мольной доли аргона $0,3825/0,00935 = 40,91$ моль. Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует:

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

5. Элемент, который впервые был обнаружен на Солнце, а уже потом – в минерале клевеите (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.

6. 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): ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$, ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow {}_{91}^{234}\text{Pa} + {}_{-1}^0\text{e}$,



7. Количество оставшихся радиоактивных частиц N зависит от времени t по формуле: $N(t) = N_0 \cdot 2^{-t/\tau_{1/2}}$, где N_0 – начальное количество радиоактивных частиц, $\tau_{1/2}$ – период полураспада (если Вы не помните эту формулу, то ее можно было обнаружить в п. 12 Задания 2).

$$N/N_0 = m/m_0 = 0,375/12 = 0,03125 = 1/32 = 2^{-5}/1 = 2^{-t/3,8}. \text{ Отсюда } t = 5 \cdot 3,8 = 19 \text{ сут.}$$

Для расчета времени можно было обойтись и без знания самой формулы. Достаточно понимать, что за время полураспада остается $1/2$ от исходного количества атомов, за 2 периода полураспада – $1/2 \cdot 1/2$, за n – $1/2^n$. Отсюда $n = 5$ периодов полураспада, $t = 5 \cdot 3,8 = 19$ суток.

8. 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.

9. Уравнения реакций: [5] $\text{PtF}_6 + \text{O}_2 = [\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$ - гексафтороплатинат(V) диоксигенила;

[6] $\text{PtF}_6 + \text{Xe} = [\text{XeF}]^+[\text{PtF}_5]^-$ - А0 - пентафтороплатинат(IV) фтороксенона(II) 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);

[7] $2[\text{XeF}]^+[\text{PtF}_5]^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Xe}\uparrow + 2\text{PtO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 12\text{HF}_{\text{водн}}$.

10. Уравнения реакций: [8] $\text{Xe} + \text{F}_2 = \text{XeF}_2$; [9] $\text{XeF}_2 + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_6$;

[10] $\text{XeF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{XeO}_2\text{F}_2$ - дифторид-диоксид ксенона, дифторид диоксоксенона, дифторид ксенила(VI);

[11] $2\text{XeO}_2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{XeO}_3 + \text{SiF}_4$; [12] $\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{O}_3 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{XeO}_6$ - ортоперксенат натрия;

[13] $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{XeO}_4 + 4\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; [14] $\text{XeO}_4 + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$;

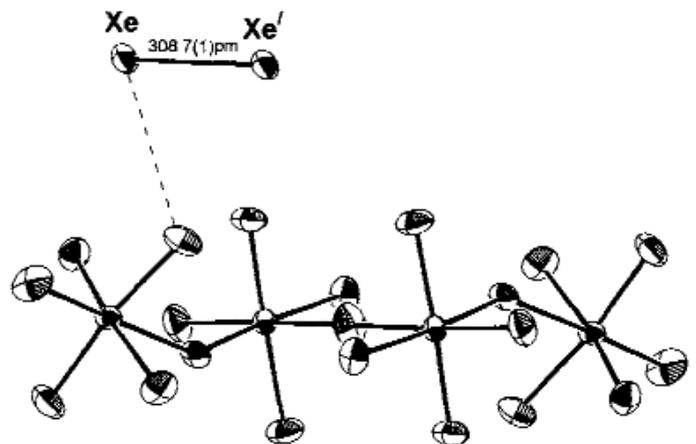
[15] $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 = \text{Xe} + 2\text{BaO} + 2\text{O}_2$; [16] $\text{XeF}_2 + \text{BF}_3 = [\text{XeF}][\text{BF}_4]$ – тетрафтороборат фтороксенона;

[17] $\text{XeF}_2 + \text{HOSO}_2\text{F} = \text{Xe}(\text{F})\text{OSO}_2\text{F} + \text{HF}$; [18] $\text{XeF}_6 + 2\text{NaF} = \text{Na}_2\text{XeF}_8$ – октафтороксенаг(VI) натрия.

9. Из того, что А11 содержит связь ксенон-ксенон следует, что соединение содержит как минимум два атома ксенона. Разделим массовые доли на молекулярные массы, получим соотношение элементов: $0,174:0,348:1,82 = 2:4:21$. Отсутствие связи ксенона с другими элементами говорит о том, что он образует самостоятельный ион. Тогда сурьма и фтор образуют отдельную координационную сферу с зарядом $-21+5*4 = -1$, тогда заряд Xe_2 будет равен +1. Уравнение реакции:

[19] $[\text{XeF}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}] + 3\text{Xe} + 6\text{SbF}_5 = 2[\text{Xe}_2][\text{Sb}_4\text{F}_{21}]$ или $[\text{XeF}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}] + 3\text{Xe} + 6\text{HSbF}_6 = 2[\text{Xe}_2][\text{Sb}_4\text{F}_{21}] + 6\text{HF}$.

Структура соединения А11 показана справа.



Система оценивания:

| | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1. | Названия воздуха по 0,5 б., их содержание по 0,5 б. | $(0,5*2)*3 = 3 \text{ б.}$ |
| 2. | Формулы веществ по 0,5 б., уравнения реакций [1] – [2] по 1 б. | $0,5*6+1*2 = 5 \text{ б.}$ |
| 3. | Уравнение реакции [3] 1 б., перегонка жидкого воздуха 1 б. | $1+1 = 2 \text{ б.}$ |
| 4. | Аргон 1 б., расчеты а-б по 2 б. | $1+2*2 = 5 \text{ б.}$ |
| 5. | Гелий 0,5 б., неон, криптон и ксенон 0,5 б. за все 3, верное соотношение по 0,5 б. | $0,5*2+0,5*6 = 4 \text{ б.}$ |
| 6. | Радон и состав ядра по 1 б., суммарное уравнение ядерных реакций [4] 1 б. | $1+1+1 = 3 \text{ б.}$ |
| 7. | Расчет времени 2 б. | 2 б. |
| 8. | Вода 1 б., верный ответ 0,5 б., обоснование 0,5 б. | $1+0,5*2 = 2 \text{ б.}$ |
| 9. | Уравнения реакций [5] – [7] по 1 б., названия двух соединений по 0,5 б. | $1*3+0,5*2 = 4 \text{ б.}$ |
| 10. | Уравнения реакций [8] – [18] по 1 б., названия 4-х соединений по 0,5 б. | $1*11+0,5*4 = 13 \text{ б.}$ |
| 11. | Состав 1 б., строение 1 б., уравнение реакции [19] 1 б. | $1+1+1 = 3 \text{ б.}$ |
| | Всего: | 46 баллов |

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** – **Fe₂O₃** и **B** – **Fe₃O₄**, 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, оксидных или сульфидных, 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 –CH, –COH, –C=O и –COOH-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 находят 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 $m_{\text{сум}} = m_C + m_H + m_N + m_{\text{зола}} = 14,12$ 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 $\omega_{эл} = m_{эл}/m_{\text{сух}}$, 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 $\Delta Q_{сгор.} = aQ_{обр}(CO_2) + \frac{b}{2} Q_{обр}(H_2O)$.

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 CO_2 (равно таковому $CaCO_3$) и H_2O , полученные ранее. Для высшей теплоты расчет будет заметно проще:

$$Q_{сгор. высш.} = n_{CO_2} Q_{обр}(CO_{2(г)}) + n_{H_2O} Q_{обр}(H_2O_{(ж)}) = 1,063 \cdot 393,5 + 0,1641 \cdot 285,8 = 465,19 \text{ кДж.}$$

Удельная высшая теплота сгорания составит: $Q_{уд. высш.} = \frac{Q_{сгор. высш.}}{m_{антр}} = \frac{0,46519 \text{ МДж}}{0,015 \text{ кг}} = 31,01 \text{ МДж/кг.}$

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.

$$Q_{сгор. сух. низш.} = n_{CO_2} Q_{обр}(CO_{2(г)}) + n_{H_2O} Q_{обр}(H_2O_{(г)}) = n_{CO_2} Q_{обр}(CO_{2(г)}) + n_{H_2O} [Q_{обр}(H_2O_{(ж)}) - Q_{исп}(H_2O)] = 1,063 \cdot 393,5 + 0,1641 \cdot (285,8 - 44,00) = 458,0 \text{ кДж.}$$

$$Q_{исп. влаги} = n_{влаг} Q_{исп}(H_2O) = (m_{влаг} / M_r(H_2O)) \cdot Q_{исп}(H_2O) = 1,32 \text{ кДж.}$$

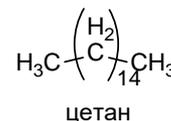
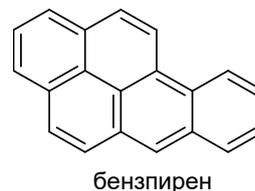
В итоге $Q_{сгор. низш.} = Q_{сгор. сух.} - Q_{исп. влаги} = 456,7 \text{ кДж}$ тепла выделится при сжигании 15,00 г антрацита при условии образования воды в виде газа. Для нахождения низшей удельной теплоты сгорания разделим теплоту на массу: $Q_{уд. низш.} = \frac{Q_{сгор. низш.}}{m_{антр}} = \frac{0,4567 \text{ МДж}}{0,015 \text{ кг}} = 30,45 \text{ МДж/кг.}$

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. Приведём сначала структурные формулы бензпирена и цетана (*n*-гексадекана). Для ответа на вопрос о фракциях необходимо качественно определить, как соотносятся температуры кипения приведённых веществ. Рассмотрим сначала 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. Цетан (*n*-гексадекан) 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.



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. Цетан (*n*-гексадекан) 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.

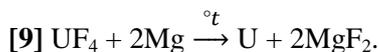
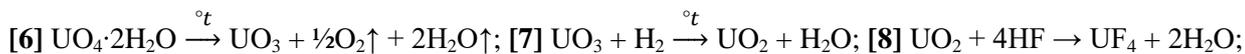
| Вещества | бензол | бензпирен | <i>n</i> -гексан | додекан | <i>n</i> -пентан | цетан | циклопентан |
|----------|--------|-----------|------------------|---------|------------------|--------|-------------|
| Фракция | бензин | мазут | бензин | керосин | бензин | дизель | бензин |

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. Исходя из описания **Y**, наличия у него двух радиоактивных изотопов, а также необходимости изотопного обогащения и 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** – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, образование ураном оксополи в водном растворе объясняется высокой склонностью гипотетического иона U^{6+} к гидролизу. Наконец, формула **E** вычисляется по данным о потере массы в реакции **E** → UO_3 : $\frac{M_r(\text{E}) - M_r(\text{UO}_3)}{M_r(\text{E})} = 0,1538 \rightarrow M_r(\text{E}) = 338$ г/моль. «Добавленные» к UO_3 52 г/моль могут соответствовать воде и кислороду: $18a + 16b = 52 \rightarrow a = 2, b = 1$, **E** – $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{U}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Формула **G** устанавливается из химических соображений, **G** – UF_4 . Уравнения реакций:



10. Принцип выработки энергии из урана основан на контролируемом цепном делении ядер ^{235}U , которое инициируется нейтронами. Ядра некоторых изотопов бора, кадмия и гафния имеют значительное ядерное эффективное сечение захвата нейтронов. Их наличие в ядерном топливе уменьшает число нейтронов, захватываемых ядрами ^{235}U и может приводить к невозможности протекания цепного процесса.

11. 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 основным изотоп это ^{238}U , а побочный, содержание которого необходимо повысить, это ^{235}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 ^{235}U и, наоборот, обеднению этими ядрами газа у стенок. Этот обеднённый остаток и называется отвалом.

Продукт окисления UF_4 фтором **H** – UF_6 . Уравнение реакции: **[10]** $\text{UF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$.

Рассчитаем ^{235}U и ^{238}U , содержащегося в 1 т **H**: она образована изотопологами $^{235}\text{UF}_6$ (331 г/моль) и $^{238}\text{UF}_6$ (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 ^{235}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_2 , тогда вычислим его массу через массы отдельных изотопологов $^{235}\text{UO}_2$ (267 г/моль) и $^{238}\text{UO}_2$ (270 г/моль): $m_c = 267n_{235}^r + 270n_{238}^r = 124,0 \cdot 10^3$ г = **124 кг**.

12. При решении полезно представить, что при «отматывании» времени обратно частицы начинают появляться вместо того, чтобы исчезать – это происходит, если подставлять в формулу отрицательное время. Примем, что $N_{н.в.}$ – количество урана-238 в наше время.

Для ^{238}U : $N_0 = N_{н.в.} \cdot 2^{2/4,468} = 1,364N_{н.в.}$, для ^{235}U в природе: $N_0 = \frac{0,00720}{0,99280} N_{н.в.} \cdot 2^{2/0,704} = 0,05196N_{н.в.}$, для ^{235}U

в жиле из Окло: $N_0 = \frac{0,00717}{0,99283} N_{н.в.} \cdot 2^{2/0,704} = 0,05174N_{н.в.}$. Природное содержание 2 млрд лет назад равно:

$$\frac{0,05196N_{н.в.}}{1,364N_{н.в.} + 0,05196N_{н.в.}} = \mathbf{3,670\%}, \text{ в жиле в Окло: } \frac{0,05137N_{н.в.}}{1,364N_{н.в.} + 0,05137N_{н.в.}} = \mathbf{3,655\%}.$$

13. Вычислим массу одной жилы. Её объём: $V = \pi R^2 h = (10/2)^2 \cdot 0,5 \cdot \pi = 39,25$ м³, тогда масса: $m = \rho V = 7100 \cdot 39,25 = 278,75$ т. Всего в ней содержится урана: $m_{\text{У}} = \omega_{\text{У}} m = 0,30 \cdot 278,75 = 83,625$ т. Эта масса складывается из массы двух изотопов: $235n_{235} + 238n_{238} = 83,625 \cdot 10^6$, при этом $\frac{n_{235}}{n_{235} + n_{238}} = 0,03670$, откуда

$n_{235} = 1,290 \cdot 10^4$ моль и $n_{238} = 3,3875 \cdot 10^5$ моль. Время действия реактора на много порядков меньше, чем периоды полураспада, поэтому предположим, что единственный канал расходования ^{235}U – это деление на нейтронах. Также заметим, что количество вещества ^{238}U остаётся практически постоянным. По разнице в естественном содержании до начала работы реактора и сразу после прекращения можем найти количество поделённых ядер ^{235}U на нейтронах: $\frac{n_{235}}{n_{235} + 3,3875 \cdot 10^5} = 0,03655$, откуда $n_{235} = 1,285 \cdot 10^4$ моль. Значит, в реакцию ядерного деления вступило $\Delta n_{235} = 1,290 \cdot 10^4 - 1,285 \cdot 10^4 = 50$ моль урана-235,

Итого, мощность реактора $W = 10^{-3} \cdot 50 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3,244 \cdot 10^{-11} / (600000 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60) = \mathbf{0,0515}$ кДж/с = 51,5 Вт. Суммарно все жилы в Окло вырабатывали около 25 кВт тепловой энергии; для сравнения современная Ленинградская АЭС вырабатывает около 4400 МВт энергии.

Дорогие участники! Подробнее про уникальный природный реактор в Окло можно почитать в статье Ю.В. Петрова «Естественный ядерный реактор Окло» в журнале «Успехи физических наук».

Система оценивания:

| | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1. | Указание на олово – 1 б. | 1 б. |
| 2. | Формулы A , B и X , уравнение реакции 1 , составление выражения для массовой доли X и доля каждого оксида по 1 б. | $1*3+1+1*3 = 7 \text{ б.}$ |
| 3. | Названия двух типов сплавов по 1 б., ближайший природный источник 0,5 б. | $1*2+0,5 = 2,5 \text{ б.}$ |
| 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. | $(0,5+0,5)*4+1*2+0,5*2 = 7 \text{ б.}$ |
| 5. | Расчёт влажности антрацита, массовых долей C , H , N по 1 б. Для кислорода: учет его количества в газовой смеси и в золе по 1 б. Расчёт удельной теплоты сгорания 2 б. | $1+1*3+2+2 = 8 \text{ б.}$ |
| 6. | Верное объяснение 1 б. | 1 б. |
| 7. | Отнесение каждого вещества к верной фракции, структурные формулы цетана и бензпирена по 0,5 б. | $0,5*(7+2) = 4,5 \text{ б.}$ |
| 8. | Два примера соединений S в нефти, две причины для обессеривания – по 0,5 б. | $0,5*2+0,5*2 = 2 \text{ б.}$ |
| 9. | Символ элемента Y , формулы C–G , уравнения реакций 4–9 по 1 б. | $1+1*5+1*6 = 12 \text{ б.}$ |
| 10. | Объяснение причины (достаточно упоминания об эффективном поглощении нейтронов ядрами B , Cd и Hf) | 1 б. |
| 11. | Принцип газового центрифугирования, формула H и уравнение реакции 10 по 1 б., расчёт массы обогащённого C – 5 б. | $1+1+1+5 = 8 \text{ б.}$ |
| 12. | Расчёты содержаний Y₂ по 2 б. | $2*2 = 4 \text{ б.}$ |
| 13. | За расчёт массы жилы 1 б., массы урана в жиле 1 б., начального и конечного количества моль ^{235}U по 1 б., мощность 2 б. Если нет промежуточных ответов, но есть их учет в итоге, то баллы выставляются | $1+1+1*2+2 = 6 \text{ б.}$ |
| | Всего: | 64 балла |

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) / ΔH (1 г) = 342 г/моль.

Брутто-формула лактозы: $C_x(H_2O)_y$, поскольку лактоза является углеводом =>

$12*x + 18*y = 342$.

Составим второе уравнение: $6,02*10^{23}*(x + 3*y) = 2,71*10^{25} \Rightarrow x + 3*y = 45$

Решением системы уравнений являются $x = 12$, $y = 11$. Брутто-формула лактозы – $C_{12}H_{22}O_{11}$.

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

3. Ферментативный катализ – увеличение скорости химической реакции за счет участия в реакции катализатора, в качестве которого выступает фермент. Для получения полного балла за определение участнику необходимо отметить изменение скорости реакции (0,5 б.) и указать, что фермент выступает катализатором (0,5 б.). Если не указано, что фермент является катализатором, то ответ оценивается 0,5 б.

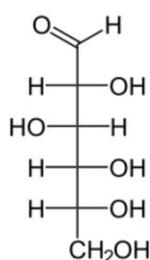
Лактаза относится к классу гидролаз, т. е. ферментов, катализирующих гидролиз ковалентной связи.

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

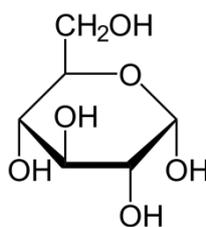
Продуктом гидролиза лактозы, входящим также в состав сахарозы и мальтозы является глюкоза.

Структурные формулы D-глюкозы:

Линейная формула:



Пиранозная формула



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

$$6. \frac{d[\text{Лас}\Phi]}{dt} = k_1[\text{Лас}][\Phi] - k_{-1}[\text{Лас}\Phi] - k_2[\text{Лас}\Phi].$$

$$7. [\Phi]_0 = [\Phi] + [\text{Лас}\Phi] \Rightarrow [\Phi] = [\Phi]_0 - [\text{Лас}\Phi].$$

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

$$(k_1 + k_2)[\text{Лас}\Phi] + k_1[\text{Лас}][\text{Лас}\Phi] = k_1[\text{Лас}][\Phi]_0 \Rightarrow$$

$$[\text{Лас}\Phi](k_1 + k_2 + k_1[\text{Лас}]) = k_1[\text{Лас}][\Phi]_0 \Rightarrow [\text{Лас}\Phi] = k_1[\text{Лас}][\Phi]_0 / (k_1 + k_2 + k_1[\text{Лас}]).$$

$$V_2 = k_2[\text{Лас}\Phi] = k_1 k_2 [\Phi]_0 [\text{Лас}] / (k_1[\text{Лас}] + k_2 + k_1)$$

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

$$9. [\Phi]_0 = n(\Phi) / V_{\text{среды}} = m(\Phi) / (M(\Phi) * V_{\text{среды}}) = 0,0585 / (320000 * 0,2) = 9,14 * 10^{-7} \text{ М.}$$

Плотность молока не приведена в условии, можно принять ее равной 1 г/мл.

$$[\text{Лас}]_0 = m_{\text{молока}} * w_{\text{Лас}} / (M_{\text{Лас}} * V_{\text{среды}}) = 200 * 0,02 / (342 * 0,2) = 0,0585 \text{ М.}$$

$$V_{2(\text{нач})} = k_2[\Phi]_0[\text{Лас}]_0 / ([\text{Лас}]_0 + K_M) = 1,0097 * 9,14 * 10^{-7} * 0,0585 / (0,0585 + 0,0024) = 8,86 * 10^{-7} \text{ М/с.}$$

10. При $[\text{Лас}] \gg K_M$ константой Михаэлиса в знаменателе можно пренебречь, тогда уравнение скорости реакции V_2 преобразуется следующим образом: $V_2 = k_2[\Phi]_0[\text{Лас}] / [\text{Лас}] = k_2[\Phi]_0$.

$$11. \text{Начальная скорость гидролиза лактозы по упрощенной формуле } V_{2\text{упр}} = 1,0097 * 9,14 * 10^{-7} = 9,22 * 10^{-7} \text{ М/с.}$$

Разделим одно значение на другое: $V_2 / V_{2\text{упр}} = k_2[\Phi]_0[\text{Лас}] / (([\text{Лас}] + K_M) k_2[\Phi]_0) = [\text{Лас}] / ([\text{Лас}] + K_M) = 0,0585 / 0,0609 = 0,961 < 0,98 \Rightarrow$ упрощение не применимо.

$$12. [\text{Лас}] / ([\text{Лас}] + K_M) \geq 0,98 \Rightarrow ([\text{Лас}] + K_M) / [\text{Лас}] \leq 1,0204 \approx 1,02 \Rightarrow K_M / [\text{Лас}] \leq 0,02 \Rightarrow 50 \leq [\text{Лас}] / K_M.$$

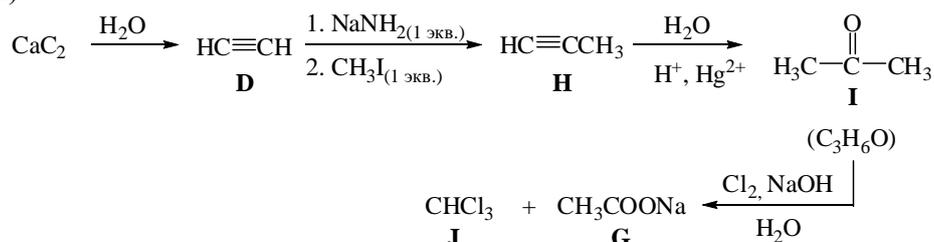
Система оценивания

| № | 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 ферментативного катализа – 1 б. Для получения полного балла за определение участнику необходимо отметить изменение скорости реакции (0,5 б.) и указать, что фермент выступает катализатором (0,5 б.). Если не указано, что фермент является катализатором, то ответ оценивается 0,5 б. Класс ферментов – 1 б. | 2 |
| 4 | Уравнение реакции гидролиза – 1 б, структурные формулы – по 1 б. | 3 |
| 5 | Кинетические уравнения – по 1 б. | 3 |
| 6 | Указание всех путей образования и расходования ЛасФ с верными знаками – 1 б. (“+” для V_1 , “-” для V_{-1} , V_2), итоговое выражение – 1 б. Итого – 2 б. | 2 |
| 7 | Уравнение математического баланса – 1 б., выражение $[\text{Лас}\Phi]$ через $[\Phi]$ и $[\text{Лас}]$, подстановка $[\Phi]_0$ в выражение для $[\text{Лас}\Phi]$, выражение V_2 через заданные переменные – по 1 б. Отклонения от приведенной схемы оценивания допускается при сохранении в решении учащегося физического смысла процесса и математической грамотности шагов, которые привели к верному ответу. | 4 |
| 8 | Деление на k_1 – 1 б., верное выражение через K_M – 1 б. (итого – 2 б.), название K_M – 1 б. | 3 |
| 9 | Концентрации $[\text{Лас}]_0$, $[\Phi]_0$ – по 1 б., итоговый расчет V_2 – 2 б. Итого – 4 б. | 4 |
| 10 | Верное упрощенное выражение с обоснованием – 2 б., без обоснования – 0,5 б. | 2 |
| 11 | Верное значение скорости 2 б. Вывод о неприменимости формулы с численным обоснованием – 1 б. (рассчитано, что отклонение составляет больше 2 %), без расчета отклонения – 0,5 б. | 3 |
| 12 | Верный расчет $50 \leq [\text{Лас}] / K_M$ – 2 б, перевернутое значение $0,02 = K_M / [\text{Лас}]$ не засчитывается без указания того, что это значение является максимальным. | 2 |
| | Всего: | 32 балла |

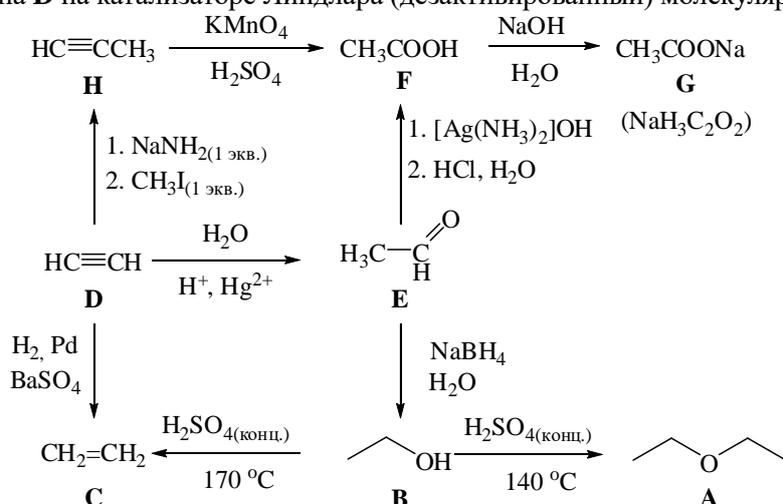
Задание 4. «Анестетики».

1. При гидролизе в воде из карбида кальция образуется ацетилен **D**, который является газом с содержанием углерода $\omega(\text{C}) = 24/26 = 0,9231$ 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 ($\text{HC}\equiv\text{CNa}^+$), 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 метилкетонов. 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).

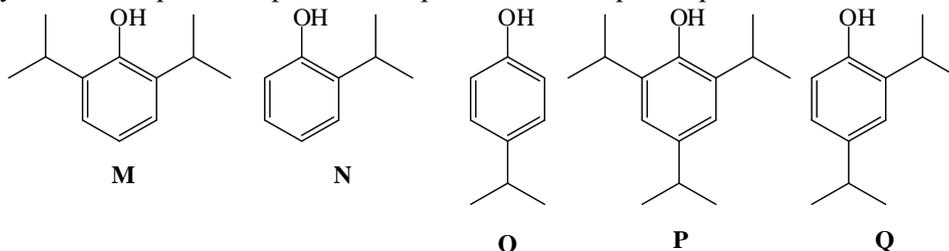


Окисление пропина **H** перманганатом калия, подкисленным серной кислотой, ожидается приводит к полному окислению с разрывом тройной связи с образованием углекислого газа и уксусной кислоты **F**. При нейтрализации **F** водным раствором гидроксида натрия образуется соль **G**, ранее полученная в галоформной 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.

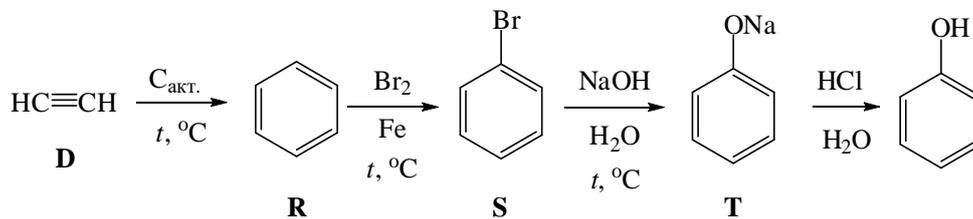


2. Из условия задачи следует, что газом **L**, скорее всего, является веселящий газ N_2O ($\omega(\text{N}) = 28/44 = 0,6364$ или 63,64%). Его получают термическим разложением нитрата аммония: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

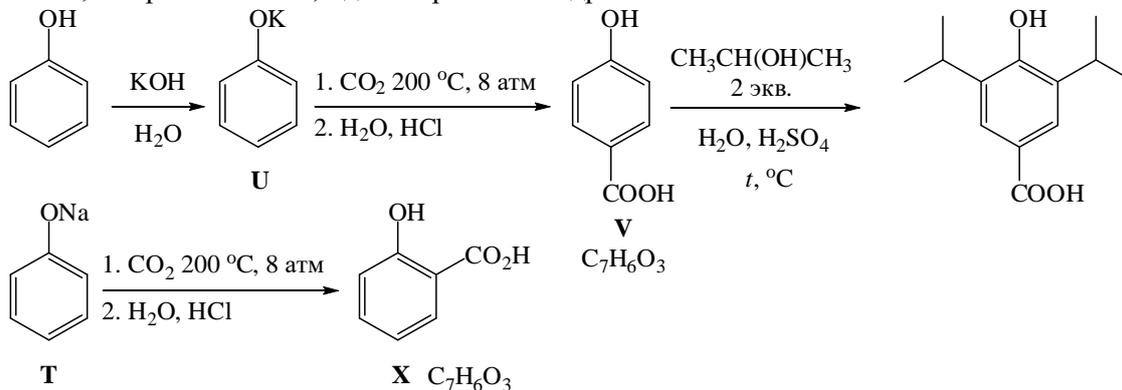
3. Поскольку фенольная группа является сильнейшим донором электронной плотности, то она сильно активирует ароматическое кольцо, в результате чего образуются продукты полиалкилирования в *o*- и *p*-положения. Продукты алкилирования фенола изопропиловым спиртом приведены ниже.



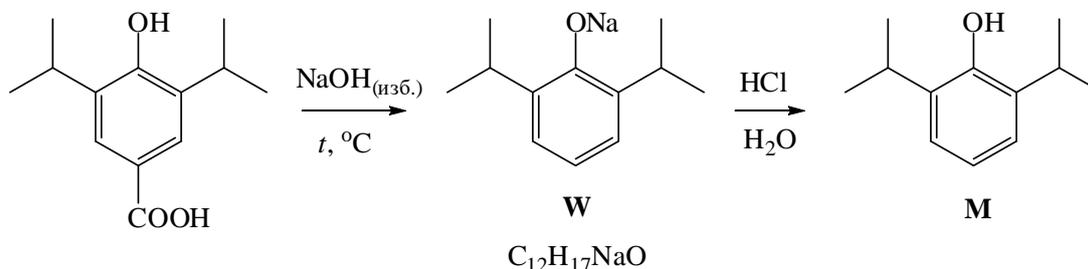
4. Тримеризация ацетилена (реакция Зелинского) протекает над активированным углем с образованием бензола **R**, который в результате электрофильного бромирования превращается в бромбензол **S**. Следующая стадия представляет собой реакцию нуклеофильного замещения в ароматических соединениях: при нагревании 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.



Вещество **U** это фенолят калия, который карбоксилируется в *n*-положение по реакции Кольбе-Шмидта (это видно из структуры 3,5-диизопропил-4-гидроксibenзойной кислоты). На следующей стадии происходит исчерпывающее алкилирование 4-гидроксibenзойной кислоты **V** изопропиловым спиртом, катализируемое серной кислотой, с образованием 3,5-диизопропил-4-гидроксibenзойной кислоты.



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 **W** (отщепление CO_2). В результате подкисления фенолята **W** 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 *n*-ориентантом, следовательно, **X** – это *орто*-гидроксibenзойная (салициловая) кислота

Система оценивания:

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1. Структурные формулы соединений A-J , символ и название K по 1 б. | 1*12 = 12 б. |
| 2. Молекулярная формула L 1 б., получение 1 б. | 1*2 = 2 б. |
| 3-5. Структурные формулы M-Q , R-W и X по 1 б. | 1*12 = 12 б. |
| Всего: | 26 баллов. |