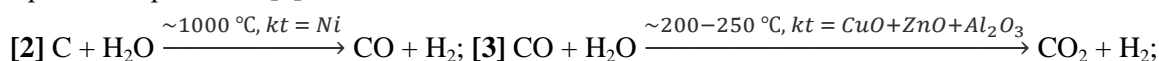
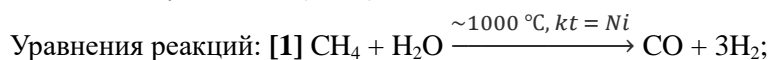
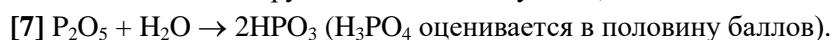
**Задание 1. (автор А.С. Романов).**

1. Поскольку при водяной конверсии природного газа (метана) могут образовываться  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , то выбирать кандидата на роль **X** следует из этих веществ. Электролизом из этих веществ получают только  $\text{H}_2$ , значит **X** =  $\text{H}_2$ . Тогда **A** =  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Активная медь представляет собой свежеполученную медь** (например, восстановлением  $\text{CuO}$ ), которая ещё не покрылась слоем окислов и основных карбонатов. С её помощью водород избавляют от кислорода, а с помощью хлорида кальция или пентаоксида фосфора водород избавляют от воды. Так как основной компонент воздуха – азот (78 %), то **B** =  $\text{N}_2$ .



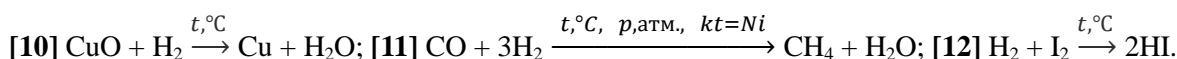
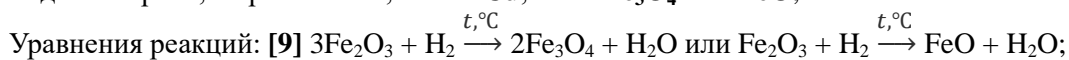
[4]  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{p-p NaOH, электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; [5]  $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{CuO}$ ; [6]  $\text{CaCl}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (если  $x=1$ , то полный балл, если  $x$  – другое число или не указан, то ответ оценивается в половину баллов);



2. Рассчитаем количество вещества водорода, который получается из 13 г **D**:  $n(\text{H}_2) = 1 \cdot 4,88 / (0,082 \cdot 298) = 0,1997$  моль. Тогда молярная масса металла в зависимости от степени его окисления в продукте выражается так:  $M(\mathbf{D}) = 13 / (0,1997 \cdot n/2) = 130,2/n$ . Единственным разумным решением является  $n = 2$  и **D** = **Zn**. Теперь можно получить молярную массу соли **E** на 1 атом цинка:  $65,4 / 0,405 = 161,5$  г/моль. Отнимая 65,4 от 161,5 получим 96,1, что хорошо соответствует сульфат-аниону. Тогда **E** =  $\text{ZnSO}_4$ , **C** =  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Уравнение реакции: [8]  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ . Выпуск аппарата налажен в середине 19 века голландской фирмой, основанной аптекарем Петером-Якобом **Киппом**. Так он и называется – аппарат Киппа. Удобство использования аппарата заключается в том, что, реакцию можно прекратить в любой момент. Для этого перекрывается кран, и подача водорода через трубку прекращается, давление водорода в аппарате возрастает и выделяющийся водород выталкивает раствор кислоты в верхний сосуд, в результате чего цинк перестаёт соприкасаться с раствором кислоты и реакция прекращается. При необходимости кран можно снова открыть и продолжить получение газа.

3. Молекулярный водород может взаимодействовать с  $\text{CuO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  при нагревании. Оксид алюминия водородом не восстанавливается, а перманганат калия не окисляет водород в водном растворе. Газы могут образовываться только в реакциях иода и угарного газа с водородом. Если продукт взаимодействия с иодом однозначен – **HI**, то в случае с  $\text{CO}$  всё не так очевидно. Ясно, что наиболее тяжелым газом является иодоводород, тогда молярная масса второго газа –  $128/8 = 16$  г/моль и это метан  $\text{CH}_4$ . Тогда **4** = **HI**, **3** =  $\text{CH}_4$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  теоретически могут восстанавливаться до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ . Поскольку металлическая медь не черная, а красноватая, то **2** = **Cu**, а **1** =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или **FeO**, так как железо не встречается в виде минерала.



4. При взаимодействии песка (осн. компонент -  $\text{SiO}_2$ ) с избытком магния образуется силицид магния:

[14]  $3\text{Mg} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$ . Силицид магния реагирует с серной кислотой с образованием неустойчивых силанов, среди которых преобладает моносилан: [13]  $\text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MgSO}_4 + \text{SiH}_4$ . Тогда **5** =  $\text{SiH}_4$ . Поскольку металлы крайне редко образуют газообразные гидриды, то скорее всего остальные два газа представляют собой  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{PH}_3$ . Так как сероводород имеет запах тухлых яиц, а запах тухлой рыбы имеет фосфин, то **7** =  $\text{PH}_3$ , а **6** =  $\text{H}_2\text{S}$ . Почернение серебра связано с присутствием в воздухе следовых количеств сероводорода, который взаимодействует с серебром на воздухе с образованием черного сульфида серебра:

[15]  $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{Ag} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Ag} \xrightarrow{kt = \text{H}_2\text{O}} \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2 \uparrow$ . Самыми легкими атомами, очевидно, являются атомы водорода. Рассчитаем молярную массу распространенного в органической химии

восстановителя:  $M = n/0,1053 = 9,5n$ , где  $n$  – число атомов водорода в формульной единице. При  $n = 2$  молярная масса вещества равна 19 г/моль, под такую молярную массу невозможно подобрать какое-либо соединение. Тогда при  $n = 4$  молярная масса равна 38 г/моль. Скорее всего, это вещество содержит литий, так как молярная масса мала для атомов из остальных представленных веществ. Тогда, вычитая атомную массу лития и четыре атомные массы водорода, получим 27 г/моль, что соответствует алюминию и формула вещества –  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ .

Отсюда **8 = LiH**. Остались гидриды ртути и урана, ясно что формула вещества **9** представляет собой  $\text{ЭН}_3$  (из 2 моль **9** получается 3 моль  $\text{H}_2$ ). Так как ртуть не имеет степени окисления +3, то **9 =  $\text{UH}_3$** . Заметим, что бывают и высоковалентные гидриды, например,  $\text{LaH}_{12}$ , это вещества с особым строением, поэтому не получится легко определить степени окисления атомов. Такие вещества устойчивы только при очень экзотических условиях под огромным давлением, поэтому в задаче о них речи не идёт. **10** представляет собой гидрид ртути **10 =  $\text{HgH}_2$** .

При взаимодействии простых веществ можно получить  $\text{LiH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{UH}_3$ . Силан можно получить по реакции [13], однако данный способ плох тем, что в этой реакции выделяются и другие силаны (дисилан, трисилан и т.д.), а общий выход силанов достигает всего 20-30 %.

Силан рациональнее всего получать по следующей реакции:  $\text{LiAlH}_4 + \text{SiCl}_4 \xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} \text{SiH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ .

Способы получения фосфина:  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ ;  $\text{KOH} + \text{PH}_4\text{I} \rightarrow \text{KI} + \text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3\uparrow$ ;

$\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 3\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3\uparrow$ ;  $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{PH}_3\uparrow$ .

Гидрид ртути можно получить аналогично силану:  $\text{LiAlH}_4 + 2\text{HgCl}_2 \xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} \text{HgH}_2 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ .

### Система оценивания:

1. Формулы веществ X, A, B и уравнения реакций [1] – [7] по 1 б. Медь 1 б.	$1*3+1*7+1 = 11$ б.
2. Формулы веществ C, D, E и уравнение реакции [8] по 1 б., Купн 1 б., удобство 1 б.	$1*6 = 6$ б.
3. За каждый верный выбор по 1 б., неверный минус 1 б., но не меньше 0 баллов за вопрос. Уравнения реакций [9] – [12] и формулы веществ 1-4 по 1 б.	$(1+1+1)*4 = 12$ б.
4. Формулы веществ 5-10 по 1 б., за каждый верный выбор по 1 б., неверный минус 1 б., но не меньше 0 баллов за вопрос. Уравнения реакций [13] – [15] по 1 б., рациональные лабораторные способы получения по 2 б. (без условий 1,5 б., только идея 0,5 б., нерациональные 1 б.).	$1*6+1*3+1*3+2*3 = 18$ б.
<b>Всего:</b>	<b>47 баллов</b>

### Задание 2. (авторы М.С. Панов, В.А. Емельянов).

1. Есть несколько выходов на металл в этой задаче, например, через ядерную реакцию:

${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} = {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$ . Металл X – литий, числа – 3 и 6. Судя по избытку негашеной извести, которая в итоге в воде дает гидроксид кальция, вещество W – гидроксид лития. Двойной метасиликат алюминия-лития содержит метасиликат-анионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  и, следовательно, имеет состав  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ .

2. Уравнения реакций: [1]  $6\text{Li} + \text{N}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 2\text{Li}_3\text{N}$ ; [2]  $4\text{Li} + \text{O}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 2\text{Li}_2\text{O}$ ; [3]  $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$ ;

[4]  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2 + 2\text{CaO} \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{LiAlO}_2 + 2\text{CaSiO}_3$ ; [5]  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$ ;

[6]  $2\text{LiAlO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2\downarrow + 2\text{LiOH}$ ; [7]  $\text{LiOH} + \text{HCl} = \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;

[8]  $2\text{LiCl}_{\text{расплав}} \xrightarrow{t,^\circ\text{C}, \text{электролиз}} 2\text{Li} + \text{Cl}_2$ .

3. Элемент Y, находящийся в одной подгруппе в соседних клетках с литием – это натрий Na, элемент Z, обладающим диагональным сходством с литием, – это магний Mg. Уравнения реакций: [9]  $\text{Na} + \text{N}_2 \neq$ ;

[10]  $2\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{O}_2$ ; [11]  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ ; [12]  $3\text{Mg} + \text{N}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{Mg}_3\text{N}_2$ ; [13]  $2\text{Mg} + \text{O}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 2\text{MgO}$ ;

[14]  $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ . Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет.

4. Рассчитаем молярную массу комплекса алюминия  $M = M(\text{Al})/\omega(\text{Al}) = 27/0,871 = 31$  г/моль.

Видим, что на лиганды приходится всего 4 г на моль комплекса – это могут быть только гидрид-анионы, то есть V –  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ , тетрагидridoалюминат лития, алюмогидрид лития.

5. После обработкой водой продукта взаимодействия  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  с ацетоном ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ) образуется изопропиловый спирт (пропанол-2):  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ .

6. По условию, Li-органические соединения имеют состав  $\text{RLi}$ , т.е.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Li}$ . Тогда  $12n/(14n+1+7) = 0,75$ , откуда  $12n = 0,75(14n+8)$ ,  $12n = 10,5n+6$  или  $n = 4$ . Таким образом, U =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , n-бутиллитий,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . Уравнение реакции; [15]  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + 2\text{Li} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{LiBr}$ .

По Вант-Гоффу, при повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость реакции возрастает в постоянное для этой реакции число раз (коэффициент  $\gamma$ ). При повышении температуры от 0 до 20 °C период полураспада вещества **U** сократился в  $17 \cdot 60 / 107 = 9,53$  раза  $= \gamma^2$ . Следовательно, при повышении температуры еще на 20 градусов он сократится еще в  $\gamma^2 = 9,53$  раза и составит  $107 / 9,53 = \mathbf{11,23}$  мин.

7. Малорастворимый карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при пероральном введении поступает в желудок, где растворяется в соляной кислоте желудочного сока: **[16]**  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{LiCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

8. Здесь необходимо внимательно прочитать условие задачи. В момент приема количество препарата в плазме крови равно количеству лития до приема  $n(t) = n_0$ .

$$\text{То есть } n(t) = n_0 = (n_0 + \Delta n) \cdot 2^{-t/\tau_{1/2}}.$$

$$n_0 = C \cdot V = 0,7 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}} \cdot 5 \text{ л} = 3,5 \text{ ммоль}.$$

$$\Delta n = n_0 \cdot 2^{t/\tau_{1/2}} - n_0 = 3,5 \cdot 2^{12/24} - 3,5 = 1,45 \text{ ммоль}$$

А 600 мг карбоната лития содержит  $n(\text{Li}) = 2n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,6 \text{ г} / 74 \text{ г/моль} = 0,0162 \text{ моль} = 16,2 \text{ ммоль}$ .

Следовательно, в наших приближениях, в плазму крови попало  $\eta = \frac{\Delta n}{n(\text{Li})} = 0,0894$  или 8,94%.

9. Необходимо сравнить содержание лития в одной бутылке напитка и в 1200 мг карбоната лития.

$n(\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = V \cdot C / M = 1,69 \cdot 10^{-4}$  моль.  $n(\text{Li}^+)_{\text{цитрат}} = 3 \cdot n(\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 5,07 \cdot 10^{-4}$  моль.

$n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = m / M = 1,62 \cdot 10^{-2}$  моль.  $n(\text{Li}^+)_{\text{карбонат}} = 2 \cdot n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 3,24 \cdot 10^{-2}$  моль.

$N(\text{бутылок}) = n(\text{Li}^+)_{\text{карбонат}} / n(\text{Li}^+)_{\text{цитрат}} = 63,96 \approx \mathbf{64}$  бутылки.

### Система оценивания:

1. Элемент <b>X</b> , вещество <b>W</b> по 1 б., числа в ядерной реакции по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 4$ б.
2. Уравнения реакций [1] – [7] по 1 б., уравнение реакции [8] с условиями 1 б.	$1 \cdot 8 = 8$ б.
3. Металлы <b>Y</b> и <b>Z</b> по 1 б., уравнения реакций [10] – [14] и указание на отсутствие реакции [9] по 1 б., окрашивание пламени в желтый цвет 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 1 = 9$ б.
4. Состав соли <b>V</b> с расчетом 2 б., без расчета 1 б., название 1 б. (тетрагидроалюминат 0,5 б.).	$2 + 1 = 3$ б.
5. Структурная формула 1 б.	1 б.
6. Состав вещества <b>U</b> с расчетом 2 б., без расчета 1 б., название 1 б., структурная формула 1 б., уравнение реакций [15] 1 б., расчет времени 2 б.	$2 + 1 + 1 + 1 + 2 = 7$ б.
7. Растворяется в кислой среде 1 б., уравнение реакций [16] 1 б.	$1 + 1 = 2$ б.
8. Расчет доли препарата 4 б. (расчет количества лития в дозе 1 б.).	4 б.
9. Расчет числа бутылок 2 б.	2 б.
<b>Всего:</b>	<b>40 баллов</b>

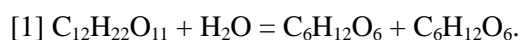
### Задание 3. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов).

1. Запишем формулу для массовой доли углерода в сахарозе и определим молярную массу последней:

$\omega(\text{C}) = 0,4211 = 12x / M(\text{сахароза}) \rightarrow M(\text{сахароза}) = 28,5x$ , где  $x$  – число атомов углерода в молекуле сахарозы. Теперь проведем расчет с использованием мольной доли углерода в сахарозе:  $\chi(\text{C}) = 0,2667 = x/a \Rightarrow a = 3,75x$ , где  $a$  – общее число атомов в молекуле сахарозы. Становится понятно, что значение  $x$  кратно четырем. Осуществим перебор:

Значение $x$	$M(\text{сахарозы})$ , г/моль	Значение $a$	Возможная формула
4	114	15	Варианта нет
8	228	30	Варианта нет
12	342	45	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Единственным вариантом с разумным количеством атомов водорода и наименьшим  $x$  является формула сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Запишем уравнение реакции гидролиза сахарозы:



В ходе гидролиза сахарозы образуются два изомера –  $\alpha$ -глюкоза и  $\beta$ -фруктоза.

Если не указан тип изомера « $\alpha$ » или « $\beta$ », то ответ оценивается в половину баллов.

Анализируя предложенное уравнение для средней скорости реакции можно определить ее размерность: [молярная концентрация]/[единица времени], один из классических вариантов – моль/л·с. Еще в данном уравнении присутствует стехиометрический коэффициент, который нормирует число превращений вещества на число химических реакций (в молях). Таким образом **скорость (гомогенной) химической реакции – число моль химических реакций, протекающих в единице объема в единицу времени**. Также под

скоростью химической реакции часто понимают **изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени, нормированное на стехиометрический коэффициент.**

Для мгновенной скорости используют уравнение **закона действующих масс:**

$v(\text{мгновенная}) = k \cdot C(\text{сахароза}) \cdot C(\text{воды})$ , где  $k$  – константа скорости реакции. Если участник не записал в уравнении концентрацию воды, но указал что, как правило, ее концентрация входит в константу скорости, потому что она во много раз превышает концентрацию сахарозы и практически не изменяется в ходе реакции, то такой ответ оценивается полным баллом.

Средняя скорость показывает число моль химических реакций, отнесенных к интервалу (конечному промежутку) времени. Мгновенная скорость являет число моль химических реакций в единицу времени, происходящих в данный момент времени или за бесконечно малый промежуток времени.

2. Запишем уравнение для массовой доли сахарозы:

$$\begin{aligned} 0,2 &= m(\text{сахароза})/m(\text{раствора}) = m(\text{сахароза})/(m(\text{сахароза}) + m(\text{вода})). \\ 0,2m(\text{сахароза}) + 0,2m(\text{вода}) &= m(\text{сахароза}) \\ m(\text{сахароза})/m(\text{вода}) &= 1/4. \end{aligned}$$

Можно было решить иначе: 100 г такого раствора содержит 80 г воды и 20 г сахарозы и отсюда легко получается нужное соотношение. Теперь найдем соотношение для приготовления 4 М раствора соляной кислоты:

$$\begin{aligned} n(\text{HCl})/V(\text{р-ра}) = 4 &= n(\text{HCl}) \cdot \rho / m(\text{р-ра}) = n(\text{HCl}) \cdot \rho / (m(\text{вода}) + m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})) = \\ &= m(\text{HCl}) \cdot \rho / [M(\text{HCl}) \cdot (m(\text{вода}) + m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}))] = \\ &= m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}) \cdot \omega(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}) \cdot \rho / [M(\text{HCl}) \cdot (m(\text{вода}) + m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}))]. \end{aligned}$$

Осталось выразить массовое отношение, а затем перейти к объемному:

$$\begin{aligned} m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}) \cdot \omega(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}) \cdot \rho / [M(\text{HCl}) \cdot (m(\text{вода}) + m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}))] &= 4; \\ 4 \cdot 36,5(m(\text{вода}) + m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})) &= m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}}) \cdot 0,365 \cdot 1070; \\ m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})/m(\text{вода}) &= 4 \cdot 36,5 / (0,365 \cdot 1070 - 4 \cdot 36,5) = 0,597. \end{aligned}$$

Так как  $\rho = m(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})/V(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})$ , то  $V(\text{HCl}_{\text{конц р-р}})/V(\text{вода}) = 0,597/1,18 = 0,506 \approx 0,51 \approx 1/2$ . Заметим, что плотность конечного раствора необходимо подставлять в г/л, так как  $V(\text{р-ра})$  измеряется в литрах. Можно было решить иначе – 100 мл такого раствора содержит  $4 \cdot 0,1 = 0,4$  моль  $\text{HCl} = 14,6$  г  $\text{HCl}$ , такую массу  $\text{HCl}$  содержит **40 г концентрированного раствора  $\text{HCl}$** . При этом 100 мл раствора имеет массу  $100 \cdot 1,07 = 107$  г, из которых  $107 - 40 = 67$  г – **масса добавленной воды**. Остальные действия аналогичны предыдущим.

3. Из приближения  $v_{\text{мгновенная}} \approx v_{\text{средняя}}$  следует:  $kC \approx -\Delta C/\Delta t \Rightarrow k = -\Delta C/\Delta t \cdot C$ . Выход реакции определяется как  $\eta = (C_0 - C)/C_0$ , тогда  $1 - C/C_0 \Rightarrow -C/C_0 = \eta - 1 \Rightarrow C_0/C = -1/(\eta - 1)$ . Осталось выразить  $k$ :  $k = -\Delta C/\Delta t \cdot C = (C_0 - C)/\Delta t \cdot C = (1/\Delta t) \cdot (C_0/C - 1) = (1/\Delta t) \cdot (-1/((\eta - 1) - 1)) = \eta/(1 - \eta) \Delta t = k$ . Рассчитаем значения констант скоростей:

$$k(27^\circ\text{C}) = 0,21/(1 - 0,21)19 = 0,014 \text{ мин}^{-1}, k(38^\circ\text{C}) = 0,165/(1 - 0,165)6 = 0,033 \text{ мин}^{-1}.$$

Если значения констант скоростей указаны без размерностей, то пункт оценивается в половину баллов.

4. Оценим температурный коэффициент:  $\gamma^{(38-27)/10} = 0,033/0,014 = 2,36 \Rightarrow \gamma = 2,36^{10/11} = e^{(10/11)\ln 2,36} = 2,18$ .

Функция  $k(T)$  не линейная, она является экспоненциальной (показательной), чтобы заметить это достаточно посмотреть на формулу, описывающую правило Вант-Гоффа. Более точным уравнением зависимости константы скорости от температуры является уравнение Аррениуса:  $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, а  $E_a$  – энергия активации.

**Помимо температуры константа скорости реакции гидролиза сахарозы сильно зависит от концентрации катализатора – кислоты.** Чем больше концентрация кислоты, тем легче и быстрее протекает гидролиз, поэтому с увеличением концентрации кислоты константа скорости заметно увеличивается. С увеличением концентрации кислоты уменьшается энергия активации реакции гидролиза.

5. Масса 100 г 20 % раствора сахарозы имеет объем  $v = m/\rho = 100/1,08 = 92,59$  мл. Тогда  $C_0(\text{сахароза}) = 20/342 \cdot 0/09259 = 0,6316$  М. Не забудем учесть разбавление в ходе перемешивания растворов реагентов:  $C_0(\text{сахароза}) = 0,6316/2 = 0,3158$  М. Так как приближенно можно считать, что в ходе реакции объем раствора не изменяется, то можно записать  $C = C_0 \cdot (1 - \eta)$ .

Тогда в первом опыте  $C_1(\text{сахароза}) = 0,3158 \cdot (1 - 0,21) = 0,2494 \approx 0,250$  М, а во втором опыте

$C_2(\text{сахароза}) = 0,3158 \cdot (1 - 0,165) = 0,2637 \approx 0,264$  М. Поскольку  $\text{HCl}$  является катализатором, а не реагентом, то он не затрачивается в ходе реакции, поэтому  $C_1(\text{HCl}) = C_2(\text{HCl}) = 4/2 = 2$  М.

6. Если простая реакция является одностадийным превращением, то **сложная реакция протекает в несколько стадий (несколько простых реакций)**. Примеры реакций:

- 1) мономолекулярная реакция распада молекулы хлора при освещении ультрафиолетом  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}\cdot$ ;
- 2) бимолекулярная реакция взаимодействия двух частиц, например  $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot = \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$ ;
- 3) тримолекулярная реакция гибели радикалов  $2\text{Cl}\cdot + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$ , где  $\text{M}$  – частица газа или стенка сосуда.

Четырех- и более молекулярных реакций не найдено, так как **вероятность одновременного столкновения четырех частиц в одной малой области пространства крайне мала** (на самом деле даже тримолекулярные реакции можно пересчитать по пальцам одной руки). Реакция гидролиза сахарозы является сложной, это

можно понять по тому, что реакция является каталитической, а, значит, содержит более одной стадии.

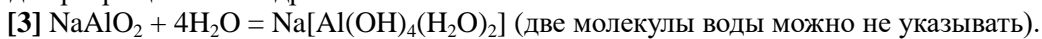
7. Поскольку скорость реакции гидролиза зависит от концентрации кислоты, а кислота не является реагентом, то гидролиз сахарозы – каталитическая реакция. Определений катализа существует немало, одно из лучших определений ему дал выдающийся химик-каталик Боресков Г.К. Оно звучит так: «катализ феноменологически определяется как возбуждение химических реакций или изменение скорости химических реакций под действием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав». Для ответа на вопрос участнику олимпиады достаточно написать о катализе как о явлении изменения скорости химической реакции под действием катализатора. С помощью катализатора невозможно увеличить равновесный выход целевого продукта, так как катализатор не влияет на положение химического равновесия, а лишь изменяет скорость его достижения.

8. Попробуем получить формулу **A**, исходя из массовой доли кислорода, представив его формулу в виде оксида  $\text{Э}_2\text{O}_n$ :  $0,4706 = 16n / (2M(\text{Э}) + 16n) \rightarrow M(\text{Э}) = 9n$ .

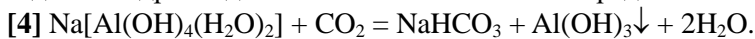
При  $n = 1$  получаем **A** =  $\text{Be}_2\text{O}$ , однако степень окисления +1 для бериллия не характерна. При  $n = 2$  вариантов нет, а при  $n = 3$  получаем **A** –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; оксид алюминия действительно является основным компонентом глинозема. При сплавлении оксида алюминия со щелочью образуется средняя соль:



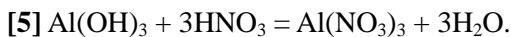
В водной среде алюминат натрия полностью гидролизуется с образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  который в щелочной среде превращается в гидроксокомплекс:



При пропускании углекислого газа через раствор этого комплекса среда подкисляется, что вызывает осаждение гидроксида алюминия в слабокислой среде:



Далее, гидроксид алюминия вступает в реакцию с азотной кислотой с образованием раствора нитрата алюминия:

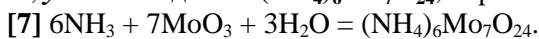


Теперь расшифруем соединение **F**. По плотности газа можно вычислить его молярную массу:

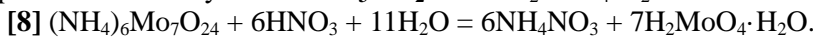
$$\rho = pM/RT = 1 \cdot M / 0,082 \cdot 273 = 2,86 \Rightarrow M = 64 \text{ г/моль},$$

что соответствует сернистому газу, а значит бинарное вещество **F**, скорее всего, представляет собой сульфид. Если **F** содержит  $x$  атомов серы, то  $M(\text{F}) = 10 / (2,8 / 22,4x) = 80x$ . Если  $x = 1$ , то **F** –  $\text{Mg}_2\text{S}$  или  $\text{TiS}$ ; ни одно из этих соединений не может присутствовать в природе в виде минерала. Если  $x = 2$ , то **F** –  $\text{MoS}_2$ . Сульфид молибдена(IV) является основным компонентом молибденита, к тому же название минерала намекает на содержание молибдена в **F**. При сжигании сульфидов обычно образуется оксид (кроме ртути и серебра) и  $\text{SO}_2$ :  $[6] 2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ .

Судя по условию задачи, при взаимодействии  $\text{MoO}_3$  с аммиаком образуется соль состава  $(\text{NH}_4)_x\text{Mo}_y\text{O}_{4x}$ . Запишем уравнение электронейтральности:  $x + 6y = 8x \rightarrow 6y = 7x$ . Наименьшим из решений является пара  $x = 6, y = 7$  и тогда **H** –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , парамолибдат аммония. Тогда:

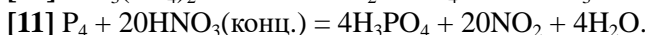
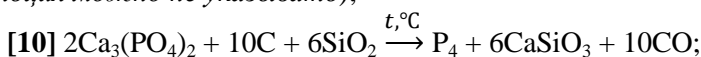


При реакции соли слабой кислоты с сильной кислотой должна образовываться слабая кислота, значит **I** –  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Если при стоянии над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соединение **I** теряет 1 моль воды, то  $M(\text{I}) = 180 / 0,1 = 180 \text{ г/моль}$ , что хорошо соответствует **I** –  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

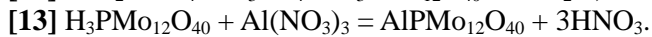
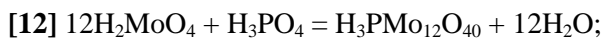


Ясно, что если **X** содержит фосфор, то минерал **J** является его источником. Прокаливание фосфата кальция с коксом и диоксидом кремния является основным способом получения белого фосфора **L** –  $\text{P}_4$ , а реакция между  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и серной кислотой является основным промышленным способом получения фосфорной кислоты **K** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

$[9] \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (кристаллизационную воду в составе сульфата кальция можно не указывать);



В расчете на 1 атом фосфора  $M(\text{X}) = 31 / 0,01676 = 1850 \text{ г/моль}$ . Скорее всего, столь большая молярная масса **X** обусловлена наличием большого количества атомов молибдена и кислорода по аналогии с соединением **H**. Попробуем оценить число групп  $\text{MoO}_3$  в **X**:  $1850 / 144 = 12,85$ , следовательно, в состав **X** входит не более 12 групп  $\text{MoO}_3$ . Если **X** содержит ровно 12 групп  $\text{MoO}_3$ , тогда  $M(\text{остаток}) = 1850 - 144 \cdot 12 = 122 \text{ г/моль}$ , что соответствует 1 атому фосфора, 1 атому алюминия и четырем атомам кислорода, тогда **X** –  $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , фосфомолибдат алюминия. Поскольку **M** и **E** реагируют 1 к 1, то **M** –  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , фосфомолибденовая кислота:



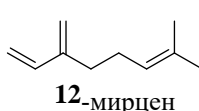
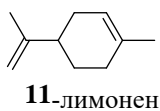
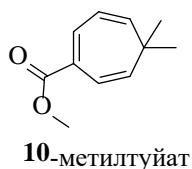
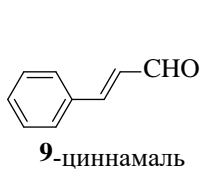
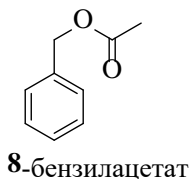
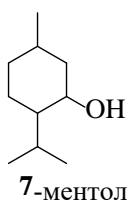
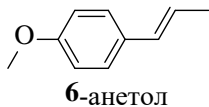
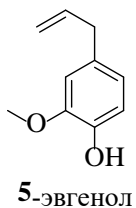
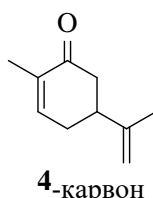
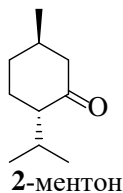
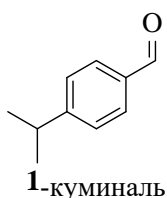
**Система оценивания:**

1. Формула сахарозы, уравнение реакции [1] по 1 б., тривиальные названия продуктов гидролиза по 1 б., словесное определение скорости реакции – 1 б., уравнение закона действующих масс и его название по 1 б. Различие между понятиями «средняя» и «мгновенная» скорость – 1 б.	$1+1+2*1+1+2*1+1 = 8 \text{ б.}$
2. Соотношение для воды и сахарозы – 1 б., соотношение для воды и соляной кислоты – 2 б.	$1+2 = 3 \text{ б.}$
3. Значения констант скоростей по 2 б.	$2*2 = 4 \text{ б.}$
4. Температурный коэффициент – 2 б., нелинейность функции $k(T)$ – 1 б., зависимость константы скорости от концентрации кислоты – 1 б.	$2+1+1 = 4 \text{ б.}$
5. Концентрации соляной кислоты и сахарозы по 1 б.	$1+1 = 2 \text{ б.}$
6. Определение сложной реакции 1 б., примеры простых реакций по 1 б. Объяснение 1 б., тип реакции гидролиза 1 б.	$1+1*3+1+1 = 6 \text{ б.}$
7. Каталитическая реакция гидролиза 1 б., определение катализа – 1 б., вывод о равновесном выходе 1 б.	$1+1+1 = 3 \text{ б.}$
8. Формула вещества X 1 б., веществ А-М по 0,5 б., уравнения реакций [2]-[13] по 1 б.	$1+0,5*12+12 = 19 \text{ б.}$
<b>Всего:</b>	<b>49 баллов</b>

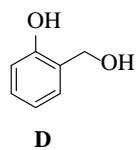
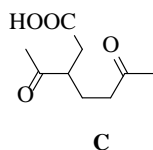
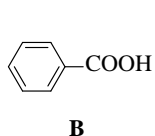
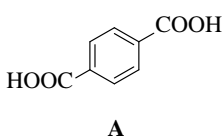
**Задание 4. (автор В.Н. Конев).**

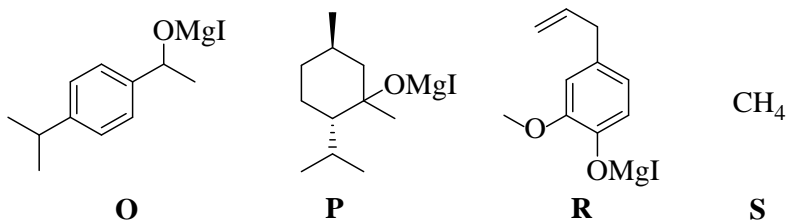
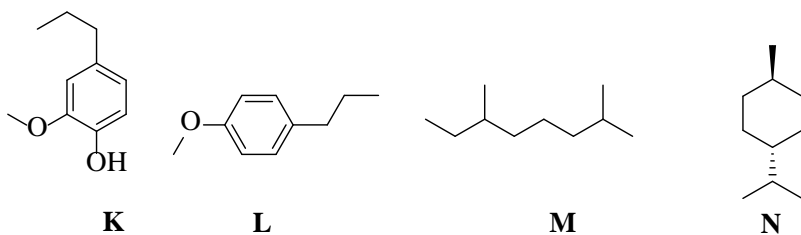
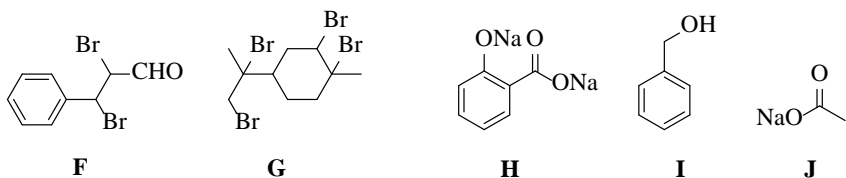
1. 1 - куминаль, 2 - ментон, 3 - метилсалицилат, 4 - карвон, 5 - эвгенол, 6 - анетол, 7 - ментол, 8 - бензилацетат, 9 - циннамаль, 10 - метилтуйат, 11 - лимонен, 12 - мирцен.

2.

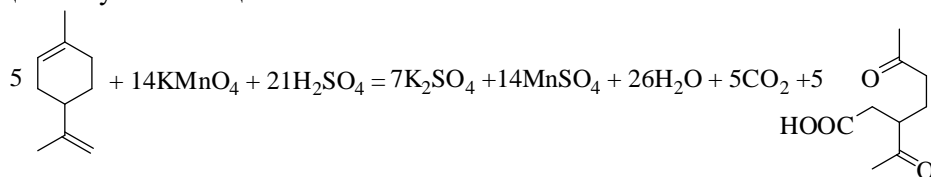


3.

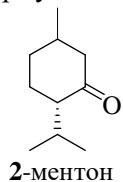




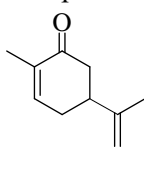
4. Уравнение реакции получения вещества С.



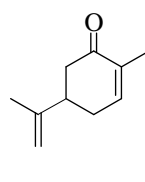
5. Формулы и названия стереоизомеров.



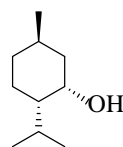
(2*S*, 5*R*)-2-изопропил-5-метилциклогексан-1-он



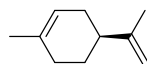
(*S*)-2-Метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-ен-1-он



(*R*)-2-Метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-ен-1-он

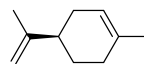


(1*S*, 2*S*, 5*R*)-2-изопропил-5-метилциклогексан-1-ол



**11-лимонен**

(*S*)-1-Метил-4-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-1-ен



(*R*)-1-Метил-4-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-1-ен

**Система оценивания:**

1. Верное соответствие № соединения – тривиальное название, по 1 б.	1*12 = 12 б.
2. Структурные формулы веществ 1-12, по 1 б.	1*12 = 12 б.
3. Структурные формулы соединений А-С по 1 б.	1*18 = 18 б.
4. Уравнение реакции	2 б.
5. Структурные формулы по 1 б, названия стереоизомеров по 0.5 б.	1*6+0,5*4= 8 б.
<b>Всего:</b>	<b>52 балла.</b>