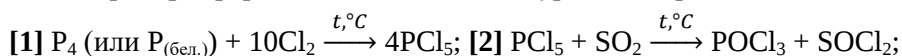
**Задание 1. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)**

1. Таких веществ можно придумать довольно много, например H_2O и любой жидкий углеводород C_xH_y , H_2O и CCl_4 или H_2O и перфторорганические вещества, такие как перфтордекалин $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$.

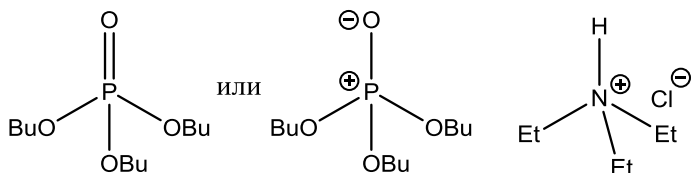
Разное расположение жидкостей в сосуде по высоте обеспечивается их различными **плотностями**. Например, если капля жидкости 1 объемом V_1 находится внутри жидкости 2, то на жидкость 1 действуют диаметрально противоположно направленные сила Архимеда и сила тяжести: $F_{\text{общ}} = F_{\text{арх}} - F_{\text{тяж}} = \rho_2 g V_1 - m_1 g = \rho_2 g V_1 - \rho_1 g V_1 = g V_1 (\rho_2 - \rho_1)$. Заметим, что в случае $\rho_2 > \rho_1$ разность сил больше 0 и капля жидкости 1 будет выталкиваться вверх. Интересно, что в случае нахождения жидкостей в невесомости ($g = 0$) никакого расслоения происходить не будет.

Экстракт – органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения.

2. При сжигании фосфора в избытке хлора образуется **PCl_5 , хлорид фосфора(V) (вещество А)**. При взаимодействии пентахлорида фосфора с сернистым газом образуется вещество **В**. Заметим, что ТБФ ($\text{PO}(\text{OBu})_3$) образуется по реакции **В** с бутанолом, значит **В** – **POCl_3 , хлористый фосфорил**. Отметим, что в качестве правильных названий засчитываются и многие другие варианты, например для PCl_5 – фосфор пятихлористый или оксохлорид фосфора для POCl_3 . Запишем уравнения реакций [1] – [3]:



[3] $\text{POCl}_3 + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{PO}(\text{OBu})_3 + 3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Структурные формулы ТБФ и хлорида триэтиламмония представлены на изображении ниже.



РЗЭ – редкоземельные элементы. Чаще всего к РЗЭ относят элементы 3 группы (III(B) для короткопериодной ПСХЭ), кроме элементов 7 периода, то есть Sc, Y, La и 14 4f-элементов, всего **17 элементов**. Иногда Sc не включают в РЗЭ, поэтому ответ без него (**16 шт.**) тоже считается верным.

РЗЭ очень сложно разделить ввиду их крайне схожих химических свойств. Это объясняется почти одинаковым строением наружных электронных уровней их атомов, электронная конфигурация которых может быть представлена краткой формулой $(n-1)d^1ns^2$ либо $(n-1)d^0ns^2$. При образовании катиона удаляются электроны с внешних d- и s-оболочек, далёких от ядра, и увеличение заряда ядра практически не сказывается на свойствах атомов (из-за высокой степени экранирования электронами внутренних оболочек). Для РЗЭ наиболее характерна степень окисления +3, при этом ионные радиусы их катионов оказываются очень близкими, что и предопределяет схожесть их свойств. По химической активности большинство РЗЭ в виде простых веществ напоминают магний и кальций.

3. Для получения выражения, связывающего R с D и g, нужно вынести член в знаменателе $C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}$ за скобку:

$$R = \frac{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}}{\frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} + 1} = \frac{Dr}{1 + Dr}$$

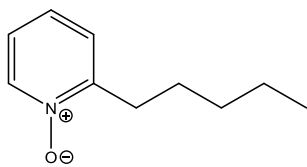
В случае однократной экстракции можно записать выражение для доли и концентрации в водной фазе неэкстрагированного вещества:

$$\alpha_{\text{водн}} = 1 - R = \frac{1}{1 + Dr}; C_{X, \text{водн}}^{n=1} = C_{X, \text{водн}}^0 \cdot \alpha_{\text{водн}}$$

То есть концентрация вещества в водной фазе уменьшается в $\alpha_{\text{водн}}$ раз каждую экстракцию. Тогда для n-кратной экстракции можно записать:

$$R_n = 1 - \alpha_{\text{водн}}^n = 1 - \frac{1}{(1 + Dr)^n}$$

4. Структурная формула α -амилпиридин-N-оксида приведена на рисунке слева внизу.



Высаливатель – вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов. Например, в случае катиона уранила присутствие NaNO_3 приводит к образованию недиссоциированных молекул $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которые экстрагируются в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}_3$, где L - α -амилпиридин-N-оксид.

По условию задачи $D = 392$, $r = 1$ (равные объёмы органической и водной фаз), поэтому можно рассчитать степень извлечения:

$$R = \frac{Dr}{1 + Dr} = \frac{392}{393} = 99,745 \%$$

Отметим, что в аналогичных условиях при экстракции 1 М раствором ТБФ в хлороформе извлекают всего 74,8 % урана.

5. Уравнение экстракции железа(III) по условию задачи записывается аналогично золоту, за исключением источника элемента:



6. Рассчитаем мольное соотношение Au:Fe в черновом золоте с $\omega(\text{Fe}) = 5 \%$ (1 балл):

$$\frac{n(\text{Au})}{n(\text{Fe})} = \frac{56m(\text{Au})}{197m(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 0,95}{197 \cdot 0,05} = \frac{5,4}{1}$$

Рассчитаем степени извлечения для золота и для железа(III) (по 0,5 балла):

$$R_M = \frac{D_M r}{1 + D_M r} \Rightarrow R_{\text{Au}} = 98,59 \%; R_{\text{Fe(III)}} = 9,58 \%;$$

Мольное соотношение Au:Fe в готовом продукте будет определяться этим соотношением элементов в органической фазе, которое можно найти следующим образом (1 балл):

$$R = \frac{n_{X, \text{орг}}}{n_{X, \text{водн}}^0} \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} \frac{1}{5,4} = \frac{98,59}{9,58} = 10,29 \Rightarrow \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 55,57$$

Найдём мольные доли металлов в готовом продукте (по 0,5 балла), а затем массовую долю золота в нём (1 балл):

$$\frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = \frac{\chi_{\text{Au}}}{\chi_{\text{Fe}}} = 55,57 \Rightarrow \chi_{\text{Au}} = \frac{55,57}{56,57} = 98,23\%; \chi_{\text{Fe(III)}} = \frac{1}{56,57} = 1,77\%;$$

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{Au}} \cdot 197}{n_{\text{Au}} \cdot 197 + n_{\text{Fe}} \cdot 56} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{1}{55,57}} = 99,49\%$$

Независимо от способа решения, расчёт массовой доли золота в готовом продукте суммарно оценивается в 5 баллов.

7. Для нахождения мольного соотношения Au:Fe в черновом золоте нужно решить обратную задачу. Найдём мольное соотношение металлов в золоте с его массовым содержанием в 99,99% (1 балл), затем используем соотношение степеней извлечения металлов и найдём мольное соотношение металлов в черновом золоте (1 балл). По полученному соотношению найдём массовое содержание железа в черновом золоте (1 балл):

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{1}{1 + \frac{56}{197} \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Au}}}} = 99,99\% \Rightarrow \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}} = 2843 \Rightarrow \frac{R_{\text{Au}}}{R_{\text{Fe(III)}}} = \frac{n_{\text{Au, орг}}}{n_{\text{Au, водн}}^0} \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), орг}}} = 2843 \frac{n_{\text{Fe(III), водн}}^0}{n_{\text{Au, водн}}^0} = 10,29$$

$$\frac{n_{\text{Au, водн}}^0}{n_{\text{Fe(III), водн}}^0} = 276,3$$

Найдём массовое содержание железа в черновом золоте:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}}} = \frac{1}{1 + \frac{197}{56} 276,3} = 0,103 \%$$

Система оценивания:

1.	Пара несмешивающихся веществ – 2 б., указание на плотность – 1 б., определение экстракта – 1 б.	2+1+1 = 4 б.
2.	Уравнения реакций [1] – [3], структурные формулы продуктов реакции [3], названия веществ А, В – по 1 б., аббревиатура и число РЗЭ – по 1 б., объяснение сходства химических свойств (конфигурации) – 1 б.	1·3+1·2+1·2+1·2+1 = 10 б.

3.	Выражение для $R = f(D,r)$ для однократной экстракции и для n -кратной экстракции – по 3 б.	3+3 = 6 б.
4.	Структурная формула – 1 б., высаливатель и его роль – по 1 б., степень извлечения урана в орг. фазу – 3 б.	1+1+2+3 = 6 б.
5.	Уравнение экстракции железа(III) – 2 б.	2 б.
6.	Чистота золота при однократной экстракции, найденная любым правильным способом – 5 б.	5 б.
7.	Максимальное массовое содержание железа, найденное любым правильным способом – 3 б.	3 б.
	Всего:	36 баллов

Задание 2. (авторы Д.Н. Дмитриев, Д.Р. Халиуллина, М.С. Панов).

1. Формула плотности по водороду: $D = M(A)/M(H_2)$. Следовательно, $M(A) = D \cdot M(H_2) = 13,5 \cdot 2 = 27$ г/моль. Число протонов в атоме равно числу электронов, а так как число нейтронов и число электронов равны, то все три числа равны друг другу. Следовательно, число протонов равно $18/3 = 6$. Таким образом, молекула **A** содержит в своем составе углерод. Так как молярная масса вещества **A** мала, можно сделать вывод о том, что элементы, которыми она образована, находятся в 1 и 2 периодах. Единственной трехатомной кислотой, подходящей под данные критерии, является синильная кислота HCN.

2. Номенклатурное название – циановодород(-ная кислота), тривиальное – синильная кислота. Называется синильной, потому что при взаимодействии с солями железа дает ярко-синие комплексы. Представитель семейства розоцветных, имеющий схожий запах с синильной кислотой – миндаль.

3. Рассчитаем число молекул в объемах, обозначенных в задаче.

Для рабочей зоны: $m(HCN) = 155 \cdot 0,3 = 46,5$ мг = 0,0465 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,0465/27 = 0,001722$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_A = 0,001722 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,037 \cdot 10^{21}$ частиц.

Для населенного пункта: $m(HCN) = 3,5 \cdot 0,01 = 0,035$ мг = 0,000035 г;

$n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 0,000035/27 = 1,296 \cdot 10^{-6}$ моль;

$N(HCN) = n(HCN) \cdot N_A = 1,296 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,804 \cdot 10^{17}$ частиц.

4. Для нахождения молярной концентрации нужно посчитать количество вещества, приходящееся на единицу объема. $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$; $0,07 \text{ мг/дм}^3 = 0,07 \text{ мг/л}$.

$0,07 \text{ мг} = 0,00007 \text{ г}$; $n(HCN) = 0,00007/27 = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль; $C(HCN) = 2,593 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Деактивация раствора происходит под действием кислорода как наиболее реакционноспособного вещества в составе воздуха. При этом могут образоваться несколько продуктов: $2HCN + O_2 = 2HOCN$ (циановая кислота) $\rightleftharpoons 2HNCO$ (изоциановая кислота); $2HCN + O_2 = 2CO + H_2O + N_2$ (азот).

5. $m(HCN) = \rho \cdot V = 0,69 \cdot 2 = 1,38$ г. $n(HCN) = m(HCN)/M(HCN) = 1,38/27 = 0,051$ моль.

Так как изменением плотности раствора в результате смешения можно пренебречь, будем считать, что $\rho = 1$ г/мл, тогда $V_{\text{р-ра}} = 101,4$ мл. Молярная концентрация $C_0(HCN) = n(HCN)/V_{\text{р-ра}} = 0,051/0,1014 = 0,5$ моль/л.

Для расчета pH используем формулу для концентрированных слабых кислот, для которых $[H^+] \ll C_0(HCN)$.

$$K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_0(HCN) - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C_0(HCN)} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a C_0} \approx 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \text{ pH} = -\lg[H^+] = 4,59.$$

В результате смешения растворов объем станет равным 151,4 мл, а количество вещества увеличится на $(0,005 \cdot 50)/27 = 0,00926$ моль. Следовательно, молярная концентрация станет равна $0,06026/0,1514 = 0,4$ моль/л.

6. Простое вещество **X** – углерод, так как известно, что он имеет наибольшее количество аллотропных модификаций. Примеры аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерен, лонсдейлит, углеродные нанотрубки, графен. Раз речь идет про неполное окисление углерода, то вещество **Y** – CO, а реакция [1] выглядит так:



Определим состав молекулы вещества **Z**. По условию, в ней на четыре атома двух элементов приходится 10 протонов. Из этого следует, что в ней обязан быть водород, варианты молекул с 10 протонами: Li_3H , BeH_2 , NH_3 . Из этого списка Li_3H выглядит неправдоподобно, да и лишь аммиак является газом, то есть **Z** – NH_3 . Таким образом реакция [2] может быть записана следующим образом: [2] $CO + NH_3 = HCN + H_2O$.

7. Строение молекулы **B** (CO): $^-\text{C} \equiv \text{O}^+$

Строение молекулы **A** (HCN) – обе формы: $A_1 = \text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ $A_2 = \text{H} - \text{N} = \text{C}$

Ядовитой является вторая форма, A_2 , так как она содержит двухвалентный углерод.

Оба вещества, угарный газ и синильная кислота являются токсичными. Угарный газ легко образует комплексы с гемоглобином, понижая связывание гемоглобина с кислородом, а синильная кислота образует прочнейшие

комплексы с ионами железа, в том числе с теми, что находятся в составе активных центров ферментов, при этом они теряют свойства, нарушая разные метаболические пути, в том числе клеточное дыхание.

Константа равновесия процесса изомеризации $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ равна $K_p = \frac{\bar{P}(\text{HCN})}{\bar{P}(\text{HNC})} = \frac{\bar{\chi}(\text{HCN})}{\bar{\chi}(\text{HNC})} = \frac{99.5\%}{0.5\%} = 199$,

где $\bar{P}$ – равновесное давление, $\bar{\chi}$ – равновесная мольная доля.

8. Реакция [3] – реакция нейтрализации синильной кислоты. Затем по условию полученную соль окисляют серой, при этом образуется тиоцианат калия. Это соединение образует кроваво-красные растворы с солями железа(III). В этом растворе содержатся разные формы общей формулой $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, где n варьируется от 1 до 5, но расчет по массовой доле позволяет заключить, что продуктом реакции [5] подразумевалось вещество состава $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Цианид калия в реакции [6] с высокой константой равновесия образует гексацианокомплекс железа(II), широко известным свойством которого является способность реагировать с солями железа(III) с выпадением осадка синего цвета, во многих источниках описываемый составом $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, что может быть подтверждено расчетом массовой доли калия. В реакции [8] нитрат серебра(I) реагирует с избытком цианистого калия, при этом серебро(I) образует комплекс с координационным числом $\text{KЧ}=2$. Этот цианокомплекс по дальнейшей реакции на схеме восстанавливается цинком до металлического серебра, при этом цинк окисляется до степени окисления +2 с соответствующим $\text{KЧ}=4$. Уравнения реакций:

[3] $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} (\text{B}) + \text{H}_2\text{O}$; [4] $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN} (\text{C})$; [5] $3\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{SCN})_3 (\text{D}) + 3\text{KCl}$;

[6] $6\text{KCN} + \text{FeCl}_2 = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{E}) + 2\text{KCl}$; [7] $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3 = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{F}) + 3\text{KCl}$;

[8] $2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] (\text{G}) + \text{KNO}_3$; [9] $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Ag}$;

Систематические названия веществ: **B** – KCN – цианид калия; **C** – KSCN – тиоцианат или роданид калия; **E** – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия; **F** – $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) железа(III)-калия;

Тривиальные названия веществ: **E** – желтая кровавая соль; **F** – берлинская лазурь, турнбулева синь.

Система оценивания:

1.	Установление формулы соединения A 1 б., расчеты 1 б.	1+1=2 б.
2.	Названия по 0,5 б., происхождение названия 0,5 б., миндаль 0,5 б.	2·0,5+0,5+0,5=2 б.
3.	Расчеты числа молекул A по 1 б.	1+1=2 б.
4.	Расчет концентрации 1 б. Уравнение реакции 1 б.	1+1=2 б.
5.	Расчет концентраций по 1 б., pH 2 б.	1+1+2=4 б.
6.	Вещества X–Z по 0,5 б., аллотропы по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	3·0,5+4·0,5+2·1=5,5 б.
7.	Строение молекул по 0,5 б., указание ядовитой формы 1 б. (неверное минус 1 б.), механизмы действия по 0,5 б., константа равновесия 2 б.	3·0,5+1+2·0,5+2=5,5 б.
8.	Формулы веществ B–G по 0,5 б., уравнения реакций [3–9] по 1 б., систематические названия B, C, E и F , тривиальные названия E и F по 0,5 б.	6·0,5+7·1+(4+2)·0,5=13 б.
	Всего	36 баллов

Задание 3. (авторы А.С. Романов, Д.Е. Насохов)

1. При сжигании серосодержащего соединения в избытке кислорода образуется **сернистый газ (сернистый ангидрид) A = SO₂**, который действительно бесцветный и обладает резким запахом жженных спичек. Дальнейшее окисление SO₂ включает в себя образование **серного газа (серного ангидрида) B = SO₃**. Теперь можно написать уравнения реакций:

[1] $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C, p, кат}} 2\text{SO}_3$; [2] $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; [3] $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$; [4] S_8 (или S) + 8O₂ $\xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} 8\text{SO}_2$; [5] $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. **Олеумом называют раствор серного ангидрида (SO₃) в серной кислоте (H₂SO₄)**. При взаимодействии SO₃ с чистой водой выделяется очень большое количество тепла, вследствие чего происходит закипание раствора с образованием очень устойчивого и трудноулавливаемого сернокислотного аэрозоля (тумана). При взаимодействии серного ангидрида с концентрированной серной кислотой тепла выделяется заметно меньше, это позволяет отводить его на теплообменниках и использовать для получения электрической энергии и обогрева близлежащих жилых домов.

3. Концентрированная серная кислота проявляет довольно сильные окислительные свойства, а также может действовать как водоотнимающий агент. С иодидом калия H₂SO_{4(конц.)} реагирует, бурно окисляя его с образованием иода. В среде H₂SO_{4(конц.)} перманганат-ион протонируется с промежуточным образованием марганцовой кислоты, которая протонируется далее и затем отщепляет молекулу воды (HMnO₄ + H⁺ → MnO₃⁺ + H₂O) с образованием иона MnO₃⁺. На заключительной стадии MnO₃⁺ присоединяет молекулу HMnO₄ и в результате отщепления иона H⁺ (MnO₃⁺ + HMnO₄ → Mn₂O₇ + H⁺) образуется оксид марганца(VII). H₂SO_{4(конц.)} медленно растворяет оксид свинца(IV), при этом в раствор переходят ионы, содержащие свинец в степени окисления

+4, которые быстро окисляют имеющийся в растворе кислород. Металлическое железо пассивируется в среде $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$, поэтому для протекания реакции необходимо нагревание.

[6] $8\text{KI} + 9\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 8\text{KHSO}_4 + 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$; [7] $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; [8] $2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{PbSO}_4$ (или $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$) + $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; [9] $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (или $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$) + $3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Указание K_2SO_4 вместо KHSO_4 оценивается половиной баллов за реакцию.

4. Окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет и в зеленый цвет говорит о присутствии в соединениях калия и бария соответственно. В таком случае $\text{C} = \text{K}_2\text{O}$, $\text{D} = \text{BaO}$ и $\text{H} = \text{KCl}$. Догадаться об этих металлах можно и без этой информации, используя данные об образовании поташа (K_2CO_3). Отсюда можно понять, что степень окисления оксидов изменяется от +1 до +5 и тогда нерастворимым в кислотах и щелочах сульфатом двухвалентного металла является сульфат бария. Амфотерный оксид E трёхвалентного металла входит в состав глинозема и сапфира, что наводит на мысль об алюминии и тогда $\text{E} = \text{Al}_2\text{O}_3$. Несомненно, основным компонентом оконного стекла является нерастворимый в воде кислотный оксид $\text{F} = \text{SiO}_2$. Поскольку катализатор называется ванадиевым, а G – играет главную каталитическую роль, то $\text{G} = \text{V}_2\text{O}_5$. Запишем уравнения реакций:

[10] $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$; [11] $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$; [12] $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

[13] $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (или другой олигосиликат, кроме Na_4SiO_4) + H_2O ;

[14] $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}, \text{O}_2} \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (или с O_2 в реагентах и N_2 в продуктах).

БАВ – Барий-Алюминий-Ванадиевый катализатор. В качестве примеров оксидов со степенями окисления элементов +6, +7, +8 можно предложить SO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4 .

5. При взаимодействии K_2O с SO_3 может образоваться K_2SO_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, но только последний разлагается водой с образованием кислой соли KHSO_4 . Тогда $\text{I} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. В составе V_2O_5 ванадий находится в степени окисления +5; при передаче двух электронов от SO_2 он перейдет в степень окисления +3 и тогда $\text{J} = \text{KV}(\text{SO}_4)_2$. Реакция образования K представляет собой замещение летучего кислотного оксида SO_3 при помощи SiO_2 с образованием силиката ванадия(III) неизвестного состава. Однако, при окислении этого силиката кислородом с регенерацией ванадия(V) образующиеся V_2O_5 и SiO_2 находятся в соотношении 1 к 2, что позволяет установить состав $\text{K} = \text{V}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Каталитический цикл – система реакций с участием катализатора, при замыкании последовательности которых возникает циклический процесс связывания и регенерации катализатора и превращения исходных веществ в продукты. Ответ на вопрос о каталитическом цикле засчитывается за правильный, если участником олимпиады упомянуты **регенерация катализатора и превращение реагентов в продукты** в ходе данной последовательности реакций.

6. В момент времени $t = 0$ в реакционной смеси отсутствует продукт реакции SO_3 , тогда его парциальное давление равно 0. Преобразуем уравнение Борескова-Иванова в соответствии с этим условием:

$$r_0 = kp_{\text{O}_2} \cdot \frac{p_A}{p_A + \psi p_B} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_P^2} \cdot \frac{p_B^2}{p_A^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \right] \Bigg|_{t=0} = kp_{\text{O}_2}$$

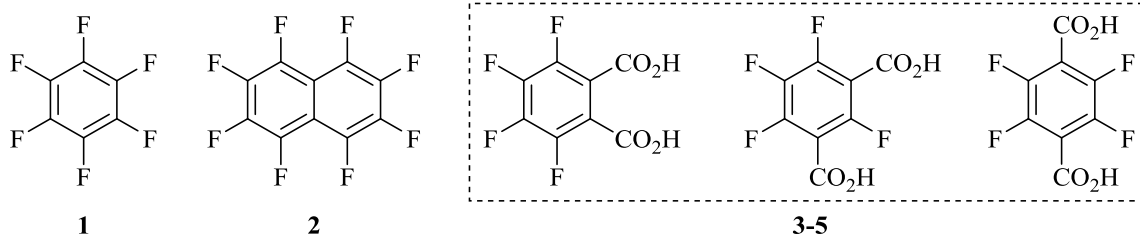
Тогда кинетический порядок по O_2 равен 1, а по SO_2 – 0.

Система оценивания:

1.	Собственные (тривиальные) веществ A, B и уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = 7 \text{ б.}$
2.	Определение олеума – 1 б., выделение большого количества теплоты и образование тумана H_2SO_4 как причины растворения SO_3 в конц. H_2SO_4 – по 0,5 б.	$1 + 2 \cdot 0,5 = 2 \text{ б.}$
3.	Уравнения реакций [6] – [9] и указание нагревания в реакции [9] – по 1 б.	$4 \cdot 1 + 1 = 5 \text{ б.}$
4.	Формулы веществ C – H и уравнения реакций [10] – [14] – по 1 б. Расшифровка аббревиатуры БАВ и три формулы оксидов – по 0,5 б.	$6 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 0,5 \cdot 3 \cdot 0,5 = 13 \text{ б.}$
5.	Формулы веществ I – K и определение каталитического цикла – по 1 б.	$3 \cdot 1 + 1 = 4 \text{ б.}$
6.	Уравнение для r_0 и кинетические порядки по SO_2 и O_2 – по 1 б.	$1 + 2 \cdot 1 = 3 \text{ б.}$
	Всего:	34 балла

Задание 4. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Структурные формулы веществ 1 – 5:

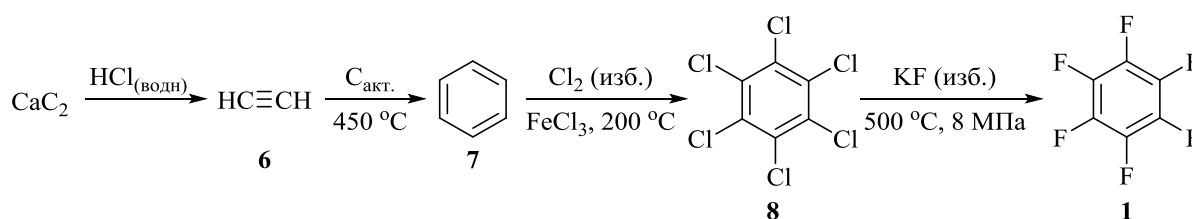


2. Мольный тепловой эффект реакции равен $Q = \Delta Q/\nu(\text{CH}_4) = 488 \text{ кДж}/(4,0 \text{ г}/16 \text{ г/моль}) = 1952 \text{ кДж/моль}$.

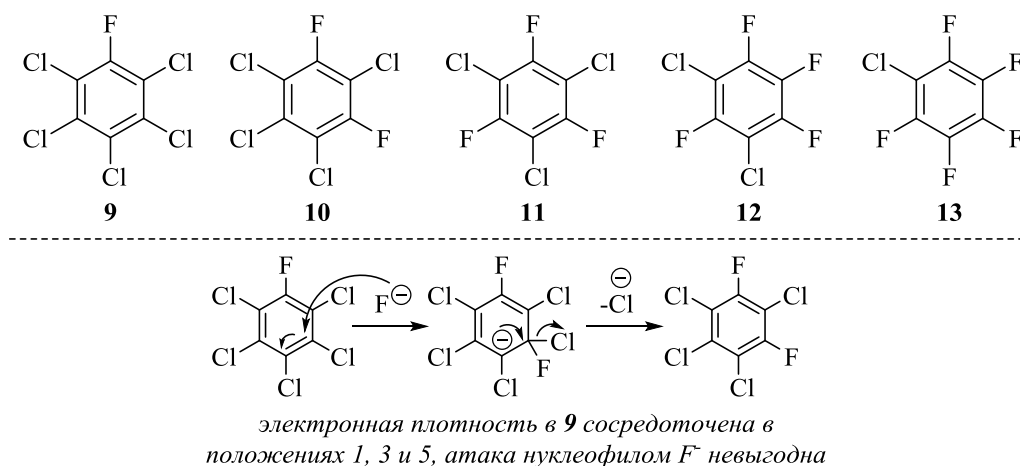
Термохимическое уравнение реакции сгорания метана во фторе: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 4\text{F}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CF}_{4(\text{г})} + 4\text{HF}_{(\text{г})} + 1952 \text{ кДж}$.

Запишем уравнение энергетического баланса: было разорвано 4 связи C–H и 4 связи F–F, образовано 4 связи C–F и 4 связи H–F. Тогда $Q = 4 \cdot (E_{\text{сб}}(\text{C–F}) + E_{\text{сб}}(\text{H–F}) - E_{\text{сб}}(\text{C–H}) - E_{\text{сб}}(\text{F–F})) = 4 \cdot E_{\text{сб}}(\text{C–F}) - 20 \text{ кДж/моль} = 1952 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{\text{сб}}(\text{C–F}) = 493 \text{ кДж/моль}$.

3. Схема получения **8** начинается с реакции гидролиза карбида кальция соляной кислотой с образованием ацетилена (**6**). При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля происходит его тримеризация с образованием бензола (**7**). Каталитическое хлорирование бензола в присутствии активированного угля при нагревании явно должно приводить к образованию хлорзамещённого бензола; степень замещённости позволяет определить описание разработанного Н. Н. Ворожцовым метода получения **1** путём обмена атомов хлора на атомы фтора. Раз **1** содержит 6 атомов фтора, то **8** должен содержать 6 атомов хлора, следовательно, **8** – гексахлорбензол.

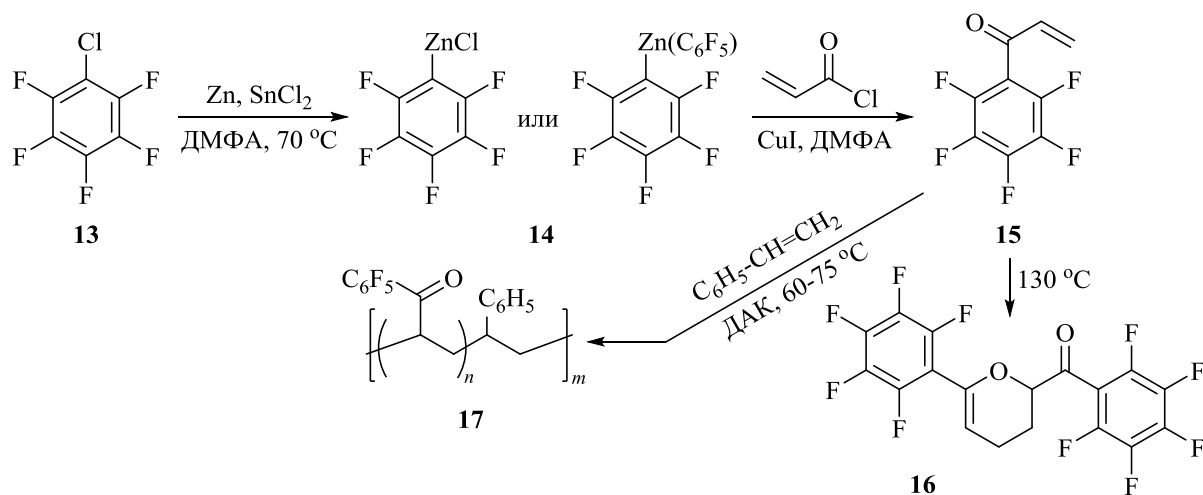


4. Замещение первого атома хлора на фтор приводит к образованию фторпентахлорбензола **9**. Далее возможно замещение атомов хлора в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение относительно введённого фтора. Указать точное направление замещения можно, пользуясь приведённым в условии механизмом (при этом важно иметь в виду, что атомы F и Cl обладают $-I$ и $+M$ -эффектами). Более прямой способ установить порядок замещения заключается в подсказке, что в молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны, что возможно только для 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензола. Образование этого вещества возможно только при замещении атомов хлора в *мета*-положениях относительно фтора, тогда **10** – 1,3-дифтор-2,4,5,6-тетрахлорбензол. Дальнейшее замещение атомов хлора в **11** определяется однозначно: **12** – 1,2,3,5-тетрафтор-4,6-дихлорбензол и **13** – пентафторхлорбензол.



5. Образование металлоорганического соединения **14** при взаимодействии пентафторхлорбензола с цинком аналогично образованию реактивов Гриньяра; аналогично им, образующийся пентафторцинкхлорид находится в равновесии Шлёнка с $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, изображение любой из приведённых структур в качестве **14** оценивается полным баллом. Далее при добавлении акрилоилхлорида к **14** происходит отщепление хлорида цинка, в результате образуется пентафторфенилвинилкетон (**15**), что дополнительно подтверждается приведённым значением массовой доли. При нагревании вещества **15** происходит его димеризация, что устанавливается из количества циклов (два цикла C_6F_5 относятся к двум изначальным фрагментам **15**), образование же шестичленного цикла с атомом кислорода говорит о протекании реакции гетеро-Дильса-Альдера между диеновым фрагментом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CR}=\text{O}$ и диенофильным $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$. Из этих соображений устанавливается структурная

формула **16**. Вещество **17** же является сополимером **15** и стирола, изображение мономерных звеньев в любом стехиометрическом отношении оценивается полным баллом.



Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ 1 – 5 – по 1 б.	$5 \cdot 1 = 5$ б.
2.	Мольный тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение реакции, расчёт энергии связи C-F – по 1 б.	$1 + 1 + 1 = 3$ б.
3.	Структурные формулы веществ 6 – 8 – по 1 б.	$3 \cdot 1 = 3$ б.
4.	Структурные формулы веществ 9 – 13 – по 1 б.	$5 \cdot 1 = 5$ б.
5.	Структурные формулы веществ 14 – 17 – по 2 б.	$4 \cdot 2 = 8$ б.
	Всего:	24 балла