

# Новые материалы

2022/23 учебный год

## Заключительный этап

### Предметный тур

#### Информатика. 8–11 класс

##### *Задача VI.1.1.1. Пробирки (15 баллов)*

Имеется  $n$  пробирок, пронумерованных целыми числами от 1 до  $n$ . В каждой пробирке находится либо кислота, либо вода, либо щелочь. Для простоты будем считать, что число  $a_i$  соответствует содержанию  $i$ -й пробирки и равно  $-1$ ,  $0$  или  $1$  для кислоты, воды и щелочи соответственно.

Для каждого  $i$  от 1 до  $n - 1$  берут пробы из пробирок с номерами  $i$  и  $i + 1$ , смешивают их и проверяют кислотность полученной смеси при помощи лакмусовой бумаги. Таким образом получается последовательность  $b_i = a_i + a_{i+1}$ , где  $1 \leq i \leq n - 1$ .

Вам нужно по заданной последовательности  $b_i$  восстановить содержимое всех пробирок  $a_i$ . Если возможных вариантов решения несколько — нужно найти все решения.

##### *Формат входных данных*

В первой строке дано целое число  $n$  ( $2 \leq n \leq 100$ ). Во второй строке дано  $n - 1$  число,  $i$ -е из них равно числу  $b_i$  ( $-2 \leq b_i \leq 2$ ,  $1 \leq i \leq n - 1$ ).

Гарантируется, что для каждого набора входных данных имеется хотя-бы одно решение.

##### *Формат выходных данных*

Выведите каждое решение задачи по одному в отдельной строке. Каждое решение должно состоять из  $n$  целых чисел, разделенных пробелом,  $i$ -е из этих чисел должно соответствовать числу  $a_i$  ( $-1 \leq a_i \leq 1$ ,  $1 \leq i \leq n$ ). Решения можно выводить в любом порядке.

##### *Методика проверки*

Программа проверяется на 15 тестах. Прохождение каждого теста оценивается в 1 балл. Тесты из условия задачи при проверке не используются.

## Примеры

### Пример №1

Стандартный ввод
3 0 2
Стандартный вывод
-1 1 1

### Пример №2

Стандартный ввод
4 1 0 -1
Стандартный вывод
1 0 0 -1 0 1 -1 0

## Решение

Нужно перебрать значение  $a_1$  — содержимое первой пробирки, после чего все остальные значения  $a_i$  для  $2 \leq i \leq n$  восстанавливаются однозначно. После этого надо проверить, что все значения  $a_i$  входят в диапазон от  $-1$  до  $1$ . Если это так, то одно из решений найдено. Максимум в задаче может быть 3 различных решения.

### Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке Python 3.

```
1 n = int(input())
2 B = list( map(int,input().split()) )
3 for i in range(-1,2):
4     A = [i]
5     flag = True
6     for j in B:
7         i = j-i
8         A.append( i )
9         if i<-1 or i>1: flag = False
10    if flag: print( *A )
```

### Задача VI.1.1.2. Смесь веществ (20 баллов)

В вакуумной камере находятся  $x$  молекул ванилина  $C_8H_8O_3$ ,  $y$  молекул кумарина  $C_9H_6O_2$  и  $z$  молекул лимонной кислоты  $C_6H_8O_7$ . Мы считаем, что молекулы никак не взаимодействуют друг с другом.

При помощи спектрографа нового поколения ученые определили, что в вакуумной камере находится ровно  $n$  атомов углерода  $C$ , ровно  $m$  атомов водорода  $H$  и ровно  $k$  атомов кислорода  $O$ .

Вам даны числа  $n$ ,  $m$  и  $k$ . Определите числа  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

### Формат входных данных

В единственной строке даны три целых числа  $n$ ,  $m$  и  $k$ , разделенные пробелом ( $1 \leq n, m, k \leq 10^9$ ).

Гарантируется, что для каждого набора входных данных существует единственный ответ с целыми положительными значениями  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

### Формат выходных данных

Выведите в одной строке три целых положительных числа  $x$ ,  $y$  и  $z$ , разделяя их пробелом.

### Методика проверки

Программа проверяется на 20 тестах. Прохождение каждого теста оценивается в 1 балл. Тесты из условия задачи при проверке не используются.

В первых 5 тестах  $n$ ,  $m$  и  $k$  не превосходят 100.

В следующих 5 тестах  $n$ ,  $m$  и  $k$  не превосходят  $10^4$ .

В следующих 5 тестах  $n$ ,  $m$  и  $k$  не превосходят  $10^6$ .

В последних 5 тестах ограничения полные —  $n$ ,  $m$  и  $k$  до  $10^9$ .

### Примеры

#### Пример №1

<b>Стандартный ввод</b>
23 22 12
<b>Стандартный вывод</b>
1 1 1

#### Пример №2

<b>Стандартный ввод</b>
79 74 35
<b>Стандартный вывод</b>
5 3 2

### Решение

Задача сводится к решению системы линейных уравнений

$$\begin{cases} 8x + 9y + 6z = n \\ 8x + 6y + 8z = m \\ 3x + 2y + 7z = k \end{cases}$$

Пусть  $N = \max(n, m, k)$ . Решение на 5 баллов предполагает полный перебор значений  $x$ ,  $y$  и  $z$  за  $O(N^3)$ .

---

```

1 n, m, k = map( int, input().split() )
2 for x in range(1,n//8):
3     for y in range(1,n//9):
4         for z in range(1,k//7):
5             if 8*x+9*y+6*z==n and 8*x+6*y+8*z==m and 3*x+2*y+7*z==k:
6                 print( x, y, z )
7                 exit( 0 )

```

В решении на 10 баллов предполагается перебирать  $x$  и  $y$  до  $n/8$  и  $n/9$  соответственно, а  $z$  находить через одно из уравнений.

```

1 n, m, k = map( int, input().split() )
2 for x in range(1,n//8):
3     for y in range(1,n//9):
4         z = n-8*x-9*y
5         if z>0 and z%6==0:
6             z //= 6
7             if 8*x+6*y+8*z==m and 3*x+2*y+7*z==k:
8                 print( x, y, z )
9                 exit( 0 )

```

Для решения на 15 баллов можно, например, вычесть из первого уравнения второе и свести систему уравнений к следующей:

$$\begin{cases} 3y - 2z = n - m \\ 8x + 6y + 8z = m \\ 3x + 2y + 7z = k \end{cases}$$

Тогда достаточно перебирать только значения  $y$ , тогда значения  $x$  и  $z$  восстанавливаются однозначно, нужно только проверить что они целые и положительные. Итого получается решение за  $O(N)$ .

```

1 n, m, k = map( int, input().split() )
2 for y in range(1,n//9):
3     z = 3*y-n+m
4     if z>0 and z%2==0:
5         z //= 2
6         x = m-6*y-8*z
7         if x>0 and x%8==0:
8             x //= 8
9             if 3*x+2*y+7*z==k:
10                print( x, y, z )
11                exit( 0 )

```

Полное решение на 20 баллов предполагает вычисление ответа через формулы за  $O(1)$ . Например, можно воспользоваться методом Крамера, методом Гаусса, и т. п. Пример кода решения.

```

1 n, m, k = map( int, input().split() )
2 x = (- 26*n + 51*m - 36*k) // 92
3 y = ( 32*n - 38*m + 16*k) // 92
4 z = ( 2*n - 11*m + 24*k) // 92
5 print( x, y, z )

```

Замечание: в решении на C++, аналогичном решению выше, можно словить переполнение типа `int`, поэтому для промежуточных вычислений следует использовать тип `long long`.

---

### Задача VI.1.1.3. Химическая лаборатория (30 баллов)

Химическая лаборатория работает с  $n$  различными веществами  $X_1, X_2, \dots, X_n$  и предоставляет услуги по проведению  $m$  различных химических реакций.

Каждая  $i$ -я реакция характеризуется числами  $v_i, u_i, c_i$  и  $p_i$ . При проведении  $i$ -й реакции вещество  $X_{v_i}$  преобразуется в вещество  $X_{u_i}$ , при этом если масса исходного вещества равна  $x$  килограмм, то масса вещества на выходе будет  $\frac{p_i}{100} \cdot x$  килограмм. Стоимость проведения  $i$ -й реакции равна  $c_i$  тугриков, причем, согласно политике лаборатории, эта стоимость остается одинаковой независимо от массы  $x$  исходного вещества.

У Вас есть 1 килограмм вещества  $X_1$ . Вы можете преобразовывать это вещество в другие, пользуясь услугами лаборатории неограниченное число раз. Какое максимальное количество килограмм вещества  $X_n$  Вы можете получить, если на проведение реакций Вы можете суммарно потратить не более  $C$  тугриков?

#### Формат входных данных

В первой строке даны три целых числа  $n, m$  и  $C$  ( $2 \leq n \leq 100, 1 \leq m \leq 1000, 1 \leq C \leq 1000$ ).

В  $i$ -й из последующих  $m$  строк дано четыре целых числа  $v_i, u_i, c_i$  и  $p_i$  ( $1 \leq v_i \leq n, 1 \leq u_i \leq n, 1 \leq c_i \leq C, 1 \leq p_i \leq 100, 1 \leq i \leq m$ ).

Гарантируется, что для любого  $1 \leq i \leq m$  выполняется  $v_i \neq u_i$  а также для любых  $1 \leq i < j \leq m$  либо  $v_i \neq v_j$ , либо  $u_i \neq u_j$  (то есть, для любых двух различных веществ  $X_a$  и  $X_b$  доступно не более одной реакции, преобразующей  $X_a$  в  $X_b$ ).

#### Формат выходных данных

Выведите одно вещественное число — максимальное количество килограмм вещества  $X_n$ , которое можно получить при бюджете  $C$  тугриков. Ответ будет засчитан, если будет отличаться от ответа жюри не более чем на  $10^{-6}$ .

#### Методика проверки

Программа проверяется на 30 тестах. Прохождение каждого теста оценивается в 1 балл. Тесты из условия задачи при проверке не используются.

В первых 10 тестах ограничения  $n \leq 10$  и  $m \leq 50$ .

В следующих 10 тестах ограничения  $n \leq 40$  и  $m \leq 400$ .

В последних 10 тестах ограничения полные  $n \leq 100$  и  $m \leq 1000$ .

## Примеры

### Пример №1

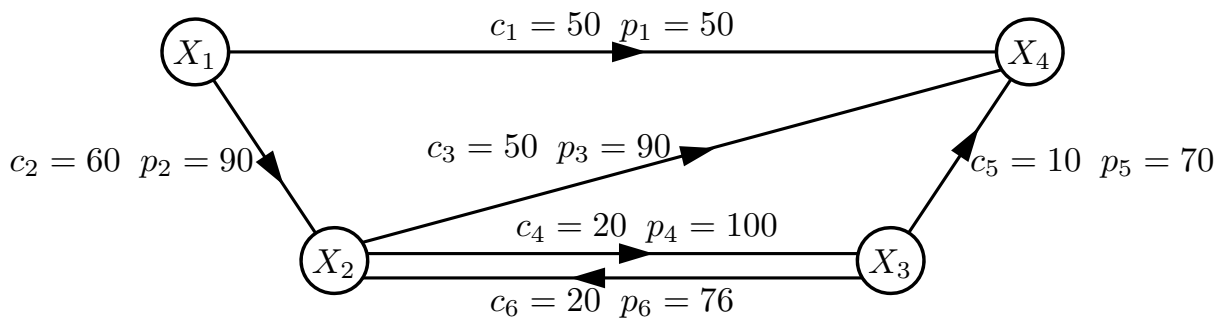
Стандартный ввод
4 6 100
1 4 50 50
1 2 60 90
2 4 50 90
2 3 20 100
3 4 10 70
3 2 20 76

Стандартный вывод
0.63

### Пояснения к примеру

Возможные преобразования можно представить в виде следующей диаграммы.



Тут возможны следующие цепочки реакций:

- $X_1 \rightarrow X_4$  за 50 тугриков, дает на выходе 0.5 килограмм вещества  $X_4$ .
- $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_4$  за 110 тугриков, дает на выходе 0.81 килограмм вещества  $X_4$ .
- $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_4$  за 90 тугриков, дает на выходе 0.63 килограмм вещества  $X_4$ .
- $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_2 \rightarrow \dots \rightarrow X_4$ , где мы проходим по циклу  $(X_2, X_3)$  как минимум один раз, требует не менее 130 тугриков.

У нас бюджет  $C = 100$  тугриков, поэтому мы можем себе позволить только первый и третий вариант. Третий дает искомый максимум — 0,63 килограмм.

### Решение

Для решения задачи на 10 баллов можно заметить, что циклы в преобразованиях невыгодны (при проходе по циклу мы получаем увеличение стоимости при том, что выход вещества не увеличивается), а последовательность веществ в цепочке реакций однозначно задает стоимость и итоговый выход (в силу того, что для любых двух различных веществ  $X_a$  и  $X_b$  доступно не более одной реакции, преобразующей  $X_a$  в  $X_b$ ). Поэтому задачу можно решить перебором с возвратом перебирая все цепочки реакций за  $O((n-2)!n)$ . Пример кода такого решения.

```

1 n, m, c = map(int, input().split())
2 P = [ [ 0.0 for j in range(n+1) ] for i in range(n+1) ]
3 C = [ [ 0 for j in range(n+1) ] for i in range(n+1) ]
4 for _ in range(m):
5     v, u, cost, p = map(int, input().split())
6     P[v][u] = p/100
7     C[v][u] = cost
8 ans = 0.0
9 def backtracking( v, cost, p, used ):
10     global ans
11     if v==n:
12         if cost<=c: ans = max( ans, p )
13         return
14     for u in range(2,n+1):
15         if not used[u]:
16             used[u] = True
17             backtracking( u, cost+C[v][u], p*P[v][u], used )
18             used[u] = False
19 backtracking( 1, 0, 1.0, [False] * (n+1) )
20 print( ans )

```

Для решения на 20 и 30 баллов нужно воспользоваться методом динамического программирования. Пусть  $dp[x][c]$  — максимальное количество вещества  $x$ , которое мы можем получить потратив ровно  $c$  тугриков. Тогда динамику можно пересчитать следующим образом:

$$dp[x][c] = \max_{1 \leq i \leq m, u_i = x, c_i \leq c} (dp[v_i][c - c_i] \cdot p_i / 100)$$

Инициализация динамики —  $dp[1][0] = 1$ , пересчитывать динамику следует в порядке увеличения стоимости  $c$ . В конце в качестве ответа следует взять  $\max_c(dp[n][c])$ .

Решение на 20 баллов предполагает хранение всех переходов в виде матрицы, что дает решение за  $O(n^2C)$ . Пример кода такого решения.

```

1 n, m, c = map(int, input().split())
2 P = [ [ 0.0 for j in range(n+1) ] for i in range(n+1) ]
3 C = [ [ 0 for j in range(n+1) ] for i in range(n+1) ]
4 for _ in range(m):
5     v, u, cost, p = map(int, input().split())
6     P[v][u] = p/100
7     C[v][u] = cost
8 dp = [ [ 0.0 for j in range(c+1) ] for i in range(n+1) ] # dp[v][cost]
9 dp[1][0] = 1.0
10 for cc in range(1,c+1):
11     for u in range(1,n+1):
12         for v in range(1,n+1):
13             if cc-C[v][u]>=0:
14                 dp[u][cc] = min( dp[u][cc], dp[v][cc-C[v][u]]*P[v][u] )
15 print( max( dp[n] ) )

```

Для полного решения следует хранить все переходы в виде списка. Тогда получается следующее компактное решение за  $O((n+m)C)$ .

```

1 n, m, c = map(int, input().split())
2 E = [ list( map(int, input().split()) ) for _ in range(m) ]
3 dp = [ [ 0.0 for j in range(c+1) ] for i in range(n+1) ] # dp[v][cost]
4 dp[1][0] = 1.0

```

```

5 for cc in range(1,c+1):
6     for v, u, cost, p in E:
7         if cc-cost>=0:
8             dp[u][cc] = max( dp[u][cc], dp[v][cc-cost]*p/100 )
9 print( max( dp[n] ) )

```

### Задача VI.1.1.4. Обход графена (35 баллов)

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Атомы углерода расположены в узлах гексагональной (шестиугольной) двумерной кристаллической решетки, как представлено на рисунках ниже.

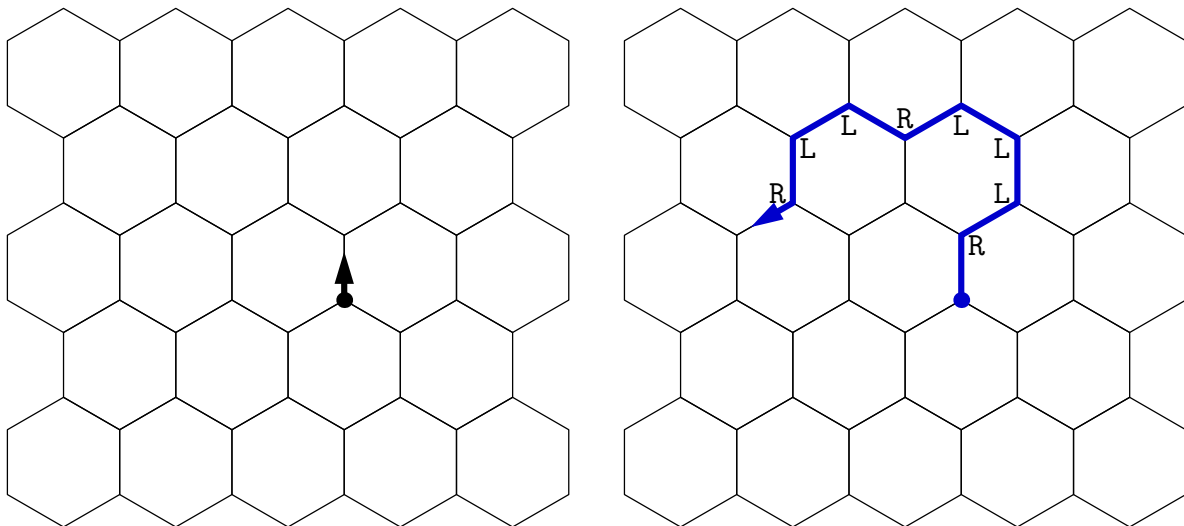
Новейшая разработка Берляндских ученых — наноробот по перестройке графена — находится над одним из атомов решетки и ориентирован в направлении одного из соседних атомов, как показано на рисунке слева.

Наноробот умеет выполнять программы, которые представляют собой последовательности команд, которые для краткости записываются в виде строки. Пока поддерживается выполнение двух команд:

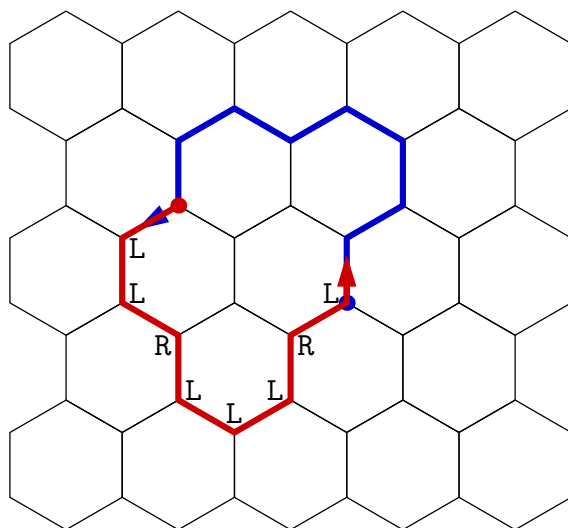
- L — переместиться к соседнему атому согласно ориентации, после чего повернуться на  $60^\circ$  налево.
- R — переместиться к соседнему атому согласно ориентации, после чего повернуться на  $60^\circ$  направо.

В будущем ученые планируют добавить другие команды, такие как, например, замена атомов углерода на другие, что позволит создавать новые материалы на основе графена с особыми свойствами.

Команды программы для наноробота выполняются поочередно слева направо пока все команды не будут выполнены. Например, на рисунке посередине показан пример работы программы RLLLRLLR.







Ваша задача — научиться возвращать наноробота в исходное состояние. А именно, для некоторой программы  $P$  Вам нужно построить программу  $Q$ , которая будет возвращать наноробота, выполнившего программу  $P$ , в исходное положение **с той же ориентацией**.

Например, пусть  $P$  — упомянутая выше программа RLLLRLLR. Тогда в качестве  $Q$  можно взять программу LLRLLRL, которая возвращает наноробота на место, как показано на рисунке справа. Также в качестве  $Q$  можно взять программу LLLRLL, которая немного короче той, что показана на рисунке.

Пусть программа  $P$  состоит из  $n$  команд. Вам будет доступно 2 подзадачи (см. раздел **Методика проверки**):

- A. Построить программу  $Q$ , состоящую из не более чем  $n + 20$  команд.
- B. Построить программу  $Q$ , состоящую из минимально возможно количества команд.

### **Формат входных данных**

В единственной строке дана строка длины  $n$ , состоящая из символов L и R — программа  $P$  ( $1 \leq n \leq 1000$ ).

Гарантируется, что программа  $P$  не приводит наноробота в исходное положение с изначальной ориентацией.

### **Формат выходных данных**

Выведите программу  $Q$  в виде строки, состоящей из символов L и R. Если возможных решений несколько — выведите любое.

### **Методика проверки**

Программа проверяется на 35 тестах. Прохождение каждого теста оценивается в 1 балл. Тесты из условия задачи при проверке не используются.

Первые 10 тестов соответствуют подзадаче 1. В этих тестах  $n$  не превосходит 100, и Ваше решение будет засчитано, если длина ответа не превосходит  $n + 20$ .

---

Следующие 10 тестов соответствуют подзадаче 2. Здесь Вам нужно найти ответ минимальной длины. В этих тестах  $n$  не превосходит 100.

Последние 15 тестов тоже соответствуют подзадаче 2, то есть ответ должен быть минимальной длины. В этих тестах ограничения полные —  $n$  может быть до 1000.

### Примеры

#### Пример №1

<b>Стандартный ввод</b>
RLLLRLLR
<b>Стандартный вывод</b>
LLLRLR

#### Пример №2

<b>Стандартный ввод</b>
RRRRRL
<b>Стандартный вывод</b>
LLLLR

### Решение

Для решения первой подзадачи можно построить конструктивное решение на основе той последовательности команд, которая дана на входе.

Например, можно сделать «петлю» LRRRRRL, развернувшись на месте, после чего пройти по данному на входе пути в обратном порядке, после чего опять развернуться при помощи той же «петли». Тогда получается решение длины  $n + 14$ . Пример кода решения:

```
1 s = input()
2 ans = []
3 for i in s[::-1]:
4     if i=="L": ans.append("R")
5     else: ans.append("L")
6 print( "LRRRRRL" + "".join(ans) + "LRRRRRL" )
```

То же решение в одну строчку:

```
1 print("LRRRRRL"+"".join(["R" if i=="L" else "L" for i in
↪ input()[::-1]])+"LRRRRRL")
```

Альтернативное решение заключается в том, что мы определяем направление ориентации наноробота после выполнения программы  $P$  из входных данных, потом делаем несколько команд L или R для того, чтобы развернуться в направлении, противоположном изначальному, после чего полностью повторяем программу  $P$ , а затем делаем еще несколько команд L или R, возвращающих наноробота в исходное состояние. Тогда мы можем построить ответ длины не более  $n + 6$ . Пример кода такого решения:

---

```

1 s = input()
2 d = 0
3 for i in s: d = (d+1)%6 if i=="L" else (d-1)%6
4 loop = [ "LLL", "LL", "L", "", "R", "RR" ]
5 print( loop[d] + s + loop[d] )

```

Для решения задачи на 20 и 35 баллов нужно применить стандартный алгоритм поиска в ширину. Разное количество баллов получают решения с разной эффективностью реализации. Для получения 20 баллов можно использовать список вместо очереди, а также хранить ответ полностью для каждой из посещенных вершин. Тогда получается решение на  $O(n^3)$ . Пример кода решения:

```

1 s = input()
2 vec = [ [1,0], [1,1], [0,1], [-1,0], [-1,-1], [0,-1] ]
3 x, y, dir = 0, 0, 0
4 for cmd in s:
5     x, y = x+vec[dir][0], y+vec[dir][1]
6     dir = (dir+1)%6 if cmd=="L" else (dir-1)%6
7 Q = [ [x,y,dir] ]
8 def fun(x,y,dir): return (x+5000)*100000 + (y+5000)*10 + dir
9 S = {}
10 S[ fun(x,y,dir) ] = ""
11 while len(Q)>0:
12     x, y, dir = Q[0]
13     Q = Q[1:]
14     x2, y2 = x+vec[dir][0], y+vec[dir][1]
15     for cmd in "LR":
16         dir2 = (dir+1)%6 if cmd=="L" else (dir-1)%6
17         if x2==0 and y2==0 and dir2==0:
18             print( S[ fun(x,y,dir) ] + cmd )
19             exit(0)
20         if fun(x2,y2,dir2) not in S:
21             S[ fun(x2,y2,dir2) ] = S[ fun(x,y,dir) ] + cmd
22             Q.append( [x2,y2,dir2] )

```

Оптимизированное решение предполагает использование очереди (ее роль в Python может выполнять дэк deque), а также хранения только последней команды для каждой посещенной вершины (или ссылки на предыдущую вершину), что требует восстановления ответа обратным проходом в самом конце. Данное решение работает за  $O(n^2)$ . Пример кода решения:

```

1 from collections import deque
2 s = input()
3 vec = [ [1,0], [1,1], [0,1], [-1,0], [-1,-1], [0,-1] ]
4 x, y, dir = 0, 0, 0
5 for cmd in s:
6     x, y = x+vec[dir][0], y+vec[dir][1]
7     dir = (dir+1)%6 if cmd=="L" else (dir-1)%6
8 Q = deque()
9 Q.append( [x,y,dir] )
10 def fun(x,y,dir): return (x+5000)*100000 + (y+5000)*10 + dir
11 S = {}
12 S[ fun(x,y,dir) ] = "."
13 while len(Q)>0:
14     x, y, dir = Q.popleft()
15     x, y = x+vec[dir][0], y+vec[dir][1]
16     for cmd in "LR":

```

---

```
17     dir2 = (dir+1)%6 if cmd=="L" else (dir-1)%6
18     if x==0 and y==0 and dir2==0:
19         ans = []
20         while True:
21             ans.append( cmd )
22             dir2 = (dir2+1)%6 if cmd=="R" else (dir2-1)%6
23             x, y = x-vec[dir2][0], y-vec[dir2][1]
24             cmd = S[ fun(x,y,dir2) ]
25             if cmd==".": break
26         print( "".join(ans[::-1]) )
27         exit(0)
28     if fun(x,y,dir2) not in S:
29         S[ fun(x,y,dir2) ] = cmd
30         Q.append( [x,y,dir2] )
```

В приведенных выше реализациях использовался set, его можно заменить на 6 двумерных массивов размера порядка  $2n \times 2n$ .

Тестовые наборы для задач представлены по ссылке — <https://disk.yandex.ru/d/xwSdvxDkiPD-2g>.

---

## Химия. 8–9 классы

### Константы

Число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

Постоянная Больцмана  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/(К·моль)

Постоянная Планка  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Дж·с

Число Фарадея  $F = 9,6485 \times 10^4$  Кл·моль<sup>-1</sup>

Масса электрона  $m_e = 9,1093 \times 10^{-31}$  кг

Атмосферное давление  $P_{atm} = 1,01325 \times 10^5$  Па = 760 *mmHg* = 760 *Torr*

Ноль по шкале Цельсия 273,15 К

1 пикометр (пм)  $10^{-12}$  м

1 ангстрем (Å)  $10^{-10}$  м

1 нанометр (нм)  $10^{-9}$  м

1 кал = 4,184 Дж

Заряд электрона  $1,602 \times 10^{-19}$  Кл

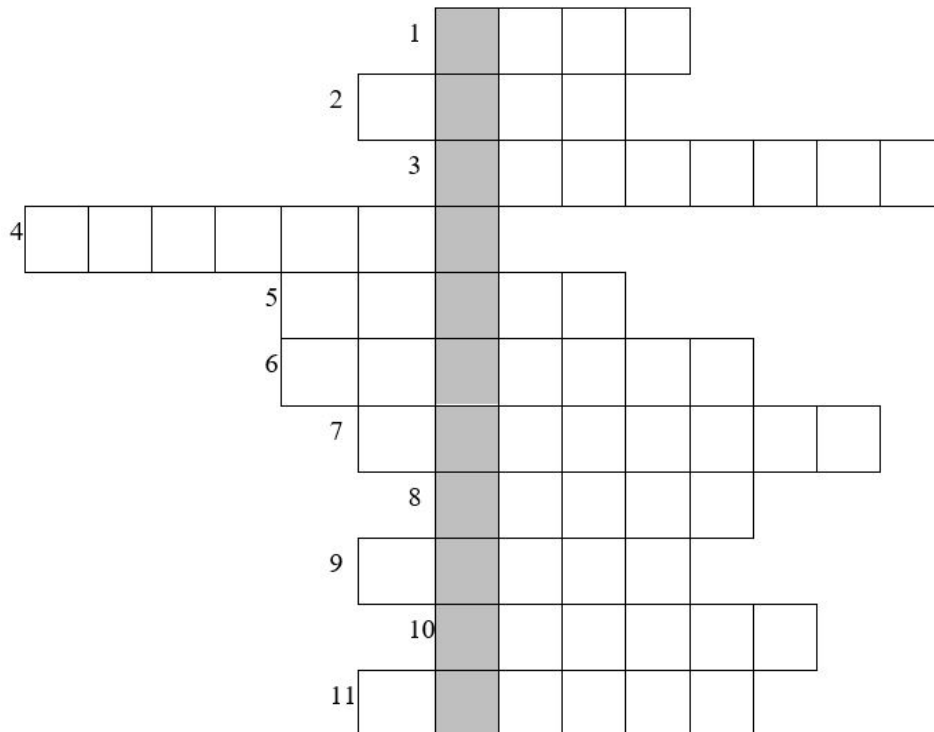
### Задача VI.1.2.1. Вводный кроссворд (26 баллов)

#### Условие

В этой задаче вам предлагается разгадать кроссворд и ответить на дополнительные вопросы.

- А. Аэрогели — материалы-гели, в которых жидкая фаза замещена газообразной. Они обладают уникальными свойствами — например, аэрогель на основе оксида этого металла имеет зеленый цвет, прочен, легок и почти не проводит тепло, что позволяет использовать его для создания огнезащитных экранов.
- В. При переработки нефти и газа образуется большое количество побочного продукта — целые горы желтых залежей простого вещества этого элемента. Производство удобрений не может переработать эти объемы — поэтому изучаются идеи использования этого вещества как компонента битума и бетона.
- С. Этот переходный металл активно применяется в металлургии в производстве стали и сплавов, обладающих эффектом памяти формы, его соединения используют как катализаторы в промышленности, а фиолетовый раствор его распространенного соединения — как антисептик для нужд сельского хозяйства.
- Д. Этот металл, известный с древности, обладает свойствами к подавлению жизнедеятельности микроорганизмов — благодаря чему активно развивается производство антибактериальных тканей с нитями на его основе.
- Е. Этот металл — один из наиболее плотных на нашей планете, нашедший применение в производстве катализаторов, сверхтвердых сплавов и в ювелирном деле, а его высший оксид используют для нужд электронной микроскопии.

- Ф. Материалы на основе этого элемента в некоторых пособиях называют «старыми», поскольку они давно закрепились на рынках солнечных фотоэлементов, материалов для микроэлектроники — однако пока альтернативы им уступают. Одна из причин — высокая доступность, ведь производить эти вещества можно даже из песка.
- Г. Раствор гидроксида этого металла, который применяют как стабилизатор пластмасс, окрашивает пламя в красный цвет, а сам металл и его соли — легирующая добавка для производства морозостойких сталей.
- Н. К современным строительным материалам предъявляется много требований, одно из них — обеспечение безопасного уровня радиации, поскольку этот радиоактивный газ может выделяться из почвы, облицовочного гранита или бетона, скапливаясь в подвалах зданий.
- И. Всего 1 мг этого металла, нашедшего применение в производстве корпусов сверхзвуковых самолетов, конструкций шасси, узлов крепления закрылков, содержит  $1,25 \cdot 10^{19}$  атомов.
- Ж. В биоанализе — для иммунохимических тестов и визуализации тканей — широко используют квантовые точки: флуоресцентные нанокристаллы на основе этого металла, содержащего на 8 d-электронов меньше, чем общее число его s и p электронов.
- К. Основная область применения этого легкоплавкого металла (можно расплавить в ладони) — производство основных материалов опто- и микроэлектроники, его арсенида и нитрида, для сверхвысокочастотных интегральных схем в мобильных телефонах и суперкомпьютерах.



- А. Перепишите в лист решений ответы в формате «номер — слово». Где возможно, подтвердите расчетом.
- В. Установите формулу оксида, о котором идет речь в п. 1, если массовая доля кислорода в нем составляет 31,58%.

- 
- C. Приведите пример катализатора, содержащего элемент п. 3.
- D. Приведите формулу оксида, о котором идет речь в п.5. К какому типу вы бы отнесли этот оксид с точки зрения классификации по химическим свойствам?
- E. Установите формулу соединения элемента п. 10, применяемого в качестве основы квантовых точек, если массовая доля элемента п. 10 в нём составляет 58,6%.
- F. Приведите формулы арсенида и нитрида, о которых говорится в п. 11.
- G. Каково значение слова, записанного в выделенных клетках?

### *Решение*

A. Ответы на кроссворд:

- 1 — хром;
- 2 — сера;
- 3 — марганец;
- 4 — серебро;
- 5 — осмий;
- 6 — кремний;
- 7 — стронций;
- 8 — радон;
- 9 — титан;
- 10 — кадмий;
- 11 — галлий.

B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

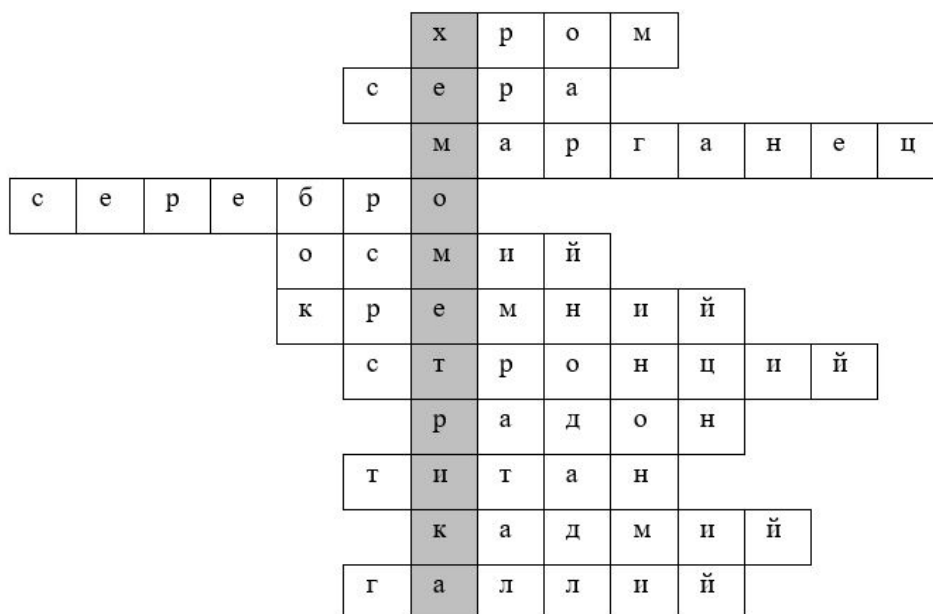
C.  $\text{MnO}_2$  в реакции разложения перекиси водорода или бертолетовой соли.

D.  $\text{OsO}_4$ , кислотный.

E. CdSe.

F. GaAs, GaN.

G. Хемометрика — это научная дисциплина, находящаяся на стыке химии и математики, предметом которой являются математические методы изучения химических явлений. Естественно, возможных определений много, поэтому принимаются любые разумные варианты.



### Критерии оценивания

1.	11 элементов по 1,5 балла	16,5 баллов
2.	Формула	1,5 балла
3.	Пример	1,5 балла
4.	Формула оксида 1,5 балла Тип 0,5 балла	2 балла
5.	Формула селенида кадмия	1,5 балла
6.	Две формулы по 0,75 балла	1,5 балла
7.	Определение	1,5 балла
<b>Итого:</b>		<b>26 баллов</b>

### Задача VI.1.2.2. Во глубине башкирских руд (37 баллов)

#### Условие

Республика Башкортостан богата разнообразными полезными ископаемыми. Расположенный в Учалинском районе горно-обогатительный комбинат — предприятие по производству концентратов металлов **М**, **К** — выпускает более половины концентрата металла **М** России. Розовый пластичный металл **К** применяется в электротехнике и ювелирном деле, а серебристо-белый **М** — для защиты стали от коррозии и производства батарей. Металлы добываются из нескольких минералов, распространенных в зоне сульфидных и окисленных руд, таких как:

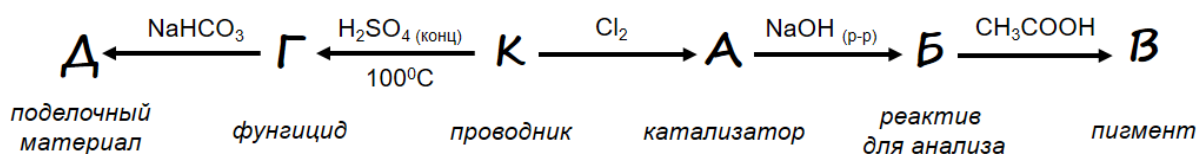
- для металла **К**: халькозин( $\omega(\mathbf{K}) = 79,87\%$ ), тенорит( $\omega(\mathbf{K}) = 79,87\%$ ).
- для металла **М**: вюрцит( $\omega(\mathbf{M}) = 67,01\%$ ), сфалерит( $\omega(\mathbf{M}) = 67,01\%$ ).





Интересно, что все минералы — бинарные вещества; в указанных минералах металла **К** суммарно содержатся атомы трёх элементов, в минералах **М** — двух, а минерал сфалерит по составу сходен с халькозином.

- А. Найдите металлы, составы минералов с учетом указанных массовых долей, подтвердите расчетом.
- В. Соединения **К** широко применяются в деятельности человека. Расшифруйте приведенную схему превращений, указав формулы, названия веществ и уравнения реакций, если массовая доля **К** в **Д** составляет 57,5% соответственно.



Истощение запасов богатых руд повышает рентабельность применения более сложных технологий извлечения цветных металлов. Одной из таких технологий является выщелачивание — процесс перевода металлов в раствор под действием реагентов. Российскими учеными предлагается подвергнуть выщелачиванию отходы обогащения — хвосты, которые складывают в виде отвалов. В рамках метода в подотвальной воде (воды атмосферных осадков, скапливающиеся под отвалами) растворяют хлорид натрия (20 г/л) и подвергают её электрохимической обработке — электролизу, что позволяет насытить раствор хлором (1,5 г/л), обладающим окислительными свойствами.

3. Приведите уравнения процессов, происходящих в растворе на аноде и катоде, а также суммарное уравнение реакции при условии, что анодное и катодное пространство разделены. Что происходит, если диафрагма отсутствует?
4. Сколько объёмов хлора растворено в одном объёме подотвальной воды (к н. у.)?

Ионы марганца  $\text{Mn}^{2+}$ , содержащиеся в подотвальной воде, способствуют процессу: розовая окраска воды после обработки свидетельствует об образовании под действием анодного окисления иона **О**, который в кислой среде окисляет руды.

5. Приведите ион **О** и уравнение его реакции с халькозином (в качестве среды возьмите серную кислоту, в качестве противоиона —  $\text{Na}^+$ ).
6. Металл **К** из подотвальной воды после выщелачивания выделяют с помощью металлического железа. Приведите уравнение этой реакции.

---

## Решение

А. Подойти к установлению минералов можно различным образом — основываясь на массовой доле и фактах предположить металл либо по одному из названий. Розовый металл **К**, вероятно, — медь. С учетом массовой доли и указания на сульфидные руды под халькозин подходит  $\text{Cu}_2\text{S}$ :

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 63,5}{63,5 \cdot 2 + 32} = 79,87\%.$$

Интересно, что халькозин и тенорит имеют одинаковую массовую долю меди. Это может говорить о том, что это разные его модификации, но по условию минералы меди содержат атомы трёх элементов, т. е. кроме меди, серы, есть еще что-то из это — кислород. Тенорит —  $\text{CuO}$ ,

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5}{63,5 + 16} = 79,87\%.$$

Теперь второй металл. Сфалерит схож с халькозином, т. е. содержит серу. Тогда это  $\text{ZnS}$ :

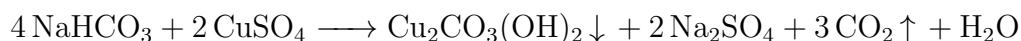
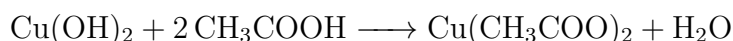
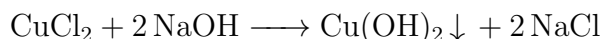
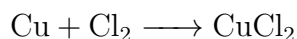
$$\omega(\text{Zn}) = \frac{65}{65 + 32} = 67,01\%.$$

Однако, в отличие от первого случая, бинарного минерала с такой же массовой долей цинка нет — это разные модификации одного и того же соединения, что подтверждается всего двумя элементами в минералах цинка. От участника такое указание не требуется, достаточно того, что вюрцит — тоже сульфид цинка.

В. Хлорирование меди приводит к хлориду меди (II), взаимодействием которого с щелочью получают гидроксид меди (II). Его растворение в уксусной кислоте приводит к ацетату меди (II). Растворение меди в серной кислоте позволяет получить сульфат меди (II). Из сульфата меди можно получить гидроксокарбонат меди (II) (за счет среды происходит гидролиз, что не позволяет получить средний карбонат меди).

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5 \cdot 2}{63,5 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 + 17 \cdot 2} = 0,575.$$

Уравнения реакций:



Формулы веществ:

**А** — хлорид меди (II)  $\text{CuCl}_2$

**Б** — гидроксид меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

**В** — ацетат меди (II)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

**Г** — сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4$

**Д** — гидроксокарбонат меди (II)  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

С. Катодный процесс:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

Анодный процесс:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ .

Суммарное уравнение:  $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$ .

Без диафрагмы продукты реакции будут реагировать между собой (принимается любой вариант):



Д. Количество вещества хлора в 1 л воды

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,5}{71} = 0,021 \text{ моль.}$$

Объём хлора при н. у.

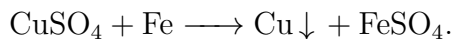
$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \cdot 22,4 = 0,473 \text{ л}$$

, соответственно, в 1 объеме воды 0,473 объема хлора.

Е. Розовую окраску раствору может придавать только перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$ , являющийся сильным окислителем (образование разумных вариантов продуктов окисления серы допускается):



Ф. В промышленности реализован метод восстановления меди из раствора более активным металлом — железом:



### Критерии оценивания

1.	Металлы по 1 баллу Формулы минералов по 1,5 балла	8 баллов
2.	Вещества по 1,5 балла Названия по 0,5 балла Уравнения реакций по 1,5 балла	17,5 баллов
3.	Уравнения реакций по 1,5 балла	6 баллов
4.	Объём	1,5 балла
5.	Ион 1 балл Уравнение реакции 2 балла	3 балла
6.	Способ	1 балла
<b>Итого:</b>		<b>37 баллов</b>

### Задача VI.1.2.3. Методы определения аскорбиновой кислоты (37 баллов)

#### Условие

Аскорбиновая кислота (АК, витамин С) обладает антиоксидантными свойствами, активно участвует в биохимических процессах человеческого организма, при этом человек может получать её только из внешних источников. Большое количество АК

---

содержится в свежих фруктах, овощах, ягодах и соках. Её добавляют в определенные продукты питания и напитки, чтобы придать им антиоксидантные свойства и предотвратить изменение цвета и вкуса. Поэтому мониторинг содержания АК в продуктах и сырье — важная аналитическая задача.

Разработано несколько способов определения содержания аскорбиновой кислоты в исследуемом образце. Одним из таких методов является кислотно-основное титрование, суть которого заключается в реакции щелочи с аскорбиновой кислотой. В такой реакции NaOH с кислотой реагирует в отношении 1 : 1.

- А. Найдите простейшую формулу аскорбиновой кислоты, если известны массовые доли углерода — 40,91%, водорода — 4,55%, кислорода — 54,54%.
- В. Найдите брутто-формулу аскорбиновой кислоты, если известно, что по данным масс-спектрометрии молярная масса аскорбиновой кислоты лежит в интервале 150–200 г/моль.

Чаще всего такой метод титрования используют для анализа препарата «Витамин С». Для этого таблетку (1,65 г) препарата измельчили, растворили в мерной колбе емкостью 100 мл, довели до метки дистиллированной водой и полученный раствор тщательно перемешали. Из полученного раствора отобрали аликвоту объемом 10 мл, добавили 25 мл гидроксида натрия с концентрацией 0,0978 М, избыток гидроксида натрия оттитровали соляной кислотой концентрации 0,0100 М, потребовалось 16,1 мл раствора.

3. Рассчитайте массовую долю аскорбиновой кислоты в образце.

Для более быстрого определения аскорбиновой кислоты применяется кулонометрическое титрование. Этот способ является более точным, так как уменьшает вариант человеческой ошибки в аккуратности проведения эксперимента. Суть метода проста: вспомогательное вещество подвергается электролизу, при этом образуется титрант, реагирующий с определяемым веществом. В нашем случае вспомогательное вещество — соль **Y**, содержащая 76,5% иода по массе, титрант — это иод, а определяемое вещество — аскорбиновая кислота. Конечную точку титрования фиксируют с помощью крахмала.

4. Установите формулу соли **Y**. Напишите уравнение реакции электролиза. Какова окраска крахмала в ходе анализа?
5. Для образования титранта потребовалось подвергнуть электролизу 3,9 г **Y**, рассчитайте массу в пробе, если известно, что соотношение реагентов в реакции иода с АК составляет 1 : 1.

Указанные методы чувствительны к примесям, которые обычно сопутствуют АК: глюкозе, фруктозе, сахарозе, лимонной и яблочной кислотам. На основе углеродного волокна и наночастиц металла **Z** разработан сенсор для селективного определения аскорбиновой кислоты, на котором происходит окисление АК. Ниже приведена элементарная ячейка металла **Z**. Такая ячейка представляет из себя куб стороной 4,08 Å и плотностью 19290 кг/м<sup>3</sup>. Шариками обозначены атомы металла **Z**: они расположены посередине каждой грани куба и на каждой его вершине.

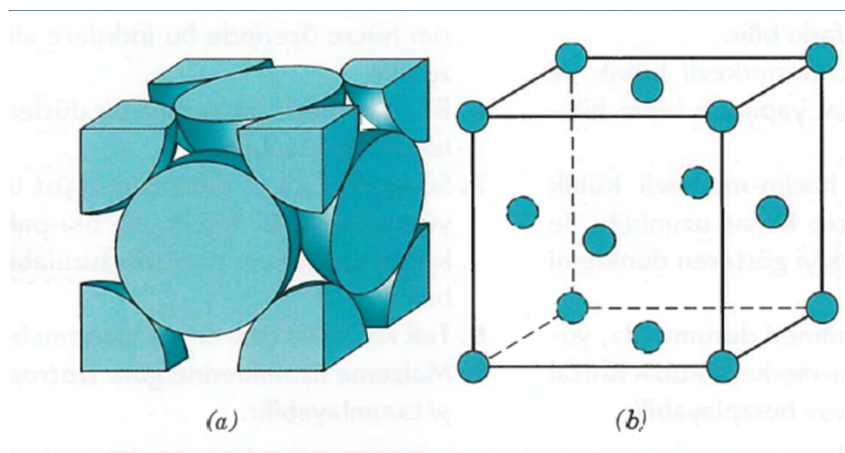


Рис. VI.1.1. Элементарная ячейка кристаллической гранецентрированной кубической решетки **Z**

6. Данный сенсор может работать в диапазоне концентраций АК 1–5750 мкмоль/л, рассчитайте диапазон масс аскорбиновой кислоты, которые сенсор будет детектировать в 100 мл раствора.
7. Сколько атомов **Z** приходится на 1 элементарную ячейку? При ответе учтите, что кристалл может быть построен многократным повторением элементарной ячейки в трёх направлениях, а следовательно, каждый атом принадлежит нескольким ячейкам. Расшифруйте металл **Z**.

### Решение

А. Вывод формулы:

$$C : H : O = \frac{40,91}{12} : \frac{4,55}{1} : \frac{54,54}{16} = 1 : 1,33 : 1 = 3 : 4 : 3.$$

Отсюда простейшая формула кислоты:  $C_3H_4O_3$ .

В. Так как известно, что молярная масса аскорбиновой кислоты в пределах — 150–200 г/моль, попробуем умножить молярную массу простейшей формулы, так чтобы получилось число в этом интервале. Нам подойдет  $n = 2$  ( $88 \text{ г/моль} \cdot 2 = 176 \text{ г/моль} \Rightarrow$  подходит), значит брутто-формула кислоты —  $C_6H_8O_6$ . Проверим  $n = 3$  ( $88 \text{ г/моль} \cdot 3 = 264 \text{ г/моль}$ ) — не подходит.

С. Расчёт количества HCl, пошедшего на титрование:

$$\frac{0,1 \cdot 16,1}{1000} = 1,61 \cdot 10^{-3}.$$

Это же количество есть избыток NaOH концентрацией 0,0978 М. Найдём объём избытка NaOH:

$$\frac{1000 \cdot (1,61 \cdot 10^{-3})}{0,0978} = 16,5 \text{ мл.}$$

Тогда объём NaOH той же концентрации, пошедшего на реакцию с аскорбиновой кислотой равен:  $25 - 16,5 = 8,5 \text{ мл}$ . Количество NaOH, пошедшего на нейтрализацию АК равно:

$$\frac{0,0978 \cdot 8,5}{1000} = 8,313 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Это количество, пошедшее на титрование аликвоты кислоты объёмом 10 мл. В 100 мл. раствора количество кислоты (оно равно количеству щелочи, так как они реагируют в соотношении 1 : 1) будет в 10 раз больше:  $8,313 \cdot 10^{-3}$  моль. Тогда, чистая масса кислоты в препарате:  $176 \cdot (8,313 \cdot 10^{-3}) = 1,463$  г. Отсюда, массовая доля кислоты в нём:

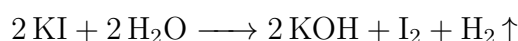
$$\frac{1,463}{1,650} \cdot 100\% = 88,67\%.$$

D. По массовой доле находим, что молярная масса второго элемента — 39 г/моль.

$$M(\text{соли}) = \frac{127}{0,765} = 166 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{второго элемента}) = 166 - 127 = 39 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{это К.}$$

Соль **Y** — **KI**. Реакция электролиза иодида калия:



Характерная окраска крахмала в присутствии иода — синяя.

E. Количество иодида калия:

$$\frac{3,9}{127 + 39} = 0,0235 \text{ моль.}$$

По уравнению реакции электролиза образующегося иода вдвое меньше, а по условию задачи его количество равно количеству кислоты, то есть

$$\frac{0,0235}{2} = 0,01175 \text{ моль,}$$

т. е. 2,068 г.

F. При концентрации 1 мкМ:  $\frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{1000} = 1 \cdot 10^{-7}$  моль — количество АК в 100 мл. раствора.

Тогда масса аскорбиновой кислоты:

$$(1 \cdot 10^{-7}) \cdot 176 = 0,0176 \text{ мг.}$$

При концентрации 5750 мкМ:

$$\frac{5,75 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1000} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль АК в 100 мл. раствора.}$$

Тогда масса аскорбиновой кислоты:  $(5,75 \cdot 10^{-4}) \cdot 176 = 0,1012$  г.

G. Каждый атом в вершине куба принадлежит ещё 8 подобным ячейкам, то есть 1 атом на вершине — это  $1/8$  атома **Y**, принадлежащего на рассматриваемую ячейку. Таких вершин в кубе всего 8. Получим, что вместе они образуют целый 1 атом:  $1/8 \cdot 8 = 1$ . Атомы **Y**, расположенные в центре граней куба делятся между двумя ячейками, то есть каждый атом на грани — это  $1/2$  атома **Y**. Таких атомов всего 6 : 1 атом на каждой грани куба. Вместе они образуют  $1/2 \cdot 6 = 3$  атома. Тогда, на 1 элементарную ячейку всего приходится  $3 + 1 = 4$  атома металла **Y**.

Теперь, расшифруем и сам металл. Мы знаем плотность металла, а плотность есть отношение массы на объём. Объём элементарной ячейки мы также можем

узнать, зная его сторону. Объём  $V$  ячейки:  $(0,408 \cdot 10^{-9})^3 = 6,7917 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ .  
 Перевод в сантиметры для удобства:  $6,7917 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Так как 1 моль — это  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов элемента, то справедливо будет равенство:

$$\rho(\mathbf{Y}) = \frac{N \cdot Mr(\mathbf{Y})}{N_A \cdot V},$$

где  $\rho(\mathbf{Y})$  — плотность металла  $\mathbf{Y}$ ,  $N$  — количество атомов металла, приходящего на 1 элементарную ячейку,  $Mr(\mathbf{Y})$  — атомная масса металла  $\mathbf{Y}$ ,  $N_A$  — число Авогадро,  $V$  — объём элементарной ячейки металла  $\mathbf{Y}$ . В нашем случае получаем уравнение:

$$19,29 = \frac{4 \cdot Mr(\mathbf{Y})}{(6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (6,7917 \cdot 10^{-23})},$$

откуда

$$Mr(\mathbf{Y}) = \frac{(6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (6,7917 \cdot 10^{-23}) \cdot 19,29}{4} = 197,24 \text{ г/моль}.$$

Такое значение атомной массы соответствует золоту, металл  $\mathbf{Y}$  — Au.

### Критерии оценивания

1.	Простейшая формула АК	6 баллов
2.	Брутто-формула АК	2 балла
3.	Массовая доля АК	6 баллов
4.	Формула соли <i>2 балла</i> Реакция электролиза <i>3 балла</i> Окраска крахмала <i>1 балла</i>	6 баллов
5.	Расчет массы	6 баллов
6.	Расчет диапазона	4 балла
7.	Число атомов <i>2 балла</i> Расчет атомной массы <i>5 балла</i>	7 баллов
<b>Итого:</b>		<b>37 баллов</b>

## Химия. 10–11 классы

### Константы

Число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Постоянная Больцмана  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$

Постоянная Планка  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

Число Фарадея  $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$

Масса электрона  $m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ кг}$

Атмосферное давление  $P_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ ммHg} = 760 \text{ Торр}$

Ноль по шкале Цельсия  $273,15 \text{ К}$

1 пикометр (пм)  $10^{-12}$  м

1 ангстрем (Å)  $10^{-10}$  м

1 нанометр (нм)  $10^{-9}$  м

1 кал = 4,184 Дж

Заряд электрона  $1,602 \times 10^{-19}$  Кл

### **Задача VI.1.3.1. Методы определения аскорбиновой кислоты (25 баллов)**

Аскорбиновая кислота (АК, витамин С) обладает антиоксидантными свойствами, активно участвует в биохимических процессах человеческого организма, при этом человек может получать её только из внешних источников. Большое количество АК содержится в свежих фруктах, овощах, соках. Её добавляют в определенные продукты питания и напитки, чтобы придать им антиоксидантные свойства и предотвратить изменение цвета и вкуса. Поэтому мониторинг содержания АК в продуктах и сырье — важная аналитическая задача.

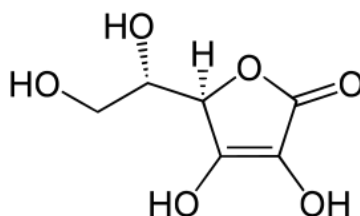


Рис. VI.1.2. Структура аскорбиновой кислоты

Одним из методов определения содержания аскорбиновой кислоты в образце является кислотно-основное титрование: его суть заключается в измерении точного объема раствора щелочи (титранта) с известной концентрацией, необходимого для нейтрализации кислоты. Для проведения анализа таблетку массой 1,650 г. измельчили и перенесли в мерную колбу (100 мл), растворили в дистиллированной воде и довели объем до метки, полученный раствор тщательно перемешали. На титрование аликвоты раствора объемом 10,0 мл в присутствии фенолфталеина было израсходовано 8,5 мл 0,0978 М раствора гидроксида натрия.

- А. Напишите уравнение реакции нейтрализации АК с указанием структурных формул, если в данном случае она выступает как одноосновная кислота.
- В. Рассчитайте массовую долю АК в препарате.

Часто в анализируемых образцах аскорбиновой кислоте сопутствуют другие кислоты, например, лимонная. В таком случае метод кислотно-основного титрования не позволяет провести однозначное определение и может быть дополнен прямым иодометрическим титрованием: раствор титруют раствором иода в присутствии индикатора — крахмала.

3. Напишите уравнение описанной реакции, если известно, что массовая доля углерода в продукте реакции окисления АК составляет 41,38%. Как изменяется окраска индикатора в ходе титрования?

Сделать анализ менее длительным и трудоёмким, а также более точным позволяет использование кулонометрического титрования. К анализируемому раствору



добавляют избыток раствора вспомогательной соли ( $\omega(\text{I}) = 76,5\%$ ) и через раствор пропускают ток. В результате продукт электролиза соли и реагирует с АК.

4. Напишите уравнения описанных реакций. Рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты (мг/л) в отваре плодов шиповника коричневого, если известно, что при силе тока 5 мА время титрования 10,0 мл отвара составило 70 с.

*Справка: Сила тока ( $I$ ) — это отношение электрического заряда ( $q$ ), прошедшего через поперечное сечение проводника, ко времени его прохождения ( $t$ ).*

*$1 \text{ A [Ампер]} = 1 \text{ Кл/с [Кулон/с]}$ . Заряд 1 моля электронов принять  $96485 \text{ Кл}$ .*

Указанные методы также имеют свои ограничения: так, при определении АК в овощах, ягодах и фруктах в пробе часто присутствует глюкоза, которая, пусть и медленно, тоже может реагировать с иодом, искажая результаты анализа. Очень перспективным является применение в анализе электрохимических сенсоров. К примеру, в 2020 г. был разработан сенсор для определения АК на основе углеродного материала, на который нанесены наночастицы металла **Y**. В ходе анализа происходит электрохимическое окисление аскорбиновой кислоты и регистрация соответствующего тока, а использование наночастиц позволяет ускорить перенос электронов и снизить перенапряжение. Такой сенсор не только работает в широком диапазоне концентраций, но и допускает определение в присутствии глюкозы, фруктозы, лимонной, яблочной кислот.

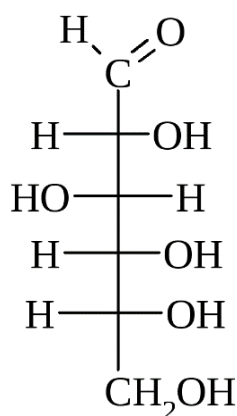


Рис. VI.1.3. Структура глюкозы

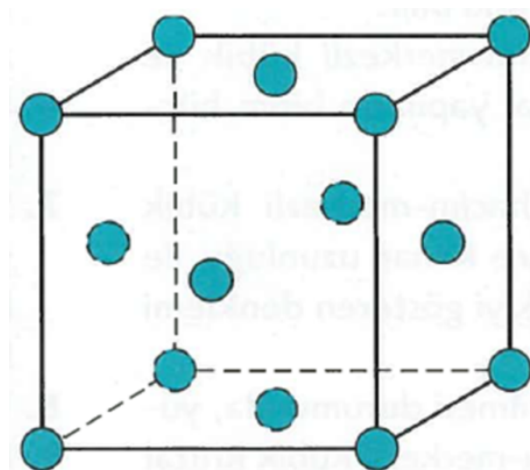


Рис. VI.1.4. Гранецентрированная кубическая решетка

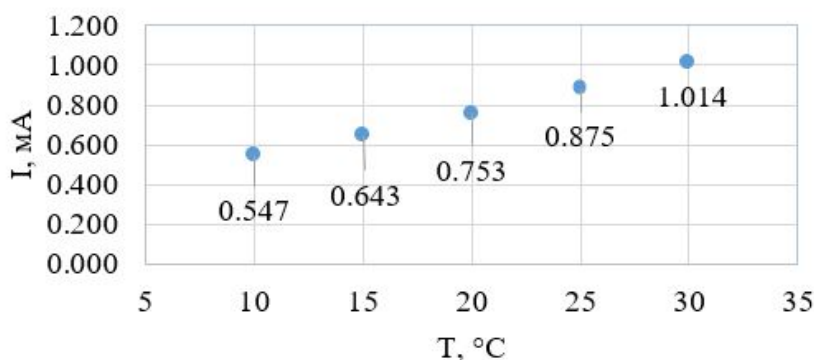
Кристаллическая структура **Y** представляет собой гранецентрированную кубическую решетку (атомы располагаются в вершинах куба и в центрах его граней). Параметр решетки (длина ребра) составляет  $4,08 \text{ \AA}$ , плотность **Y**  $19,29 \text{ г/см}^3$ .

5. Приведите уравнение реакции глюкозы с иодом в присутствии гидроксида натрия.
6. Сколько атомов **Y** приходится на 1 элементарную ячейку? При ответе учтите, что кристалл может быть построен многократным повторением элементарной ячейки в трёх направлениях, а следовательно, каждый атом принадлежит нескольким ячейкам. Расшифруйте металл **Y**.

Чувствительность сенсора определяется величиной тока, которую он может зарегистрировать. Сила тока прямо пропорциональна скорости протекающей реакции электрохимического окисления АК. Известно, что для данной системы справедливы:

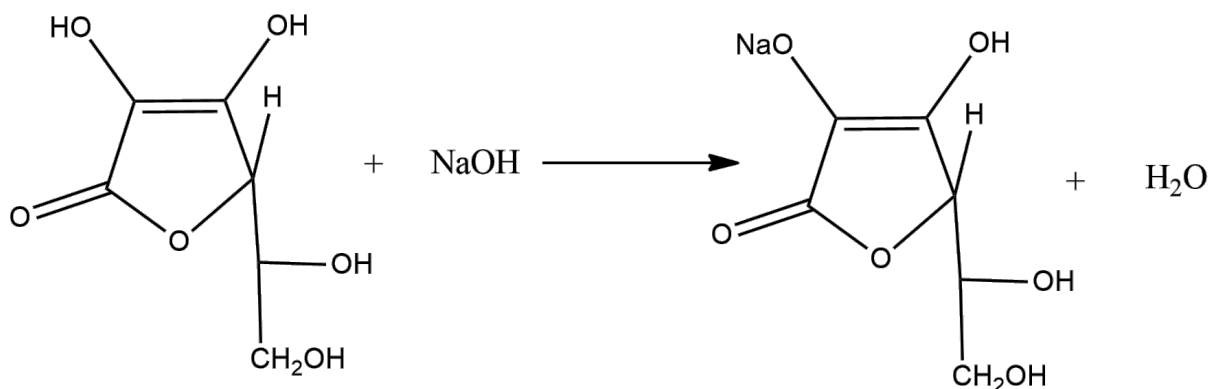
- А) Закон действующих масс:  $r = k[C_6H_8O_6]^x$ , где  $r$  — скорость реакции,  $k$  — константа скорости реакции,  $[C_6H_8O_6]$  — концентрация аскорбиновой кислоты,  $x$  — целое число;
- Б) Уравнение Аррениуса:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ , где  $k$  — константа скорости реакции,  $A$  — некоторая константа,  $E_a$  — энергия активации реакции, Дж/моль,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $T$  — температура, К.
7. Используя приведенные ниже данные зависимости силы тока от температуры, рассчитайте величину энергии активации реакции электрохимического окисления АК на сенсоре.

Зависимость силы тока окисления АК  
от температуры



### Решение

А. Реакция взаимодействия гидроксида натрия и аскорбиновой кислоты.



В. Первым действием мы можем найти количества вещества гидроксида натрия:

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) = 0,0978 \times \frac{8,5 \text{ мл}}{1000 \text{ мл}} = 8,313 \times 10^{-4} \text{ моль.}$$

По уравнению реакции мы можем понять, что количества вещества гидроксида натрия, равно количеству вещества аскорбиновой кислоты. Находим концентрацию аскорбиновой кислоты в 10 мл.

$$C(C_6H_8O_6) = \frac{8,313 \times 10^{-4}}{10 \text{ мл}/1000} = 0,08313 \text{ моль/л.}$$

Найдем количества вещества аскорбиновой кислоты в растворе 100 мл.

$$n = C \times V = 0,08313 \text{ моль/л} \times 0,1 \text{ л} = 0,008313 \text{ моль.}$$

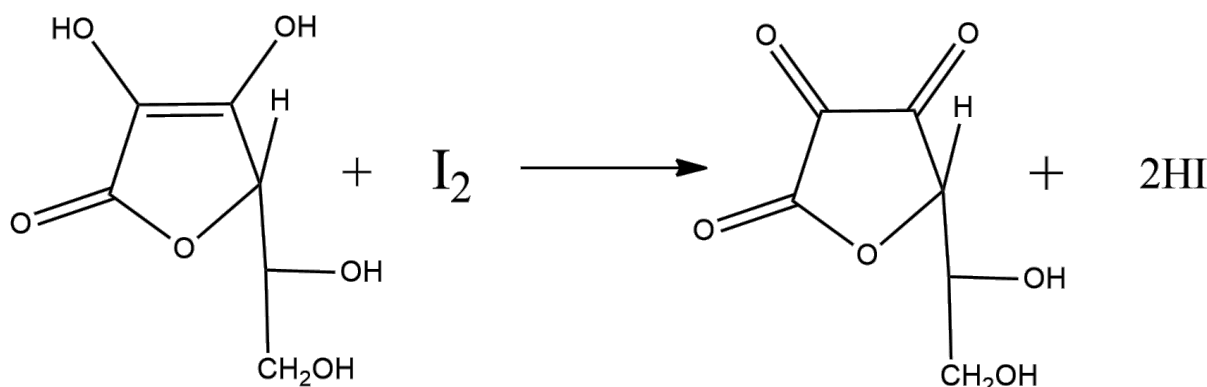
Найдем массу аскорбиновой кислоты:

$$m = n \times M = 0,008313 \times 176 = 1,463 \text{ г.}$$

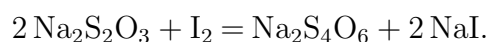
Найдем массовую долю аскорбиновой кислоты:

$$w = \frac{m_{\text{к-ты}}}{m_{\text{навески}}} = 1,463/1,65 = 0,88672 \text{ или } 88,672\%$$

С. Реакция взаимодействия йода и аскорбиновой кислоты.



Реакция взаимодействия тиосульфата и йода:

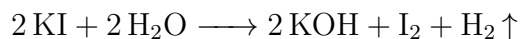


D. По массовой доле находим, что молярная масса второго элемента — 39 г/моль.

$$M(\text{соли}) = \frac{127}{0,765} = 166 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{второго элемента}) = 166 - 127 = 39 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{это К.}$$

Соль **Y** — **KI**. Реакция электролиза йодида калия:



Найдем заряд электронов:

$$q = I \cdot t = 0,35.$$

Найдем количества вещества электронов:

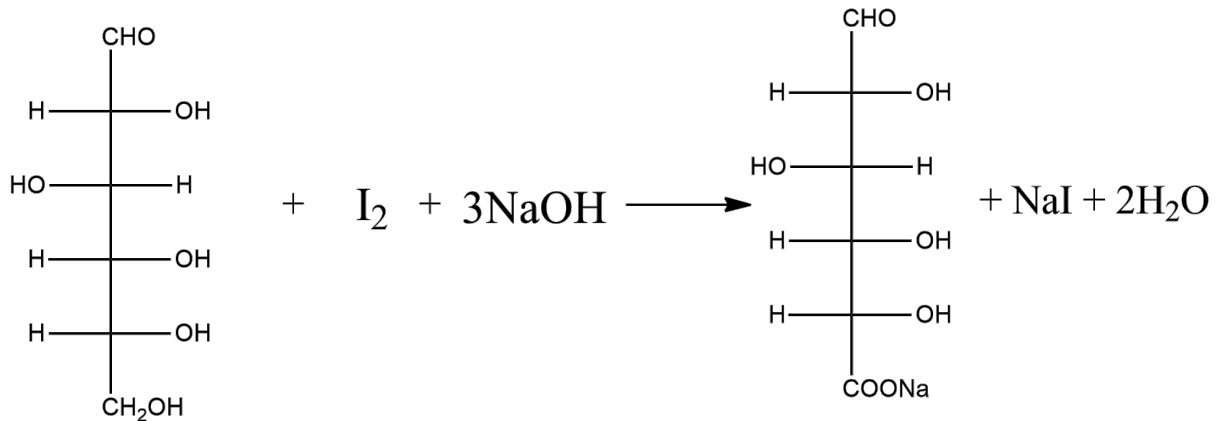
$$n = \frac{0,35}{96500} = 3,63 \cdot 10^{-6}.$$

По уравнению реакции найдем массу аскорбиновой кислоты

$$m = \frac{3,63 \cdot 10^{-6} \times 176}{2} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ г} = 0,32 \text{ мг.}$$

Таким образом, содержание аскорбиновой кислоты в отваре шиповника:  
 $0,32/0,01 = 32 \text{ мг/л.}$

Е. Уравнение реакции.



Учтём, что элементарная ячейка построена таким образом, что наш куб повторяется многократно в три направления. Тогда, каждый атом на вершине куба принадлежит ещё 8 подобным ячейкам, то есть 1 атом на вершине — это  $1/8$  атома **Y**, приходящего на рассматриваемую ячейку. Таких вершин в кубе всего 8. Получим, что вместе они образуют целый 1 атом:  $1/8 \cdot 8 = 1$ . Атомы **Y**, расположенные в центре граней куба делятся между двумя ячейками, то есть каждый атом на грани — это  $1/2$  атома **Y**. Таких атомов всего 6 : 1 атом на каждой грани куба. Вместе они образуют  $1/2 \cdot 6 = 3$  атома. Тогда, на 1 элементарную ячейку всего приходится  $3 + 1 = 4$  атома металла **Y**.

Теперь, расшифруем и сам металл. Мы знаем плотность металла, а плотность есть отношение массы на объём. Объём элементарной ячейки мы также можем узнать, зная его сторону. Объём  $V$  ячейки:

$$\frac{0,408 \cdot 10^{-9}}{3} = 6,7917 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Переводя в сантиметры для удобства (так как плотность дана в  $\text{г}/\text{см}^3$ ):  $6,7917 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Так как 1 моль — это  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов элемента, то справедливо будет равенство:

$$\rho(\mathbf{Y}) = \frac{N \cdot Mr(\mathbf{Y})}{N_A \cdot V},$$

где  $\rho(\mathbf{Y})$  — плотность металла **Y**,  $N$  — количество атомов металла, приходящего на 1 элементарную ячейку,  $Mr(\mathbf{Y})$  — атомная масса металла **Y**,  $N_A$  — число Авогадро,  $V$  — объём элементарной ячейки металла **Y**. В нашем случае получаем уравнение:

$$19,29 = \frac{4 \cdot Mr(\mathbf{Y})}{(6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (6,7917 \cdot 10^{-23})},$$

откуда

$$Mr(\mathbf{Y}) = \frac{(6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (6,7917 \cdot 10^{-23}) \cdot 19,29}{4} = 197,24 \text{ г/моль}.$$

Такое значение атомной массы очень хорошо соответствует золоту. Отсюда получили, что металл **Y** — это золото — **Au**.

Ф. Для определения энергии активации возьмём две точки любые точки из графика, например, значения  $m_A$  при 10 и 15 градусах Цельсия. Отношения значений

мА при температурах будет отношением констант скоростей реакций при указанных температурах, так как сила тока пропорциональна скорости реакции, (см. справку в условиях задачи), которая выражается константой скорости по закону действующих масс при одинаковых концентрациях вещества.

Итак, расчёт:

$$\frac{e^{-\frac{E_a}{R \cdot (273+15)}}}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot (273+10)}}} = \frac{0,643}{0,547},$$

решая это уравнение, получаем  $E_a = 22$  кДж/моль.

### Критерии оценивания

1.	Уравнение реакции нейтрализации АК	2 балла
2.	Массовая доля	4 балла
3.	Уравнение реакции окисления <i>2 балла</i> Окраска крахмала <i>1 балла</i>	3 балла
4.	Уравнение реакции электролиза <i>2 балла</i> Расчет массы <i>4 балла</i>	6 баллов
5.	Уравнение реакции окисления глюкозы	2 балла
6.	Число атомов <i>1 балла</i> Расчет атомной массы <i>3 балла</i>	4 балла
7.	Расчет энергии активации	4 балла
<b>Итого:</b>		<b>25 баллов</b>

### Задача VI.1.3.2. Во глубине башкирских руд (40 баллов)

#### Условие

Республика Башкортостан богата разнообразными полезными ископаемыми. Расположенный в Учалинском районе горно-обогатительный комбинат — предприятие по производству концентратов металлов **М**, **К** — выпускает более половины концентрата металла **М** России. Розовый пластичный металл **К** применяется в электротехнике и ювелирном деле, а серебристо-белый **М** — для защиты стали от коррозии и производства батарей. Металлы добываются из нескольких минералов, распространенных в зоне сульфидных и окисленных руд, таких как:

- для металла **К**: халькозин ( $\omega(\mathbf{K}) = 79,87\%$ ), тенорит ( $\omega(\mathbf{K}) = 79,87\%$ ).
- для металла **М**: вюрцит ( $\omega(\mathbf{M}) = 67,01\%$ ), сфалерит ( $\omega(\mathbf{M}) = 67,01\%$ ).



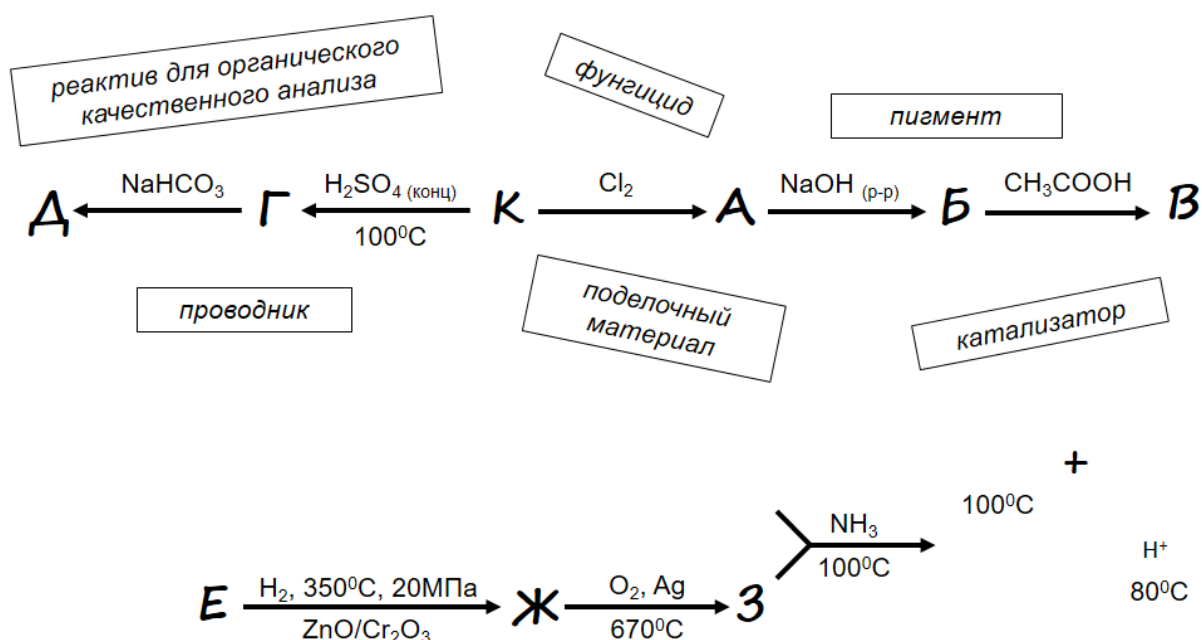
А. Приведите составы минералов с учетом массовых долей, подтвердите расчетом.

Истощение запасов богатых руд повышает рентабельность применения более сложных технологий извлечения цветных металлов. Одной из таких технологий является выщелачивание — процесс перевода металлов в раствор под действием реагентов. Российскими учеными предлагается подвергнуть выщелачиванию отходы обогащения — хвосты, которые складировать в виде отвалов. В рамках метода в подотвальной воде (воды атмосферных осадков, скапливающиеся под отвалами) растворяют хлорид натрия (20 г/л) и подвергают её электрохимической обработке — электролизу.

- Приведите уравнения процессов, происходящих в растворе на аноде и катоде, а также суммарное уравнение реакции при условии, что анодное и катодное пространство разделены. Что происходит, если диафрагма отсутствует?
- Покажите, как продукт, выделяющийся на аноде, способствует растворению вюрцита или сфалерита в подотвальной воде. Подтвердите уравнением реакции.

Ионы марганца  $Mn^{2+}$ , содержащиеся в подотвальной воде, способствуют процессу: розовая окраска воды после обработки свидетельствует об образовании под действием анодного окисления иона **О**, который в кислой среде окисляет руды.

- Приведите ион **О** и уравнение его реакции с халькозином (в качестве среды возьмите серную кислоту, в качестве противоиона —  $Na^+$ ).
- Предложите способ выделения металла **К** из подотвальной воды после выщелачивания, приведите уравнение реакции.
- Соединения **К** широко применяются в деятельности человека. Расшифруйте приведенную схему превращений, указав формулы, названия веществ и уравнения реакций, если массовые доли **К** в **Г** и **Д** составляют 25,5%, 57,5% соответственно.
- Соотнесите представленные вещества и области их применения.



## Решение

А. Подойти к установлению минералов можно различным образом — основываясь на массовой доле и фактах предположить металл либо по одному из названий. Минерал халькопирит весьма известен, это  $\text{CuFeS}_2$ . Тогда металл **К** — медь. Халькозин схож со сфалеритом, а тот с халькопиритом, все это говорит о наличии серы в составе. По массовой доле подходит  $\text{Cu}_2\text{S}$ :

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 63,5}{63,5 \cdot 2 + 32} = 79,87\%.$$

Интересно, что халькозин и тенорит имеют одинаковую массовую долю меди. Это может говорить о том, что это разные его модификации, но по условию минералы меди содержат атомы четырех элементов, т. е. кроме меди, серы, железа, есть еще что-то и это — кислород. Тенорит —  $\text{CuO}$ ,

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5}{63,5 + 16} = 79,87\%.$$

Теперь второй металл. Сфалерит схож с халькопиритом, т. е. содержит серу. Тогда это  $\text{ZnS}$ :

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{65}{65 + 32} = 67,01\%.$$

Однако, в отличие от первого случая, бинарного минерала с такой же массовой долей цинка нет — это разные модификации одного и того же соединения. От участника такое указание не требуется, достаточно того, что вюрцит — тоже сульфид цинка.

В. *Катодный процесс:*  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ .

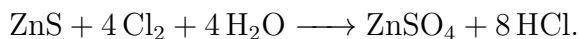
*Анодный процесс:*  $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ .

*Суммарное уравнение:*  $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH}$ .

Без диафрагмы продукты реакции будут реагировать между собой (принимается любой вариант):



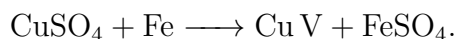
С. Хлор обладает окислительными свойствами:



Д. Розовую окраску раствору может придавать только перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$ , являющийся сильным окислителем (образование разумных вариантов продуктов окисления серы допускается):



Е. В промышленности реализован метод восстановления меди из раствора более активным металлом — железом:



Принимается любые разумные активные металлы, помимо тех, скорости реакций с водой которых слишком велики (в их случае будет преимущественно протекать реакция образующихся щелочей с осаждением гидроксида меди (II)). Также допустимы другие методы — например, электролиз.

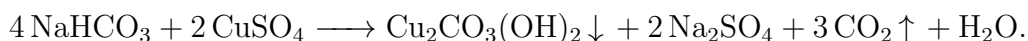
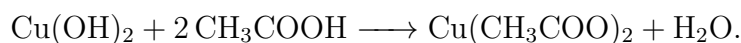
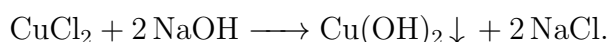
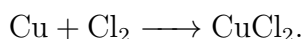
Ф. Хлорирование меди приводит к хлориду меди (II), взаимодействием которого с щелочью получают гидроксид меди (II). Его растворение в уксусной кислоте приводит к ацетату меди (II). Растворение меди в серной кислоте позволяет получить сульфат меди (II), который можно выделить в виде пентагидрата:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5}{63,5 + 32 + 16 \cdot 4 + 18 \cdot 5} = 0,255.$$

Из сульфата меди можно получить гидроксокарбонат меди (II) (за счет среды происходит гидролиз, что не позволяет получить средний карбонат меди).

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63,5 \cdot 2}{63,5 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 + 17 \cdot 2} = 0,575.$$

Уравнения реакций:



Формулы веществ:

**А** — хлорид меди (II)  $\text{CuCl}_2$ .

**Б** — гидроксид меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

**В** — ацетат меди (II)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

**Г** — пентагидрат сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

**Д** — гидроксокарбонат меди (II)  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

Г. **А** — катализатор, **Б** — реактив для качественного органического анализа, **В** — пигмент, **Г** — фунгицид, **Д** — поделочный материал.

### Критерии оценивания

1.	Формулы минералов по 1,5 балла	7,5 баллов
2.	Уравнения реакций по 1,5 балла	6 баллов
3.	Уравнение реакции	1,5 балла
4.	Ион 1 балл Уравнение реакции 2 балла	3 балла
5.	Способ	1,5 балла
6.	Вещества по 1,5 балла Названия по 0,5 балла Уравнения реакций по 1,5 балла	17,5 баллов
7.	Соотнесение по 0,5 балла	3 балла
<b>Итого:</b>		40 баллов

### Задача VI.1.3.3. Полимерный мир победил (20 баллов)

*Нефть — не топливо... Топить можно и ассигнациями.*

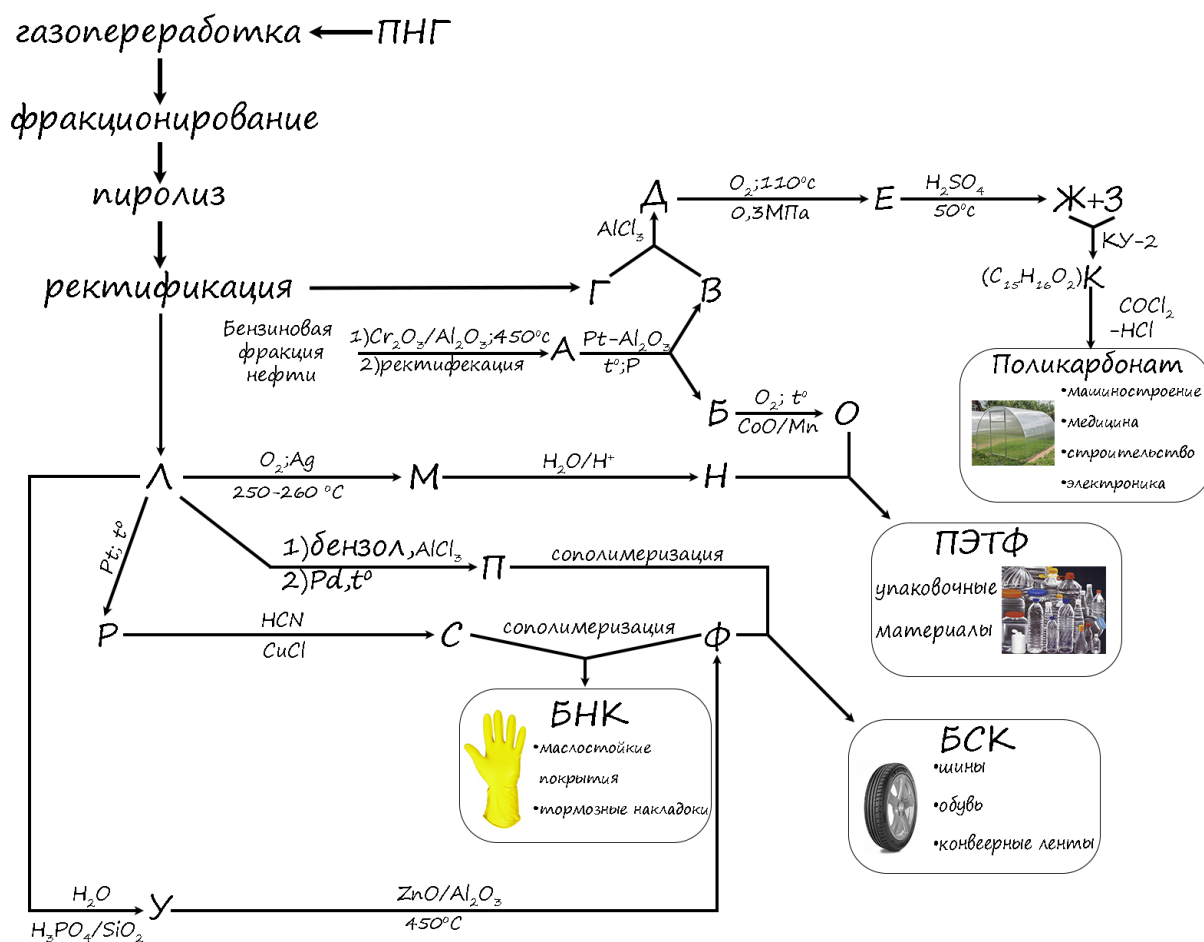
*Д. И. Менделеев.*



## Условие

Доклад Международного энергетического агентства на конференции ООН по климату неутешителен: чтобы рост глобальной температуры по сравнению с доиндустриальной эпохой не превысил 1,5 °С, придется резко уменьшить энергозатраты: ограничить отопление и кондиционирование в жилых домах, снизить температуру горячей воды, отказаться от личных автомобилей и полетов на далекие расстояния.

Однако если использование углеводородов в качестве топлива вызывает серьезные разногласия, большинство экспертов прогнозируют рост глубокой переработки нефти и газа в разнообразные полимеры, поскольку они необходимы всем областям человеческой деятельности; XXI век даже называют «полимерным веком». Вам предлагается расшифровать приведенные на схеме пути получения полимеров: ПЭТ, поликарбоната, БНК и БСК.



Известно, что:

- Л и Г — ближайшие гомологи, а плотность газообразного вещества Л равна 1,25 г/л (при н. у.);
- Содержание углерода в веществе А 91,3% масс.;
- Вещество Ж является распространенным растворителем;
- Вещество К ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) содержит 4 типа атома водорода и 6 типов атомов углерода;
- КУ-2 представляет собой кислотную ионообменную смолу;
- На титрование 0,05524 г вещества О требуется 5,5 мл 0,121 М раствора NaOH;

- В веществе **О**, которое также может быть получено окислением **Б** сернокислым раствором перманганата калия при нагревании, содержится 2 типа атома водорода и отсутствует внутримолекулярная водородная связь.

- А. Укажите структурные формулы всех зашифрованных веществ (**А–Ф**),  
 В. Напишите структурные формулы одного звена **ПЭТ**, **поликарбоната**.  
 С. Напишите полные названия **ПЭТ**, **БНК**, **БСК**.

### Решение

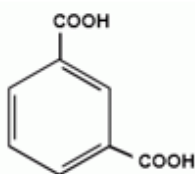
1-2. **Л** образуется при пиролизе, а  $M(\text{Л}) = 22,4 \cdot 1,25 = 28$  г/л. Единственный подходящий вариант — это этилен. Стадия **Л**→**У** представляет собой реакцию гидратации, то есть, **У** — этанол. Превращение этанола в **Ф** — это классическая реакция Лебедева, которая приводит к образованию бутадиена-1,3, **Ф** —  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Нагревание **Л** с катализатором в процессе дегидрирования приводит к ацетилену **Р**. Ацетилен с цианистым водородом в присутствии солей одновалентной меди образует акрилонитрил **С**. Нагрев бензола с этиленом в присутствии кислоты Льюиса — хлорида алюминия — есть реакция Фриделя-Крафтса, приводящая к этилбензолу. Его дегидрирование даёт винилбензол **П**. Окисление этилена кислородом на серебряном катализаторе — известный способ получения этиленоксида **М**, который раскрывается водой с образованием этиленгликоля **Н**.

Судя по процессу получения **А** (ароматизация), **А** — арен,  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Найдем его формулу:  $\omega(\text{H}) = 1 - \omega(\text{C}) = 1 - 0,913 = 0,087$ . Тогда

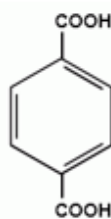
$$x : y = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{0,087}{1} : \frac{0,913}{12} = 1 : 1,143 = 7 : 8 \Rightarrow$$

$\text{C}_7\text{H}_8$  — это толуол. Дальнейшая реакция сходу непонятна, попробуем для начала выяснить, что такое **Б**. Поскольку **О** может быть оттитровано раствором щёлочи и образуется в ходе реакции окисления, можно предположить, что **О** — кислота.

Тогда  $n(\text{NaOH}) = 0,121 \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} = 6,655 \cdot 10^{-4}$  ммоль. Тогда молярная масса кислоты  $M(\text{O}) = \frac{0,05524}{6,655 \cdot 10^{-4}/n} = 83n$ , где  $n$  — основность кислоты. Поскольку в **А** было ароматическое ядро, можно предположить его наличие в **О**, в таком случае, подходит бензолдикарбоновая кислота, 166 г/моль. Образование внутримолекулярной водородной связи возможно между соседними группами —COOH, значит, в соединении **О** группы —COOH должны находиться не рядом. Это возможно в случае мета- и пара- изомеров. Но **О** имеет три типа атома водорода, значит, это только п-бензолдикарбоновая кислота.



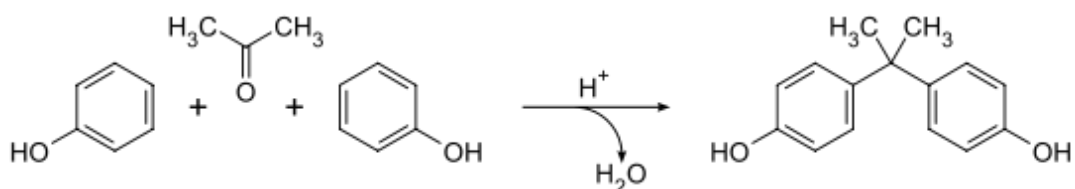
**О\***



**О**

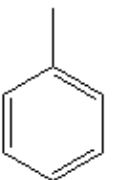
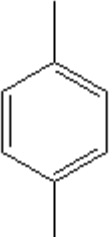
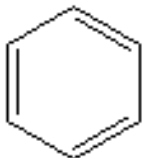
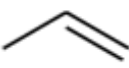
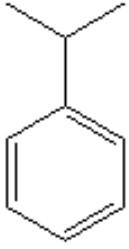
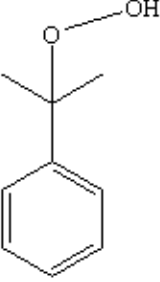
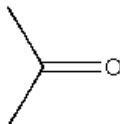
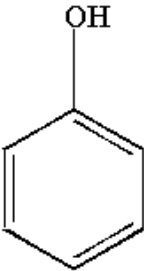
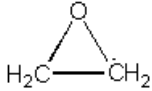
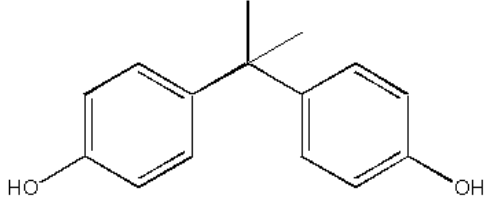
**О** получена из *p*-ксилола **В**. Это указывает на то, что **В** — бензол, произошла реакция «диспропорционирования».

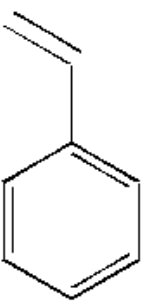
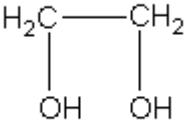
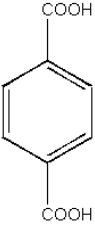
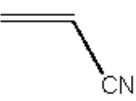
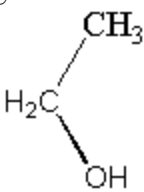
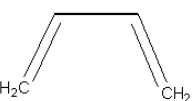
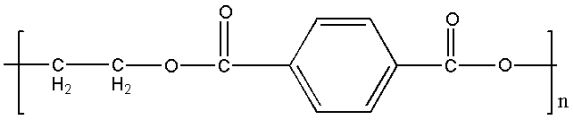
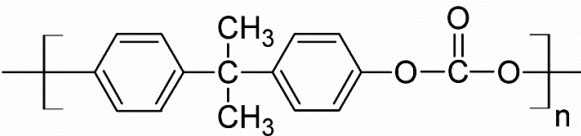
Поскольку **Г** образуется при пиролизе и является ближайшим гомологом этилена, это — пропен. Далее классический кумольный способ получения фенола: изопропилбензол **Д** превращается в гидроперекись кумола **Е**, гидролиз которой даёт ацетон **Ж** и фенол **З** (**Ж** — ацетон, поскольку является распространенным растворителем). Молекулярная формула **К** указывает на то, что в конденсацию вступило 2 молекулы фенола и 1 молекула ацетона, ионообменная смола обеспечивает кислотный катализ, продукт — бисфенол **А**.



3. Названия полимеров происходят от тривиальных названий мономеров:

- ПЭТФ — полиэтилентерефталат,
- БНК — бутадиен-нитрильный каучук,
- БСК — бутадиен-стирольный каучук.

<p>А</p> 	<p>Б</p> 	<p>В</p> 	<p>Г</p> 
<p>Д</p> 	<p>Е</p> 	<p>Ж</p> 	<p>З</p> 
<p>Л</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<p>М</p> 	<p>К</p> 	

<p>П</p> 	<p>Р</p> $\text{HC}\equiv\text{CH}$	<p>Н</p> 	<p>О</p> 
<p>С</p> 	<p>У</p> 	<p>Ф</p> 	
<p>ПЭТФ</p> 	<p>Поликарбонат</p> 		

**Критерии оценивания**

1.	Формулы А-Ф по 1,5 балла	27 баллов
2.	Формулы звена ПЭТ, поликарбоната по 2,5 балла	5 баллов
3.	Названия полимеров по 1 баллу	3 балла
<b>Итого:</b>		<b>40 баллов</b>