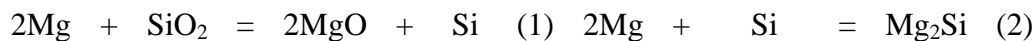


Десятый класс

Задача 10-1 (автор О. В. Архангельская)

1. Формула песка: SiO_2

2. $\nu(\text{Si}) = 105/28 = 3,75$ моль

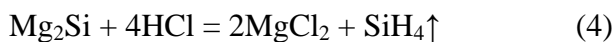


Было, моль	1,7x	0,8x			0,1x	0,8x	
Изменения в ходе реакции,	-1,6x	-0,8x	1,6x	0,8x	-0,1x	-0,05x	0,05x
моль							
Итого, моль	0,1x	0	1,6x	0,8x	0	3,75	0,05x

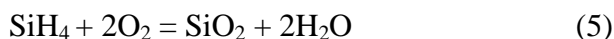
$$0,8x - 0,05x = 3,75, \text{ отсюда } x = 5 \text{ моль}$$

Масса исходной смеси равна: $m(\text{Mg}) + m(\text{SiO}_2) = 1,7 \cdot 5 \cdot 24 + 0,8 \cdot 5 \cdot 60 = 444$ г.

3. MgO и Mg_2Si .



SiH_4 (силан) самопроизвольно загорается на воздухе:



Горение сопровождается вспышками

5. На $1,6 \cdot 5 = 8$ моль MgO (уравнения 1 и 3) потребуется 16 моль HCl .

На $0,05 \cdot 5 = 0,25$ моль Mg_2Si (уравнение 2 и 4) потребуется 1 моль HCl .

Всего 17 моль HCl .

По определению % концентрации раствора в 100 г раствора кислоты содержится 10 г HCl

или в (100/1,05) мл раствора ————— (10/36,5) моль HCl , а

в V мл ————— 17 моль, Отсюда

$$V = \frac{17 \cdot 100 \cdot 36,5}{1,05 \cdot 10} = 5909 \text{ мл раствора } \text{HCl}$$

Система оценивания:

1. Формула песка	1 балл
2. Запись уравнений 1	1 балла
Запись уравнения 2	2 балла
Расчет массы исходной смеси	6 баллов
3. Определение примесей	1·1 = 2 балла
4. Запись уравнений 3, 4 и 5	1·3 = 3 балла
Расчет объема HCl	5 баллов
ИТОГО	20 баллов

Задача 10-2 (автор Р. Панин)

1) Молярная масса газа **Z** равна $2.857 \text{ г/л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 64 \text{ г/моль}$. Так как сульфат-анион в разбавленной серной кислоте не является окислителем, можно предположить, что речь идет об обменной реакции, а образующиеся кислоты нестабильны и разлагаются. В этом случае наиболее вероятно, что **Z** – это какой-то оксид. С учетом молярной массы перебор основных формул **Z** дает следующие результаты:

Формула оксида	Молярная масса М	Элемент	Примечания
M ₂ O	24 г/моль	Mg	Оксид Mg ₂ O неизвестен
MO	48 г/моль	Ti	Оксид TiO нелетуч
M ₂ O ₃	8 г/моль	–	
MO ₂	32 г/моль	S	SO ₂
MO ₃	16 г/моль	O	Молекула O ₄ неизвестна

В остальных случаях молярная масса М получается отрицательной. Таким образом, единственный разумный вариант **Z** – это **SO₂**. Так как реакция с участием серной кислоты – обменная, то источником серы является не H₂SO₄, а зашифрованные соли. Таким образом, соли **A–F** содержат натрий, серу и кислород, а элемент **X** – это **сера**.

2) Из соотношения SO₂/S можно оценить формальную степень окисления серы в соединении. Эта оценка будет правильной в случае, если вся сера из соединения при взаимодействии с серной кислотой выделилась в виде SO₂ и S.

Соль	A	B	C	D	E	F
Степень окисления	+4	+2	+3	+4	+4	+4/3
Молярная масса простейшей формульной единицы с одним атомом натрия (г/моль)	63	79	87	95	104	135

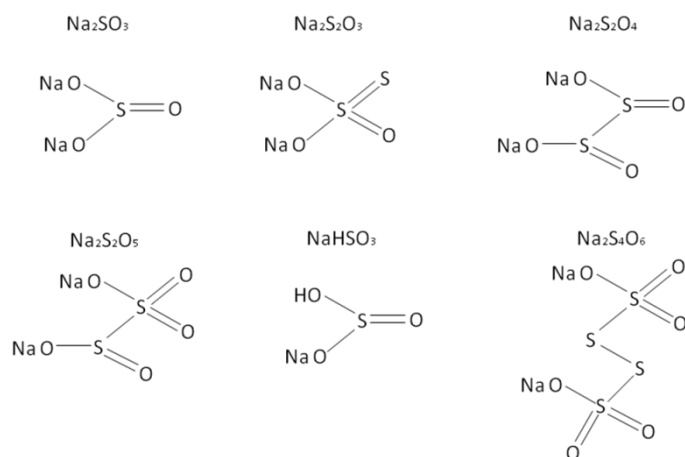
Представим формулы солей в общем виде Na_zS_yO_n. В соли **B** формальная степень окисления +2, z и y могут принимать только одно значение z = y = 1. Тогда, согласно расчету $nM(O) = M(B) - M(Na) - M(S) = 79 - 23 - 32 = 24 \text{ г}$. Это соответствует n = 1.5. Значит, соль содержит два атома натрия. Таким образом, **B** = **Na₂S₂O₃** тиосульфат. Расчетная формула согласуется с формальной степенью окисления. Степени окисления +4 соответствуют три соли: A, D и E. Запишем формулы солей в общем виде Na_zS_yO_n. Для соли A при z = 1 $nM(O) = M(A) - zM(Na) - yM(S) = 63 - 23 - y32$. В этом случае y может иметь только одно значение y = 1, $nM(O) = 8$, n = 0.5. Формула NaSO_{0.5} или Na₂S₂O, но такого соединения нет. Если соль A

содержит два атома натрия, то $nM(O) + yM(S) = M(A) - 2M(Na) = 126 - 46 = 80$ г. Разумный вариант при $y = 1$ и $n = 3$. Значит, соль **A** – **сульфит Na_2SO_3** . Аналогичными рассуждениями устанавливаем формулы солей D, E. Для соли **E** по молярной массе подходит **гидросульфит $NaHSO_3$** . Для соли D: $nM(O) = M(E) - M(Na) - yM(S) = 95 - 23 - y \cdot 32$. Если $y = 1$, то $n = 2.5$, что соответствует составу $NaSO_{2.5}$. Значит соль D содержит два атома натрия. Формула соли **D** – **пиросульфит $Na_2S_2O_5$** . Эти формулы согласуются с результатами взаимодействия с серной кислотой. Во всех случаях выделяется только SO_2 .

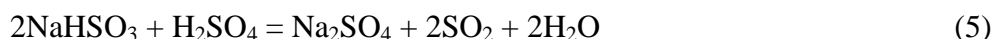
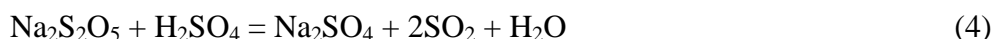
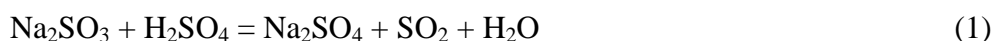
Исходя из массовой доли натрия простейшая молярная масса **C** будет равна $23 / 0.264 = 87$ г/моль, откуда на кислород и серу приходится $87 - 23 = 64$ г/моль, т. е. $S + 2O$, откуда простейшая формула **C** $NaSO_2$, а химическая – **$Na_2S_2O_4$ (дитионит натрия)**. Аналогичные рассуждения для **F** дают простейшую молярную массу $23 / 0.17 = 135$ г/моль, т. е. на кислород и серу приходится 112 г/моль. Если это представить как $1S + 5O$, то формула $NaSO_5$ выглядит маловероятной. Другой вариант – это $2S + 3O$, откуда формула **F** NaS_2O_3 или $Na_2S_4O_6$ – тетрагидрат натрия. При варианте представления $3S + 1O$ формула NaS_3O также маловероятна. Таким образом, **F = $Na_2S_4O_6$** . **X – сера, Z – SO_2**

A – Na_2SO_3 , B – $Na_2S_2O_3$, C – $Na_2S_2O_4$, D – $Na_2S_2O_5$, E – $NaHSO_3$, F – $Na_2S_4O_6$

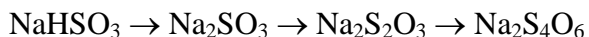
Структурные формулы **A–F**:



3) Взаимодействие вышеуказанных солей с разбавленной серной кислотой протекает следующим образом:



4) Зашифрованная цепочка одностадийных превращений имеет вид:



В соответствии с этой схемой могут быть предложены следующие реакции:



или



Система оценивания

1. Установление состава X и Z по 1 баллу	1·2 = 2 балла
2. Химические формулы солей А–F по 1 баллу	1·6 = 6 баллов
Графические формулы солей А–F по 0.5 балла	0.5·6 = 3 балла
3. Уравнения реакций 1–6 по 1 баллу	1·6 = 6 баллов
4. Уравнения реакций 7–9 по 1 баллу	1·3 = 3 балла
Итого	20 баллов

Задача 10-3 (автор О. В. Архангельская)

1. Найдем молярные массы соединений:

№	Соединение	ω(%)	Расчет молярных масс
1	XYZ ₂ L ₂₄ O ₂₀	64.13	$M_1 = 20 \cdot 16 \cdot 100 / 64.13 = 499 \text{ г/моль}$
2	XYL ₄ O ₄	40.25	$M_2 = 4 \cdot 16 \cdot 100 / 40.25 = 159 \text{ г/моль}$
3	X ₂ Y ₂ O ₇	38.095	$M_3 = 7294 \cdot 16 \cdot 100 / 38.095 = 216 \text{ г/моль}$
4	XZLO ₄	47.06	$M_4 = 4 \cdot 16 \cdot 100 / 47.06 = 136 \text{ г/моль}$

2. Пусть X, Y, Z и L – молярные массы соответствующих элементов.

Тогда:

$$499 = X + Y + 2Z + 24L + 20 \cdot 16 \rightarrow X + Y + 2Z + 24L = 179 \quad (1)$$

$$159 = X + Y + 4L + 64 \rightarrow X + Y + 4L = 95 \quad (2)$$

$$216 = 2X + 2Y + 7 \cdot 16 \rightarrow 2X + 2Y = 182 \quad (3)$$

$$136 = X + Z + L + 64 \rightarrow X + Z + L = 72 \quad (4)$$

Умножим уравнение (2) на 2 и вычтем из него (3), получим: $L = 1$.

L – водород (H)

Подставим значение L в уравнения (1) и (2) и вычитая одно из другого, получаем: $Z = 32$.

Z – сера (S)

Из уравнения (4): $X + 32 + 1 = 72$, отсюда $X = 39$.

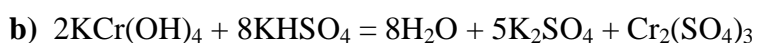
X – калий (K)

И, наконец из уравнения (3): $2 \cdot 39 + 2Y = 182$, отсюда $Y = 52$.

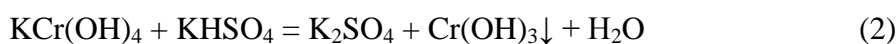
Y – хром (Cr)

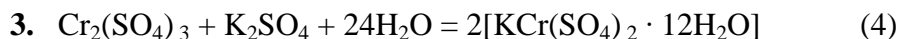
Итак

№	Соединение	Брутто-формула	Формула	Класс	Подкласс	Название
1	$XYZ_2L_{24}O_{20}$	$KCrS_2H_{24}O_{20}$ Большое число атомов O и H наводит на мысль о кристаллогидрате	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Соль	Кристаллогидрат двойной соли	Кристаллогидрат дисульфата хрома (III) - калия
2	XYL_4O_4	$KCrH_4O_4$	$KCr(OH)_4$	Соль	Комплексная соль	Тетрагидроксохромат (III) калия
3	$X_2Y_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	Соль	Средняя соль	Дихромат калия
4	$XZLO_4$	$KSHO_4$	$KHSO_4$	Соль	Кислая соль	Гидросульфат калия

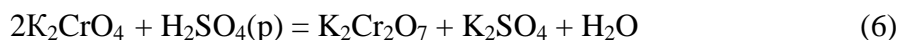
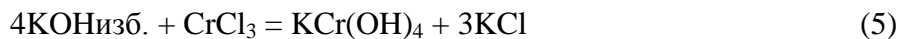


или





Совместная кристаллизация двух солей.



Система оценивания.

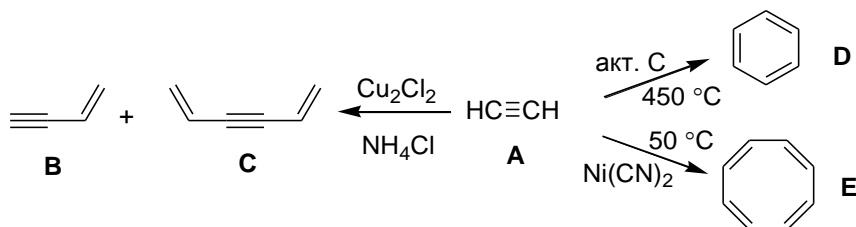
1.	Расчет молярных масс соединений 1 – 4	0,5·4 = 2 балла
2.	Определение (расчет) элементов X, Y, Z и L	2·4 = 8 баллов
3.	Определение соединений 1 – 4	0,5·4 = 2 балла
4.	Реакции 1 и 5	0,5 · 2 = 1 балл
5.	Реакции 2, 3 и 6	1·3 = 3 балла
6.	Реакции 4 и 7	2·2 = 4 балла

ИТОГО

20 баллов

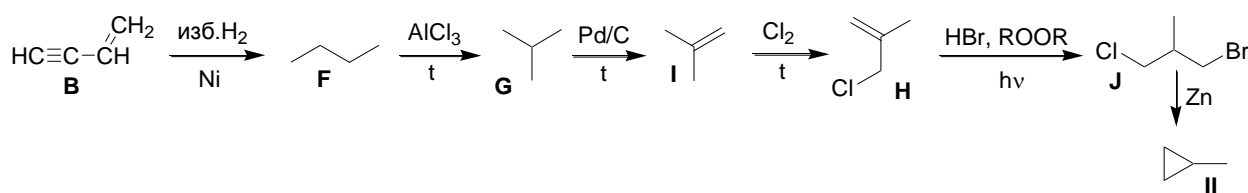
Задача 10-4 (автор С. Г. Бахтин)

1. $M_A = 13 \cdot 2 = 26$ – ацетилен C_2H_2 . С учетом массовых отношений и методов получения олигомеров, можно написать:



2. При гидрировании **В** избытком водорода будет получен продукт полного гидрирования, т. е. н-бутан **Г**. Согласно условию, при нагревании его над хлоридом алюминия он изомеризуется. Для н-бутана существует только один изомер – изобутан (2-метилпропан) **Г**. Это вещество далее подвергают действию палладия на угле. Pd/C является катализатором гидрирования алкенов в алканы, но изобутан – насыщенный углеводород. Значит, произошла обратная реакция дегидрирования алкана в алкен (любые катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции). Далее полученный изобутилен подвергают хлорированию. На основании массовой доли углерода в полученном продукте **Н** ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$) можно сделать вывод, что произошло не электрофильное присоединение Cl_2 к алкену, а замещение одного атома водорода в CH_3 группе на Cl (хлорирование в аллильное положение

– реакция Львова; водороды при двойной связи так не замещаются). Полученный продукт **H** присоединяет 1 эквивалент HBr, о чем свидетельствует значение ω_C . Если реакция прошла согласно правилу Марковникова, то дальнейший синтез будет выглядеть следующим образом: **H** → 2-бром-2-метил-1-хлорпропан (**J**) → изобутилен (**II**). Однако изобутилен не может быть веществом **II**, т. к. он уже фигурировал в нашей схеме под номером **I**. Отсюда делаем вывод, что мы сделали неправильное заключение, и HBr на самом деле присоединился к **H** против правила Марковникова. Действительно, известно, что в условиях инициирования радикальных реакций HBr присоединяется именно так (реакция Хараши). В результате находим, что **II** – метилциклопропан:

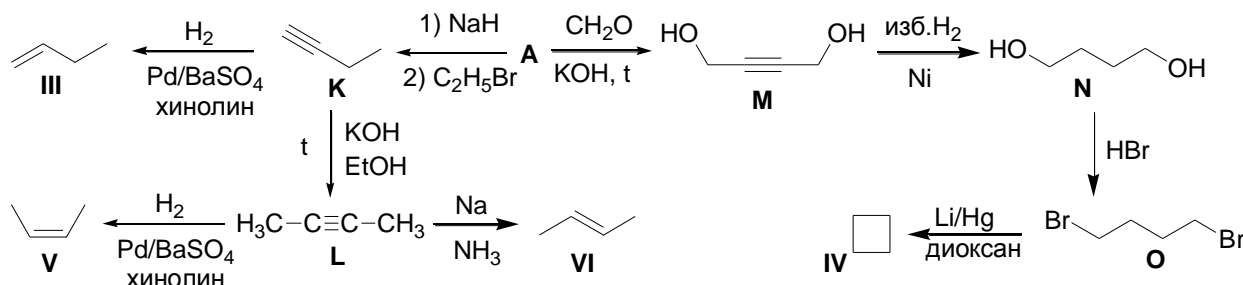


В ходе получения **K** ацетилен вначале действием NaNH_2 переводят в сильный нуклеофил – ацетиленид натрия, который замещает Br в бромэтане (выделяется NaBr) с образованием 1-бутина **K**. При гидрировании **K** на «отравленном» катализаторе он присоединяет только 1 моль H_2 с образованием нового изомера C_4H_8 – 1-бутена **III**.

При нагревании со спиртовым раствором щелочи 1-бутин, согласно условию, изомеризовался в **L**. Теоретически для 1-бутина возможно существование нескольких изомеров: 2-бутин, 1,2-бутадиен, 1,3-бутадиен, циклобутен, 1-метилциклопропен, 2-метилциклопропен. Однако поскольку к **L** далее было применено гидрирование в тех же условиях, что и для 1-бутина, заключаем, что **K** и **L** принадлежат к одному классу соединений. Т. е. **L** – также алкин (2-бутин). При гидрировании **L** на «отравленном» катализаторе получают *цис*-бутен-2 **V**. Образование конкретного стереоизомера с *цис*-конфигурацией двойной связи обусловлено спецификой протекания реакции гидрирования: атомы водорода на поверхности катализатора расположены с одной стороны по отношению к подходящей к поверхности катализатора молекуле алкина. Если же **L** восстанавливать водородом в момент выделения (Na в аммиаке), то с учетом того, что *цис*-бутен-2 мы уже синтезировали, устанавливаем, что продуктом гидрирования в этой системе будет *транс*-бутен-2 **VI**.

Теперь расшифруем синтез единственного оставшегося изомера **IV**. Из шести теоретически возможных изомеров брутто-формулы C_4H_8 это может быть только циклобутан. Данное утверждение помогает понять, что присоединение ацетилена к формальдегиду (реакция Фаворского) прошло в мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_2\text{O}$ 1:2 с образованием 2-бутин-1,4-диола **M** (в случае соотношения 1 : 1 продукт будет содержать только 3 атома углерода и

тогда на циклобутан мы в конце не выйдем). В избытке H_2 **М** присоединяет 2 моль водорода (это подтверждает значение ω_C). Заключительные стадии синтеза **IV** – замещение OH групп на бром и отщепление двух атомов Br амальгамой лития с одновременным замыканием 4-членного цикла:



Система оценивания

Все структурные формулы по 1 баллу. Всего 20 баллов.

Задача 10-5 (автор В. В. Ерёмин)

$$1. \quad K = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] p_{CO}}$$

$$p_{1/2} = 0.018 \text{ мм рт. ст.} = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ бар.}$$

При $p_{CO} = p_{1/2}$, $[Mb \cdot CO] = [Mb]$, поэтому $K = 1 / p_{1/2} = 1 / 2.4 \cdot 10^{-5} = 41700$.

$$\frac{1}{p_{1/2}} = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] p_{CO}}$$

При $p_{CO} = 2p_{1/2}$, $[Mb \cdot CO] = 2[Mb]$, это означает, что связано $2/3 = 67\%$ миоглобина.

2. Доля связанного миоглобина равна α , а свободного $1-\alpha$:

$$\alpha = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] + [Mb \cdot CO]}, \quad 1 - \alpha = \frac{[Mb]}{[Mb] + [Mb \cdot CO]}$$

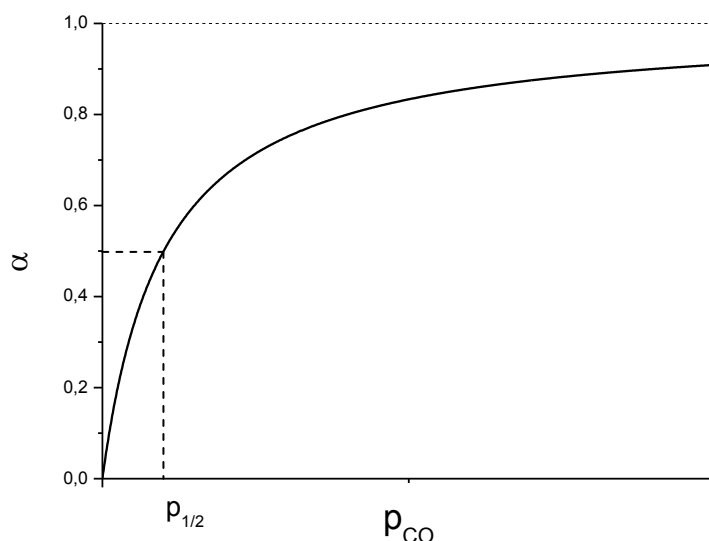
Поделим числитель и знаменатель в выражении для константы равновесия на общую концентрацию миоглобина в растворе, $[Mb] + [Mb \cdot CO]$:

$$K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) p_{CO}},$$

откуда:

$$\alpha = \frac{K p_{CO}}{1 + K p_{CO}}.$$

График $\alpha(p_{\text{CO}})$ представляет собой кривую с насыщением, начинающуюся в нуле и стремящуюся при больших давлениях к предельному значению $\alpha_{\infty} = 1$.



3. Запишем константы равновесий связывания миоглобина:

$$K_{\text{O}_2} = \frac{[\text{Mb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Mb}] p_{\text{O}_2}} = \frac{41700}{220}$$

$$K_{\text{CO}} = \frac{[\text{Mb} \cdot \text{CO}]}{[\text{Mb}] p_{\text{CO}}} = 41700$$

Поделим одну константу на другую с учетом того, что по условию $p_{\text{CO}} = 0.1 p_{\text{O}_2}$:

$$\frac{[\text{Mb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Mb} \cdot \text{CO}]} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}} = \frac{1}{22}$$

Ответы.

1. а) $K = 41700$. б) 67%.

2. $\alpha = \frac{K p_{\text{CO}}}{1 + K p_{\text{CO}}}$

3. В 22 раза.

Система оценивания

1. Выражение для константы через давление кислорода – 2 балла

(1 балл – если выражение включает концентрацию кислорода)

Значение константы равновесия – 3 балла

(1 балл – если давление кислорода выражено не в барах, а в мм рт. ст. За стандартное

давление 1 атм ставится полный балл)

Расчет доли связанного миоглобина – 3 балла

(Полный балл ставится даже в том случае, если правильное значение будет получено с неправильной константой. Если вместо доли будет найдено отношение $[MbCO]/[Mb]$ – 2 балла из 3).

Итого – 8 баллов

2. Правильное выражение – 3 балла,

Правильный график – 3 балла.

Если на графике не подписаны оси – штраф по 0.5 балла за каждую ось.

Итого – 6 баллов

3. Выражения для двух констант – 2 балла.

Расчет константы для кислорода – 1 балл

Расчет искомого отношения – 3 балла

Итого – 6 баллов

Итого за задачу

20 баллов