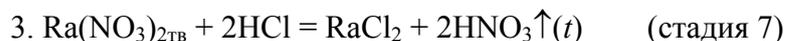
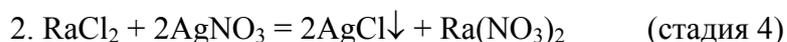


ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

Решение (Жиров А. И.)

1. Уравнения реакций:



2. Количество хлорида серебра, осажденного в эксперименте №1, составляет $0,39054 / 143,321 = 0,0027249$ моль. Следовательно, хлора в исходной навеске хлорида радия было $0,0027249 \cdot 35,45 = 0,09660$ г. Тогда масса радия в исходной навеске была $0,40520 - 0,09660 = 0,30860$ г.

По уравнению 2 (стадия 4) $\nu(\text{RaCl}_2) = 0,5\nu(\text{AgCl}) = 1,36245$ ммоль.

Молярная масса радия равна $0,30860 / 0,00136245 = 226,50$ г/моль. Атомная масса составляет 226,5 оае. Аналогичные расчеты для экспериментов №2 и №3 дают значения 226,20 и 226,25. Данные приведены в таблице.

№	Навеска RaCl_2 , г	Масса AgCl , г	A_r , оае
1	0,4052	0,39054	226,50
2	0,4020	0,38784	226,20
3	0,39335	0,37944	226,25

3. Потери хлорида радия в первом эксперименте составляют:

$$(0,4052 - 0,4020) : 0,4052 \cdot 100 = 0,79 \%$$

Во втором эксперименте:

$$(0,4020 - 0,39335 / 0,4020) \cdot 100 = 2,2 \%$$

4. $(226,50 + 226,20 + 226,25) : 3 = 226,32$ г/моль. Табличная величина атомной массы радия равна 226,025, т. е. все результаты хотя и незначительно, но завышены.

$$\eta = |A_{r\text{экс}} - A_{r\text{табл}}| / A_{r\text{табл}}$$

где $A_{r\text{экс}}$ – значения атомной массы по результатам соответствующего эксперимента, $A_{r\text{табл}}$ – табличное значение атомной массы радия.

Относительная погрешность составляет соответственно: 0,21 %; 0,08 %; 0,10 %.

5. Количество хлорида серебра во всех трех случаях немного занижено по сравнению с исходным количеством хлорида радия, что может быть связано с частичным растворением хлорида серебра при промывке осадка. Считаем, что все потери хлорида серебра ($\Delta\nu(\text{AgCl})$) происходили только в результате промывания осадка, тогда

$$\Delta\nu(\text{AgCl}) = \nu(\text{AgCl}) - 2\nu(\text{RaCl}_2).$$

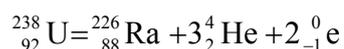
Определим количество хлорида радия и хлорида серебра:

№	$v\text{RaCl}_2$, ммоль	$v\text{AgCl}$, ммоль	$\Delta v(\text{AgCl})$	$V(\text{H}_2\text{O})$, л
1	1,3646	2,7249	-0,0043	0,46
2	1,3539	2,7061	-0,0017	0,18
3	1,3247	2,6475	-0,0019	0,20

$PP = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$; где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – концентрации ионов в насыщенном растворе.

Тогда концентрация хлорид-иона в насыщенном растворе хлорида серебра будет равна $[\text{Cl}^-] = (8,7 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 9,33 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Тогда объём воды, использованной для промывки осадка хлорида серебра будет равен $V(\text{H}_2\text{O}) = \Delta v(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-]$. Конечно, объёмы получились нереально большими (для столь малых навесок), но максимальная потеря хлорида радия соответствует минимальному (из трёх) объёму при промывке и наиболее близкому значению атомной массы с современными данными. К этому времени было сформулировано правило сдвига и в соответствии с ним массовое число радия, образующегося при распаде урана равно 226.

6. Уравнение ядерных превращений:



Система оценивания:

1. Три уравнения по 1 баллу	3 балла
2. Расчет атомной массы в трех экспериментах по 2 балла	6 баллов
3. Потери хлорида радия в первых двух экспериментах по 1 баллу	2 балла
4. Среднее арифметическое и три погрешности по 1 баллу	4 балла
5. По 1 баллу за каждый объём	3 балла
6. Уравнение	2 балла
ИТОГО – 20 баллов	

Задача 10-2

Решение (Дроздов А. А.)

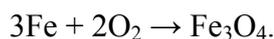
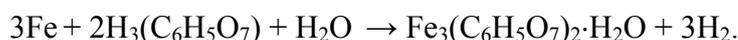
1. Проанализируем информацию, которой мы располагаем о веществе **Y**. Среди ферромагнетиков (как указано в условии, **Y** притягивается магнитом) наиболее распространено железо и некоторые его соединения – оксиды (вюстит, магнетит), ферриты. Разумно сначала проверить гипотезу, что металлическая проволока сделана из стали, то есть содержит железо. Для перевода железа в химическое соединение требуется кислота. Выводим простейшую формулу вещества **B** $\text{C} : \text{H} : \text{O} = (37,5 / 12) : (4,2 / 1) : (58,3 / 16) = 6 : 8 : 7$, т. е. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Среди кислот, доступных для использования в домашних условиях, этой формуле отвечает только одна. Это лимонная кислота, она трёхосновна.

Тогда логично предположить, что вещество **D** – цитрат железа (II) $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Однако расчет показывает, что для этого состава $\omega(\text{C}) = 12 \cdot 12 / 546 = 0,2637$.

К этому заключению можно прийти через $\omega(\text{C})\%$. Состав соли можно выразить следующим образом $\text{Fe}_x(\text{C}_6\text{H}_{8-x}\text{O}_7)_2$. Тогда $\omega = \frac{6 \cdot 12}{2(12 \cdot 6 + 8 - x + 7 \cdot 16) + 56x} = 0,2553\%$ (по условию). Отсюда $x = 3,3$.

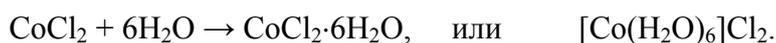
Небольшое расхождение с приведённым в условии значением $\omega(\text{C})$ и нецелочисленное значение числа атомов железа в формуле цитрата железа может быть вызвано образованием гидрата $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Проверим: $144 / (546 + 18x) = 0,2553$, $x = 1$. Таким образом, **D** – моногидрат цитрата железа (II) $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Разложение цитрата железа приводит к образованию пирофорного нанопорошка железа (**Y**), самовоспламеняющегося на воздухе.

Запишем уравнения реакций:

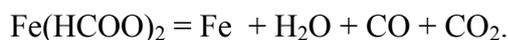
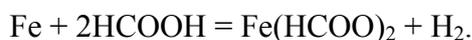
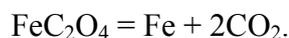
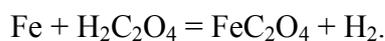


Никель и кобальт так же, как и железо, притягиваются магнитом и могут входить в состав проволоки, а атомная масса их близка к атомной массе железа, поэтому эти два металла также могут являться веществом **Y**.

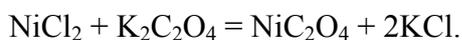
2. Изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую вызвано поглощением воды и образованием гидратов, например, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



3. Вместо лимонной кислоты можно взять муравьиную или щавелевую, которые так же, как и лимонная, обладают восстановительными свойствами.



4. Вещество **Z** – это никель, который при температуре выше 358°C утрачивает ферромагнитные свойства. Нанопорошок никеля получают разложением оксалата никеля, однако данную соль готовят по реакции обмена между растворами соли никеля и оксалата натрия.



Сам металл, в отличие от железа, с кислотами (например, лимонной, щавелевой) реагирует очень медленно.

Система оценивания:

1. Определение соединений **B**, **D** – по 1 баллу – 2 балла, формула порошка **Y** – 2 балла, уравнения реакций – по 1 баллу – 3 балла, математический расчёт – 4 балла. Всего 11 баллов.
2. За объяснение изменения окраски хлорида кобальта 1 балл
3. За каждый из двух вариантов по 1 баллу – всего 2 балла, за каждое из четырех уравнений по 0,5 балла – всего 2 балла. Всего 4 балла.
4. Порошок вещества **Z** – 2 балла, получение порошка – 2 балла. Всего 4 балла.

ИТОГО – 20 баллов

Задача 10-3

Решение (авторы - Сальников О.Г., Ильин М.А.)

1-2. Поскольку соединения **B** и **Г** являются бинарными и образуются при взаимодействии **A** с хлором, можно предположить, что **B** и **Г** – хлориды элемента **X**, а соединение **A** – простое вещество, образованное атомами **X**. Тогда и соединение **B** тоже простое, следовательно **A** и **B** – аллотропные модификации. Аллотропная модификация **A** красного, **B** – желтоватого цвета; использование соединений **X** в качестве минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, медикаментов, зубных цементов и многих других промышленно важных продуктов – всё это позволяет предположить, что элемент **X** – фосфор.

Если анализ условия задачи сразу не позволил сделать выбор в пользу фосфора, можно рассчитать значение атомной массы неизвестного элемента. Обозначим формулы хлоридов **B** и **Г** в виде XCl_n и XCl_m соответственно (причем $n < m$, поскольку использовался недостаток и избыток хлора). Пусть атомная масса элемента **X** – $A_r(X)$, тогда, учитывая что массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **Г**, составим и решим уравнение:

$$\frac{A_r(X)}{A_r(X) + 35,45 \cdot n} = 1,516 \cdot \frac{A_r(X)}{A_r(X) + 35,45 \cdot m};$$

Перебирая различные целочисленные значения n и m , получаем единственный разумный вариант при $n = 3$ и $m = 5$, $A_r(X) = 31,20$ а. е. м., что очень близко к атомной массе фосфора.

Таким образом, **А** – красный фосфор; **Б** – белый фосфор; **В** – пентахлорид фосфора (хлорид фосфора (V)), PCl_5 ; **Г** – трихлорид фосфора (хлорид фосфора(III)), PCl_3 .

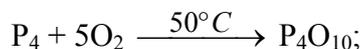
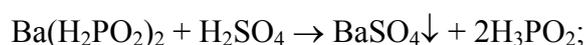
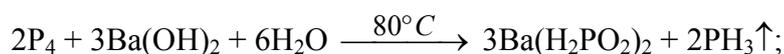
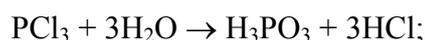
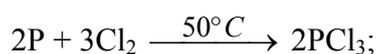
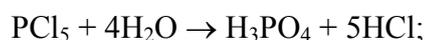
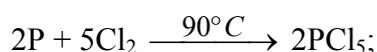
При гидролизе PCl_5 образуется ортофосфорная кислота (H_3PO_4 , кислота **I**), которая при нагревании превращается в кислоту, содержащую два атома фосфора – дифосфорную кислоту (пирофосфорную кислоту, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, **II**).

Гидролиз PCl_3 приводит к образованию кислоты, содержащий фосфор в той же степени окисления (+3), т. е. фосфористой кислоты (фосфоновой кислоты, H_3PO_3 , **III**).

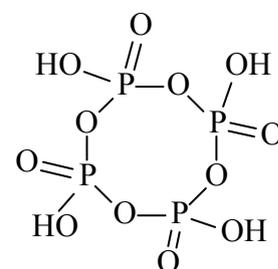
При взаимодействии белого фосфора с водным раствором щёлочи при нагревании происходит реакция его диспропорционирования, основными продуктами которой являются фосфин и гипофосфит (фосфинат) бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Обработкой гипофосфита бария раствором серной кислоты получают фосфорноватистую (фосфиновую, гипофосфористую) кислоту (H_3PO_2 , **IV**).

При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V) (P_2O_5 (P_4O_{10}), **Д**). При осторожном гидролизе P_4O_{10} ледяной водой образуется метафосфорная кислота. Учитывая, что в молекуле кислоты **V** четыре атома фосфора, **V** – **тетраметафосфорная кислота, $(\text{HPO}_3)_4$** .

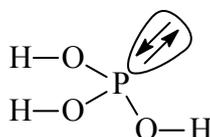
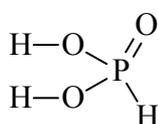
Уравнения реакций, представленных на схеме:



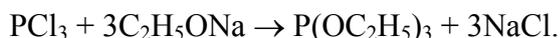
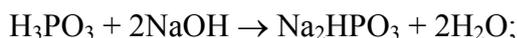
3. Структурная формула кислоты **V**, содержащей в молекуле четыре атома фосфора, входящих в состав восьмичленного цикла, представлена справа.



4. Структурные формулы таутомерных форм фосфористой кислоты:



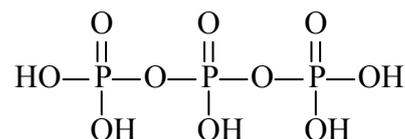
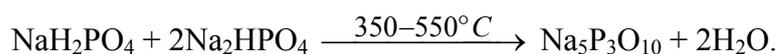
Уравнения реакций взаимодействия избытка гидроксида натрия с фосфористой кислотой и избытка этилата натрия с PCl_3 :



5. Формулы кислых натриевых солей ортофосфорной кислоты – NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Средняя соль кислоты **VI** получается при нагревании смеси NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Как и сама кислота **VI**, соль **E** содержит три атома фосфора. Следовательно, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 реагируют в соотношении 2 : 1 или 1 : 2. Запишем «брутто-формулы» соответствующих смесей:



Заметим, что в случае (1) число атомов водорода нечётное, следовательно, не может выполняться условие о том, что при получении **E** воды по молям образуется в два раза больше, чем соли (**E** не содержит в своем составе атомов водорода). В случае (2) четыре атома водорода, что полностью согласуется с условием задачи. Соль **E** – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, триполифосфат натрия. Уравнение реакции ее получения:



Структурная формула кислоты **VI** представлена справа.

Система оценивания:

1. Элемент X (подтвержденный расчёта)-1 балл

Формулы **B–D** и кислот **I–V** – $0,5 \times 8 = 4$ балла

Названия **A–D** и кислот **I–V** – $0,5 \times 10 = 5$ баллов

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме – $0,5 \times 9 = 4,5$ балла

3. Структурная формула кислоты **V** – 0,5 балла

4. Структурные формулы таутомеров кислоты **III** – $0,5 \times 2 = 1$ балл

Уравнения реакций – $0,5 \times 2 = 1$ балл

5. Формулы соли **E** и двух кислых ортофосфатов – $0,5 \times 3 = 1,5$ балла

Название соли **E** – 0,5 балла

Уравнение реакции – 0,5 балла

Структурная формула кислоты **VI** – 0,5 балла

ИТОГО – 20 баллов

Задача 10-4 (Ерёмин В. В.)

$$1. K_L = \frac{[EL]}{[E][L]}.$$

$$2. K_M = \frac{[EM]}{[E][M]} \quad \alpha K_M = \frac{[ELM]}{[EL][M]}$$

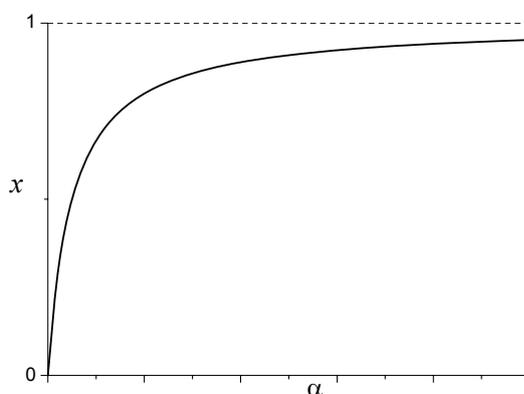
$$K_? = \frac{[ELM]}{[EM][L]} = \frac{\alpha K_M [EL][M]}{K_M [E][M][L]} = \frac{\alpha [EL]}{[E][L]} = \alpha K_L$$

3. а) Если $\alpha = 1$, то константы связывания М как с Е, так и с ЕL одинаковы – K_M . Это и означает, что активные центры фермента не зависят друг от друга;

б) Если $\alpha < 1$, то константа связывания αK_M субстрата М с частично занятым ферментом ЕL меньше, чем со свободным ферментом Е (K_M), то есть первый субстрат затрудняет связывание второго;

в) по аналогии с п. (б), при $\alpha > 1$ кооперативный эффект положителен.

4. При $\alpha = 0$ фермент не может связать второй субстрат, то есть $x(0) = 0$. При очень больших α весь фермент находится в полностью связанном состоянии: $x(\infty) = 1$. Увеличение α способствует более сильному связыванию второго субстрата, поэтому $x(\alpha)$ – монотонно возрастающая функция (см. рисунок). (Принимается также монотонный график с перегибом).



5. Запишем уравнение материального баланса по ферменту:

$$[E] + [EL] + [EM] + [ELM] = [E]_0. \quad (1)$$

Используя выражения для констант равновесия, выразим все концентрации в левой части через [E]:

$$[EL] = K_L [E][L]; \quad [EM] = K_M [E][M]; \quad [ELM] = \alpha K_M [EL][M] = \alpha K_L K_M [E][L][M]. \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), найдем:

$$[E]_0 = [E](1 + K_L [L] + K_M [M] + \alpha K_L K_M [L][M]) \quad (3)$$

Доля полностью связанного фермента x равна:

$$x = \frac{[ELM]}{[E]_0} = \frac{\alpha K_L K_M [L][M]}{1 + K_L [L] + K_M [M] + \alpha K_L K_M [L][M]}$$

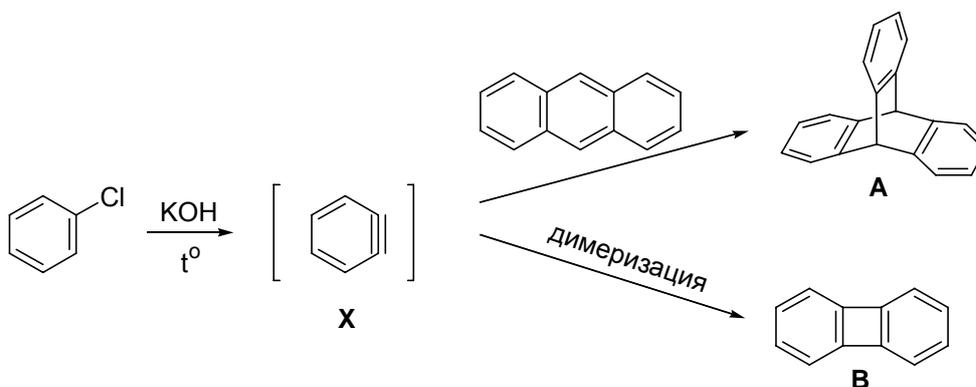
Система оценивания:

- 1 балл.
- 4 балла
3. За каждый пункт – по 2 балла (по 0.5 балла за каждый ответ без объяснения). Всего 6 баллов.
- 4 балла (если не подписаны оси – минус 1 балл, если не указано асимптотическое значение 1 – минус 1 балл).
- 5 баллов

ИТОГО – 20 баллов

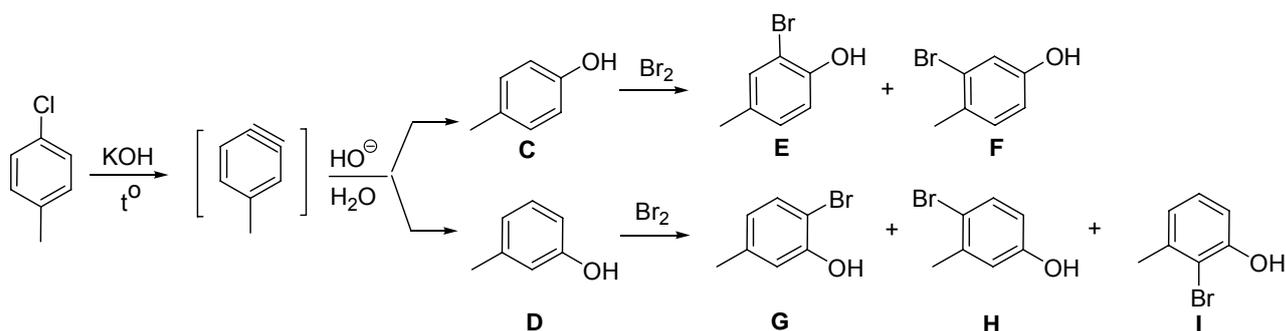
Задача 10-5 (Чулкин П. В., Трушков И. В.)

1. Соединение **A** образуется из антрацена ($C_{14}H_{10}$) и **X** по реакции [4+2]-циклоприсоединения. Отсюда можно определить формулу **X**, вычитая из формулы **A** формулу антрацена. Тогда **X** – C_6H_4 . Это – дегидробензол, образующийся при отщеплении HCl от молекулы хлорбензола. При его взаимодействии с антраценом образуется высокосимметричный продукт триптицен (три типа атомов водорода). Димеризация **X** дает другой высокосимметричный продукт – бифенилен (добензоциклобутadiен).

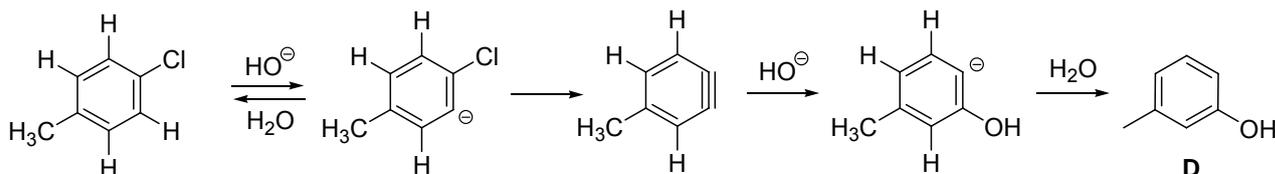


2. В реакции *n*-хлортолуола с KOH образуется 4-метилдегидробензол. Присоединение к нему группы $-OH$ может происходить по двум положениям с образованием *мета*- и *пара*-крезолов. Монобromирование *пара*-крезола дает 2-бromo-4-метилфенол как основной продукт **E** и 3-бromo-4-метилфенол как побочный продукт **F** (направляющее действие группы $-OH$ значительно сильнее, чем группы $-CH_3$). Монобromирование *мета*-крезола дает три продукта: 2-бromo-3-метилфенол, 2-бromo-5-метилфенол и 4-бromo-3-метилфенол. Образование первого встречает значительные стерические затруднения, поэтому этот продукт (**I**) образуется с очень небольшим выходом, а два других продукта являются результатом bromирования тех атомов углерода, для которых лишь один

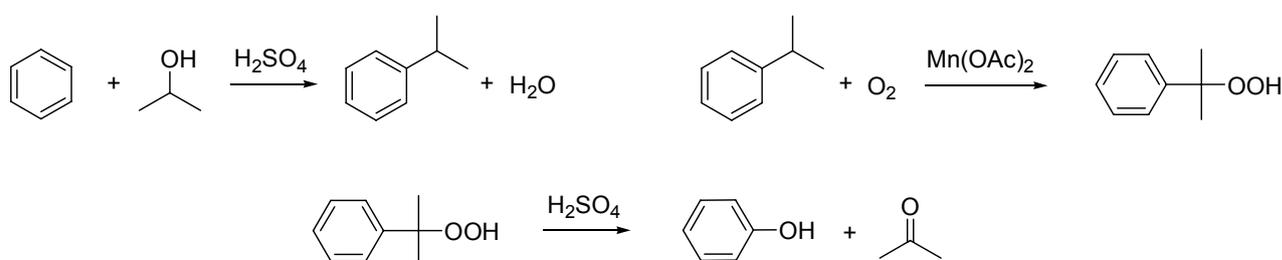
соседний углерод имеет заместитель, отличный от атома водорода, поэтому образуются с лучшим выходом.



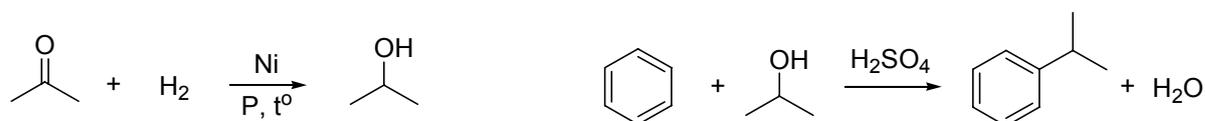
3. Итак, из хлортолуола образуется дегидротолуол. Согласно схеме, он образуется в две стадии, причем в первой участвует основание. Значит, на этой стадии основание отщепляет протон с образованием карбаниона, который далее отщепляет хлорид-ион с образованием X. Аналогично, превращение X в фенол – двустадийный процесс. Первая стадия – присоединение гидроксид-иона, вторая – протонирование интермедиата с образованием фенола.



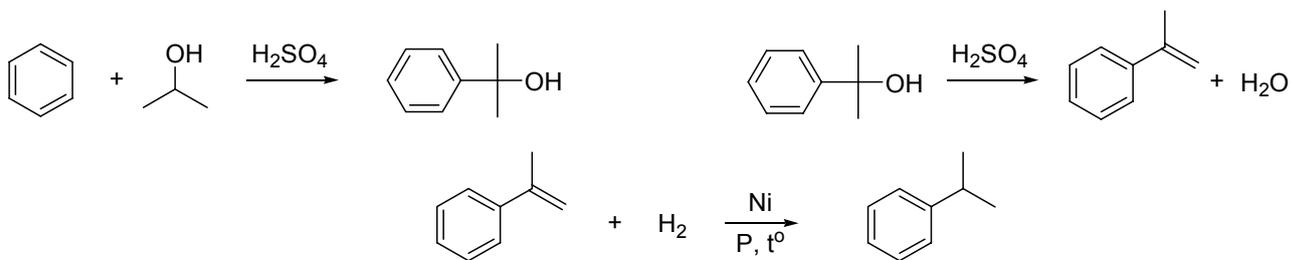
4. Кумольный метод получения фенола.



5. Можно предложить два варианта. Первый (действительно реализованный в Японии) – гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и использование последнего для алкилирования бензола (возможна также дегидратация изопропанола в пропен и алкилирование последним).



Второй – изменение порядка стадий:



Хотя второй вариант, очевидно, менее выгоден, он тоже принимается за правильное решение.

6. Таких методов достаточно много. Можно отметить прямое окисление бензола перекисью водорода, закисью азота или азотной кислотой в присутствии катализаторов; сплавление натриевой соли бензолсульфоновой кислоты со щелочью; гидролиз сложных эфиров фенола, каталитическое дегидрирование циклогексанола или циклогексанона и т. д. Принимаются любые правильные методы.

Система оценивания:

1. Три структурные формулы по 2 балла. Всего 6 баллов.
2. Семь структурных формул по 1 баллу. Всего 7 баллов.
3. Две структурных формулы по 1 баллу. Всего 2 балла.
4. Три уравнения по 1 баллу. Всего 3 балла.
5. 1 балл.
6. 1 балл.

ИТОГО – 20 баллов