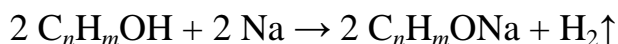


Органическая химия

Решение задачи 1 (С. Г. Бахтин)

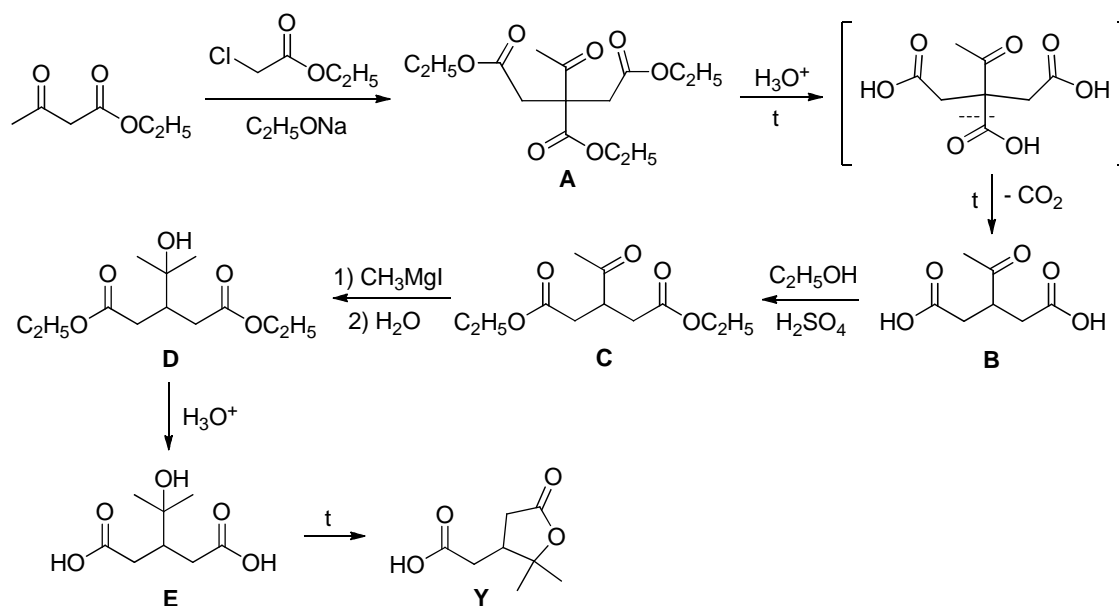
1. Для нахождения $v(\text{H}_2)$ следует использовать уравнение Менделеева–Клапейрона. $v(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 0.385}{8.314 \cdot 313} = 0.015$ моль. Значит, количество одноатомного спирта **X** равно 0.03 моль, т. к. для образования 1 моль H_2 требуется 2 моля спирта:



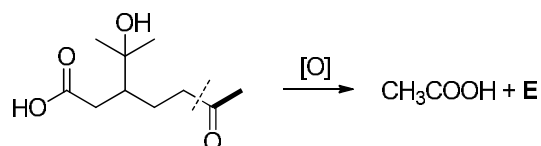
$$\text{Тогда } M(\mathbf{X}) = \frac{m}{v} = \frac{Vd}{v} = \frac{4.90 \cdot 0.943}{0.03} = 154 \text{ г/моль} \Rightarrow 12n + m = 154 - 17 = 137.$$

Этому значению удовлетворяют формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ и $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{OH}$, однако последняя кажется крайне маловероятной. Значит, молекулярная формула спирта **X** – $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$.

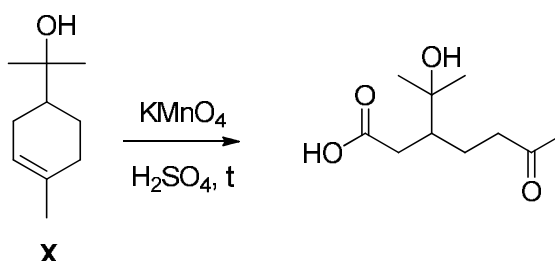
2. Соединение **A** содержит 14 атомов углерода. Значит, имело место двойное алкилирование ацетоуксусного эфира (6 атомов С) двумя молекулами этилового эфира хлоруксусной кислоты (4 атома С). В ходе превращения **A** в **B** произошла потеря 7 атомов С, 12 атомов Н и 2 атомов О. Можно предположить, что происходит гидролиз трех сложноэфирных групп ($3 \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 3 \text{CO}_2\text{H}$), а еще один атом С отщепляется в виде CO_2 из промежуточно образующейся β -кетокислоты. Следующие две стадии – образование сложного эфира **C** и его реакция с реактивом Гриньяра. Из молекулярной формулы **D** можно сделать вывод, что на первой из этих стадий две кислотные группы превратились в сложноэфирные, а на второй один эквивалент CH_3MgI присоединился по кетогруппе ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{R}$), которая более активна по отношению к атаке нуклеофилов, чем сложноэфирные группы. Далее вновь происходит гидролиз сложноэфирных групп с образованием гидроксидикислоты **E**, нагревание которой приводит к отщеплению воды и образованию лактона **Y**. Альтернативная возможность отщепления воды с образованием связи $\text{C}=\text{C}$ не годится, поскольку **Y** образуется из **X** при действии KMnO_4/H^+ .



3. В результате окисления кетона образуются карбоксильные группы на месте карбонильного и соседнего с ним атомов углерода; при этом образуются уксусная кислота и кислота **Е** в соотношении 1:1. Структура **Е** была определена в ответе на вопрос 2. Тогда можно написать структуру кетона:

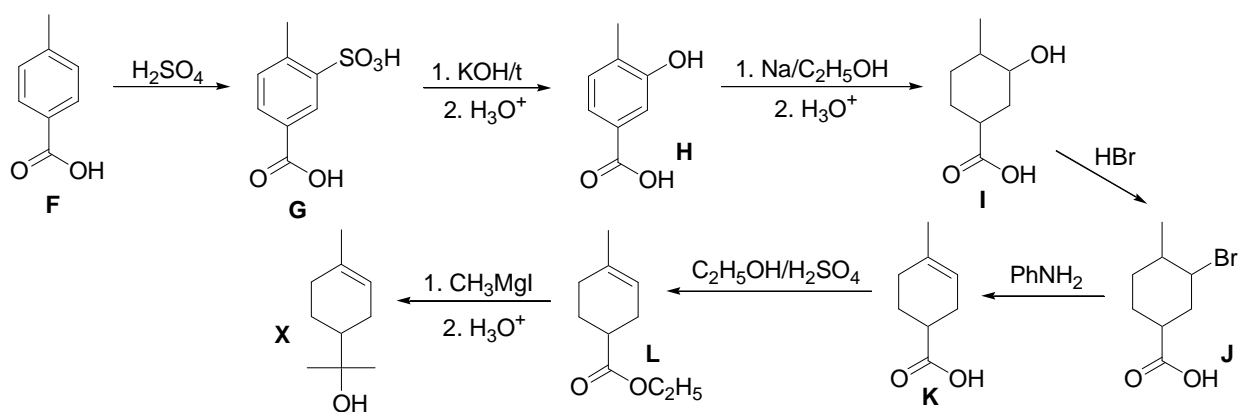


Молекулярная формула **X** показывает, что этот спирт имеет две степени ненасыщенности. Образование кетокислоты позволяет сделать вывод, что это **X** является производным циклоалкена, в котором с одним атомом эндоциклической двойной связи соединена метильная группа (образуется метилкетон), а с другим – атом водорода (образуется кислота). Это рассуждение позволяет написать структурную формулу **X**.

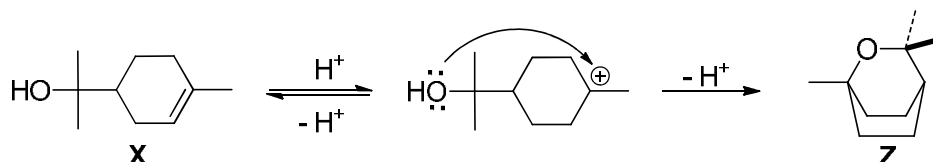


4. Из анализа схемы можно сделать вывод, что соединение **F** – производное бензола. Расположение заместителей в соединении **X** позволяет предположить, что **F** содержит *para*-замещенную ароматическую систему, причём, учитывая

молекулярную формулу **F**, наиболее вероятным субстратом является 4-метилбензойная (*n*-толуиловая) кислота. В пользу этого вывода говорит также то, что на последней стадии метилмагниййодид реагирует либо с 4-ацетил-1-метилциклогексеном, либо с эфиром (4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)карбоновой кислоты. Итак, **F** подвергают региоселективному сульфированию (*орто*-к донорной метильной группе, *мета*- к акцепторной кислотной группе) с последующим щелочным плавлением. В результате образуется соответствующий фенол **H**. На следующей стадии происходит присоединение 6 атомов водорода. Это можно объяснить гидрированием бензольного цикла с образованием производного циклогексана, что согласуется с наличием фрагмента циклогексена в молекуле **X**. Превращение **K** в **L** – образование сложного эфира из кислоты, а **L** в **X** – образование третичного спирта из сложного эфира. То есть **K** – 4-метилциклогекс-3-ен-карбоновая кислота. То есть превращение **I** в **K** представляет собой двухстадийную дегидратацию. Логично сделать вывод, что **J** – бромид, образующийся из спирта, который при действии анилина отщепляет HBr .



5. Т.к. **Z** – изомер **X** и поскольку



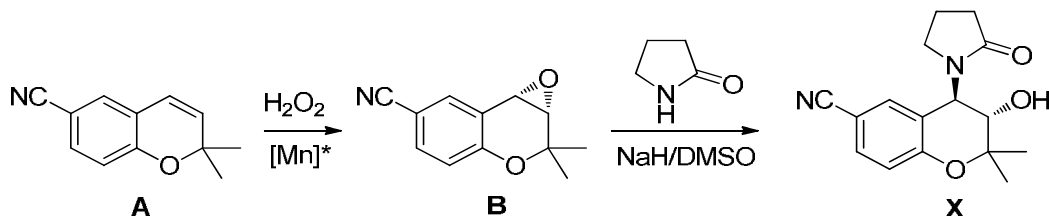
Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Расчет молекулярной формулы X | 2 балла |
| 2. Структурные формулы соединений A–E, Y – по 2 балла | 12 баллов |
| 3. Структурная формула соединения X | 2 балла |
| 4. Структурные формулы соединений F–L – по 1 баллу | 7 баллов |
| 5. Структурная формула соединения Z | 2 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (О. Г. Сальников):

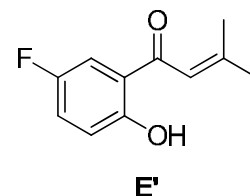
1. Отметим, что брутто-формулы соединений **A** и **X** отличаются на $C_4H_7NO_2$. Это соответствует одной молекуле пирролидона (реагента на второй стадии синтеза) и ещё одному атому кислорода. Можно сделать вывод, что этот дополнительный атом кислорода появляется на первой стадии из H_2O_2 и соответствует кислороду OH-группы в соединении **X**. Тогда, **A** – это алкен, а **B** – соответствующий эпоксид, который вступает в S_N2 -реакцию с пирролидоном, превращаясь в соединение **X**:



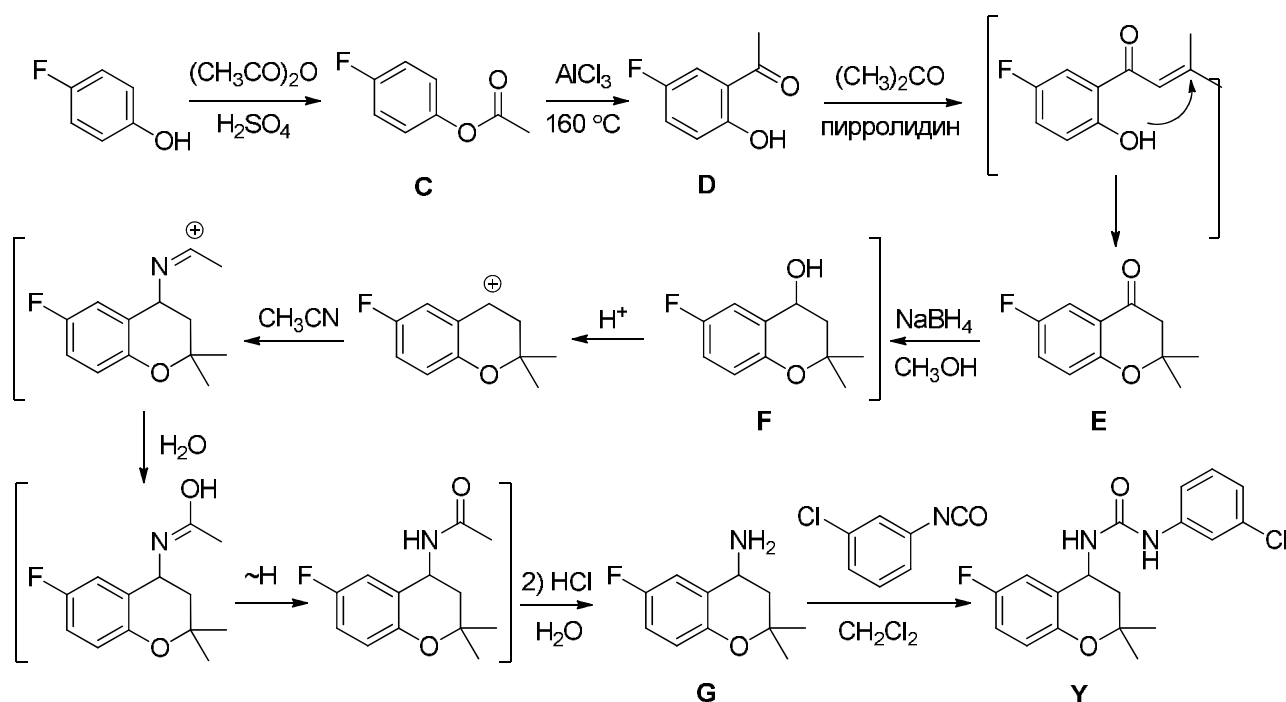
2. Хиральный комплекс является катализатором асимметрического эпоксицирования, приводящим к селективному получению необходимого энантиомера соединения **B**.

3. Ацилирование *para*-фторфенола уксусным ангидридом протекает по атому кислорода. Образующееся при этом соединение **C** (содержащее два типа ароматических протонов, т. е. 2 сигнала в ароматической области спектра ЯМР 1H) нагревают до $160\text{ }^\circ\text{C}$ с хлоридом алюминия. Поскольку в **D** в ароматической области стало 3 сигнала, можно предположить протекание перегруппировки с переносом ацильной группы с атома кислорода на атом углерода бензольного цикла (так называемая перегруппировка Фриса). Соединение **D** имеет брутто-формулу $C_8H_7O_2F$, а соединение **E** $C_{11}H_{11}O_2F$. Таким образом, превращение **D** \rightarrow

E соответствует присоединению ацетона C_3H_6O с отщеплением молекулы воды. Наиболее напрашивающийся вариант – кротоновая конденсация с образованием соединения **E'**. Однако в алифатической области 1H ЯМР спектра **E'** будут присутствовать два сигнала с соотношением интенсивностей 1:1, соответствующие неэквивалентным метильным группам, что противоречит условию. Требуемое соотношение интенсивностей 3:1 выполняется для соединения, образующегося в результате внутримолекулярной циклизации

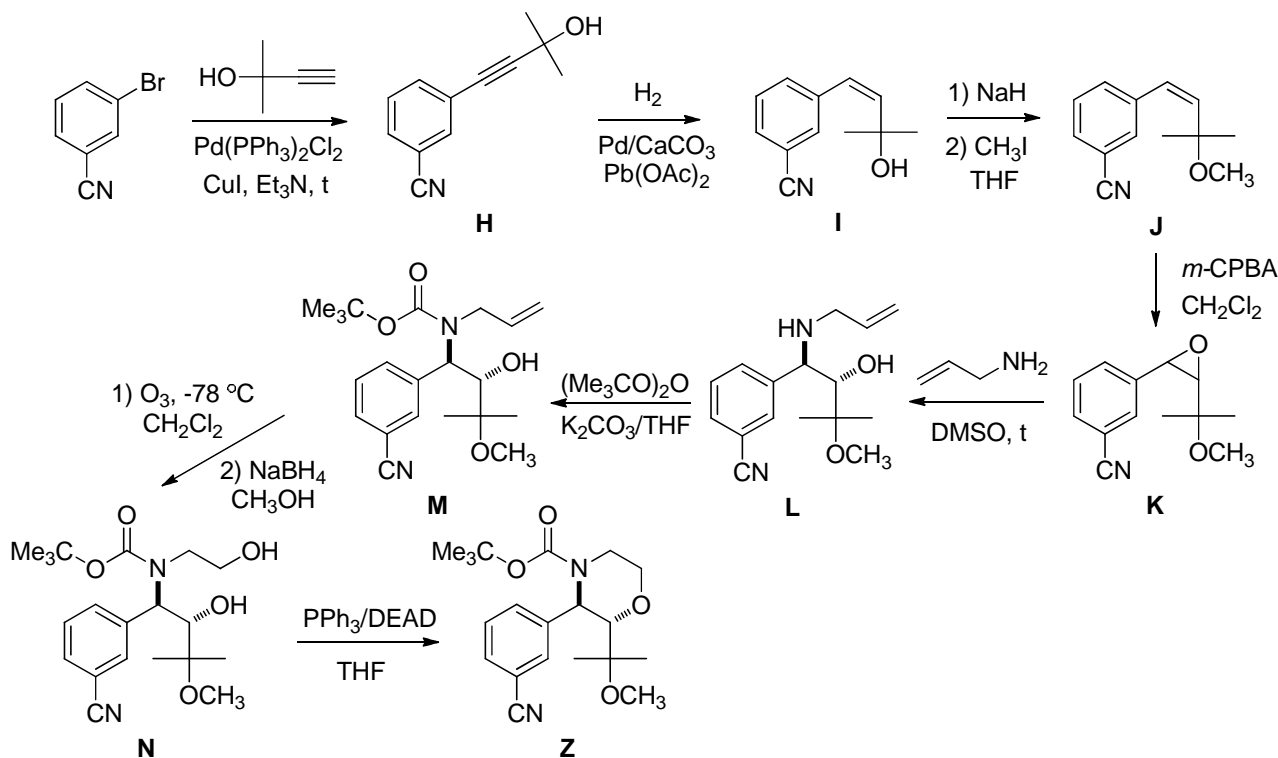


E'. Более того, при этом образуется гетероциклическая хромановая система, которая по условию должна присутствовать в конечном продукте **Y**. Далее происходит восстановление карбонильной группы боргидридом натрия с образованием спирта **F**, имеющего брутто-формулу $C_{11}H_{13}O_2F$. Сравнение с брутто-формулой **G** показывает, что на этой стадии происходит удаление атома кислорода и появление атома азота и атома водорода. Можно предположить, что OH-группа спирта **F** заменяется на амино-группу. Механизм этого превращения, называемого реакцией Риттера, приведён на схеме. На последней стадии амин **G** выступает в качестве нуклеофила, взаимодействуя с 3-хлорфенилизотиоцианатом. Атака по электрофильному атому углерода фрагмента NCO приводит к целевому продукту **Y**.



4. Из брутто-формулы **J** видно, что **J** содержит все углероды исходного бромбензонитрила и использованных реагентов. Одна из задач 1 тура напоминает, что соединения палладия часто применяются в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. В данном случае идет реакция между арилбромидом и ацетиленом (реакция Соногашира). Гидрирование образующегося при этом соединения **H** на катализаторе Линдлара приводит к образованию *cis*-алкена **I**, который подвергается метилированию. Брутто-формула **J** соответствует простому замещению одного атома водорода на метильную группу. Можно сделать вывод, что это – метилирование ОН-группы. Далее соединение **J** эпоксируют надкислотой (реакция Прилежаева). Нуклеофильная атака аллиламина на эпоксид **K** приводит к раскрытию трехчленного цикла, однако такая атака формально может протекать по каждому из двух атомов углерода эпоксида. Для правильного выбора места атаки надо обратить внимание на информацию о структурном сходстве конечного соединения **Z** и кромакалина **X**. В соединении **X**, образованном также в результате атаки азотного нуклеофила на эпоксид, азот связан с бензильным атомом углерода. Следовательно, при раскрытии эпоксида **K** нуклеофильный атом азота также будет атаковать бензильный атом углерода. Действительно, в S_N2 реакциях бензильные производные более активны, чем аналогичные алкильные. Следующая стадия также не совсем очевидна, так как с ангидридом может реагировать как амино-, так и гидроксигруппа соединения **L**. Однако аминогруппа обладает более сильными нуклеофильными свойствами, поэтому в реакцию в первую очередь будет вступать именно она. Более того, продукт ацилирования по атому кислорода не способен будет дать соединение с двумя шестичленными циклами в указанных условиях проведения последней стадии. Образующееся соединение **M** озонируют с восстановительной обработкой озонида боргидридом натрия, что приводит к получению спирта **N**, имеющему брутто-формулу $C_{20}H_{30}N_2O_5$. Сравнение брутто-формул **N** и **Z** показывает, что на следующей стадии происходит отщепление молекулы воды. Единственный возможный вариант, приводящий к

образованию необходимого по условию второго шестичленного цикла, – взаимодействие двух OH-групп с образованием циклического простого эфира. Для ответа на этот вопрос не нужно знать, как именно протекает данный процесс (реакция Мицунобу).



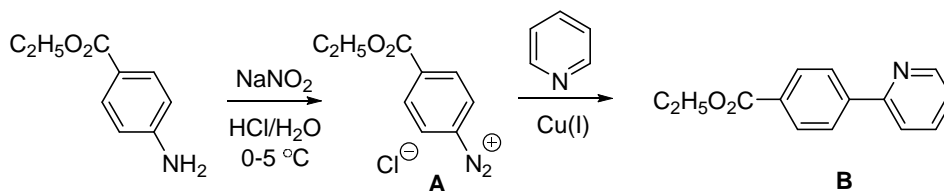
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы A и B – по 1.5 балла | 3 балла |
| 2. Объяснение применения хирального комплекса | 1 балл |
| 3. Структурные формулы C–G и Y – по 1.5 балла | 9 баллов |
| 4. Структурные формулы H–N и Z – по 1.5 балла | 12 баллов |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 3 (И. В. Трушков):

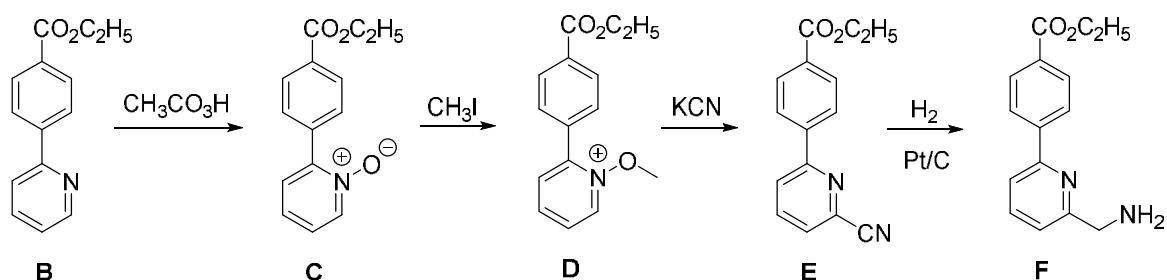
При обработке анилинов нитритом натрия в кислой среде происходит образование соли диазония ArN_2^+ , которая атакует молекулу пиридина. Это не реакция азосочетания, поскольку в **B** содержится только один атом азота. Брутто-формула **B** соответствует продукту, образуемому при замещении в пиридине атома водорода на ароматический фрагмент с потерей молекулы

азота. Это вызвано тем, что соли одновалентной восстанавливают соль диазония с образованием соответствующего радикала $ArN_2\cdot$, который отщепляет N_2 , а образовавшийся арильный радикал атакует пиридин. В принципе, в результате этой атаки образуются все три изомера арилпиридина. Но в задаче речь идёт только об основном. Чтобы определить его структуру, рассмотрим данные о спектре ЯМР. Два дублета с интенсивностью 2 соответствуют, очевидно, протонам из фрагмента 4-этоксикарбонилфенила (два *орто*- и два *мета*-). Если бы атака этим радикалом пошла по атому С-4) пиридина, то замещённый пиридиновый фрагмент также содержал бы две пары одинаковых атомов водорода, что не соответствует описанию. Продукт атаки по атому С-3 содержит 4 разных атома водорода в замещённом пиридиновом цикле, но для одного из них в соседних положениях нет атомов водорода, то есть он может проявиться только в виде синглета (уширенного благодаря спин-спиновому взаимодействию с *мета*-водородами), два атома (при С-4) и С-6)) будут иметь в соседнем положении по одному протону, т. е. должны проявиться в виде уширенных (благодаря взаимодействию между собой) дублетов, и один атом (при С-5) – в виде дублета дублетов. Это тоже не соответствует описанию. Значит, **В** – продукт замещения водорода при атоме С-2. В пользу этого вывода говорит и структура фадрозол, в которой присутствует ароматический фрагмент в *орто*-положении по отношению к атому азота шестичленного цикла.

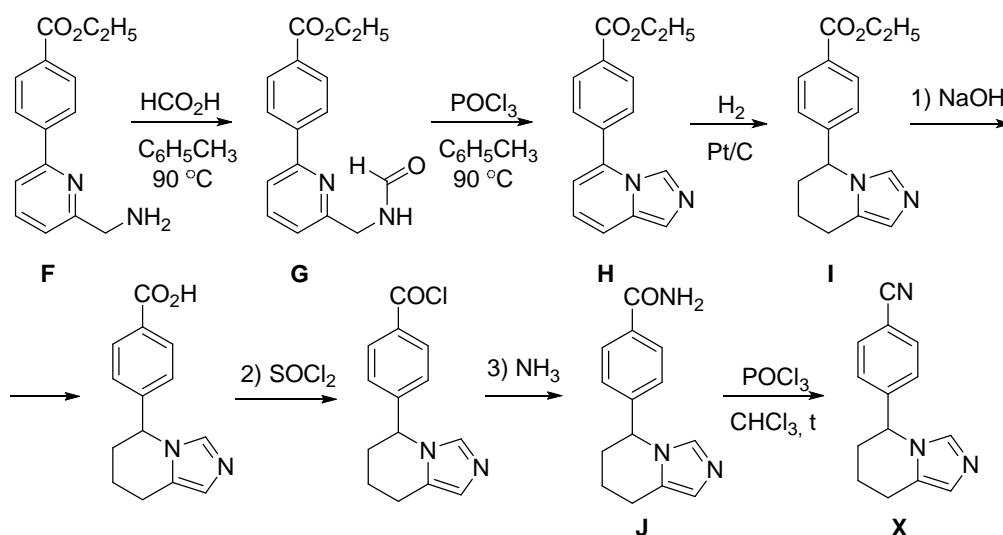


Сравнение структуры **В** со структурой фадрозол позволяет сделать вывод, что на последующих стадиях синтеза сложноэфирная группа превращается в нитрильную, пиридиновый цикл восстанавливается, а по связи N-С(6) к нему наращивается фрагмент имидазола. Итак, реакция **В** с надуксусной кислотой не ведет к окислению ароматических циклов, но продукт **С** содержит на один атом

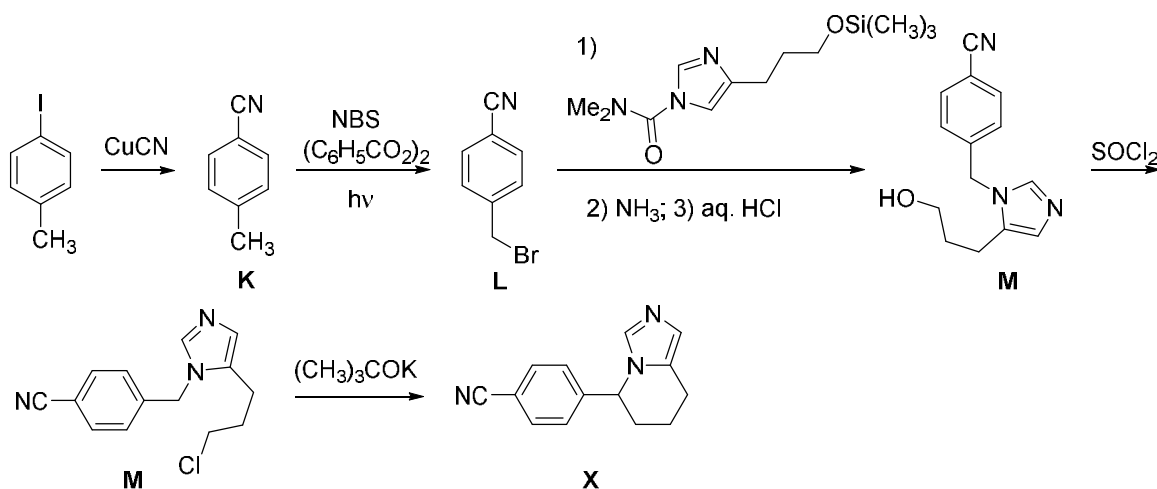
кислорода больше. Остаётся два направления реакции: окисление сложноэфирной группы и окисление атома азота пиридинового цикла с образованием *N*-оксида (ароматический цикл при этом не затрагивается). Первое направление кажется нереальным, а главное, – не позволяет осуществить последующие превращения. Поэтому **C** – *N*-оксид, который может быть прометилован по атому кислорода с образованием *N*-метоксипиридиниевой соли **D**. Из формулы **E** следует, что при взаимодействии этой соли с KCN происходит отщепление метанола, а в молекулу вводится циано-группа. Сравнение со структурой фадрозолы показывает, что цианогруппа должна образовать связь с атомом С-6 пиридина (в фадрозоле замещен только этот атом, причем он связан с фрагментом =C-N). Гидрирование **E** приводит к введению в молекулу 4 атомов водорода. Это может быть только восстановление циано-группы до аминотетильной.



Превращение **F** в **H** приводит к введению дополнительного атома углерода и отщеплению двух атомов водорода. Учитывая структуру фадрозолы, несложно сделать вывод, что это – стадии образования имидазольного цикла, аннелированного к пиридину. При этом **G** – амид, образующийся при нагревании амина **F** с муравьиной кислотой, а **H** – результат циклизации амида по атому азота пиридина, протекающей в присутствии POCl_3 (аналог реакции Бишлера-Напиральского). Оставшиеся стадии уже не вызывают серьёзных вопросов, поскольку здесь необходимо восстановить пиридиновый цикл и превратить сложный эфир в нитрил (в данном случае был использован гидролиз до кислоты, образование хлорангидрида, а из него – амида с последующей дегидратацией).

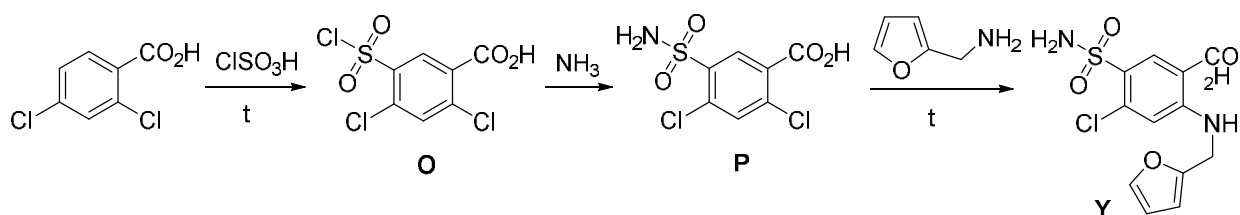


Второй способ включает в себя замещение иода в 4-йодотолуоле на цианид под действием цианида меди (реакция не идёт с цианидами щелочных металлов!) и бромирование продукта с образованием соответствующего бензилбромида, который алкилирует имидазол по незамещённому атому азота. Из брутто-формулы соединения **M** можно сделать вывод, что при последующей обработке аммиаком и соляной кислотой удаляются как карбаматная группа при атоме азота, так и триметилсилильная защита атома кислорода. Далее происходит превращение спирта с алкилхлорид и внутримолекулярное алкилирование бензильного атома углерода, который предварительно депротонируют действием сильного основания. Депротонирование облегчается наличием в *para*-положении электроноакцепторной нитрильной группы.



Синтез фуросемида включает в себя сульфохлорирование 2,4-дихлорбензойной кислоты. Реакция ароматического электрофильного

замещения идёт в *орто*-/*пара*-положение по отношению к атомам хлора и в *мета*-положение по отношению к карбоксильной группе. Поскольку доступ к атому С-3 стерически более затруднён, реакция идёт по атому С-5. Далее, очевидно, аммиак должен реагировать с сульфохлоридом с образованием сульфида. На последняя стадии фурфуриламин замещает один из атомов хлора (что следует из формулы **Y**). В продукте замещения атома хлора в *орто*-положении к сульфида возможна только очень слабая водородная связь между аминогруппой как донором водорода и атомами кислорода сульфида как акцепторами. Напротив, замещение атома хлора в *орто*-положении по отношению к карбоксильной группе даёт соединение с прочной внутримолекулярной водородной связью между аминогруппой и карбоксильной группой.



Система оценивания:

Структурная формула интермедиата **A**

1 балл

Структурные формулы соединений **B–P** и **Y** – по 1.5 балла

24 балла

ИТОГО: 25 баллов

Физическая химия

Решение задачи 1 (И. А. Седов)

1. $1 \cdot \sin 60^\circ = n \cdot \sin 40.5^\circ$; $n = 1.333$.

2. Согласно закону преломления, если угол преломления оказывается больше 90° , то преломления происходить не будет, а весь свет будет отражаться от границы раздела фаз. Значит, $1 \cdot \sin 90^\circ = n \cdot \sin 47.5^\circ$, откуда $n = 1.356$.

3. $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_p}{M} = \frac{12.92 \cdot 0.789}{46} = 0.222$, откуда $n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.222}{1 - 0.222}} = 1.362$.

4. Нам известна молярная рефракция этанола C_2H_6O , также мы можем рассчитать молярные рефракции воды H_2O и пентана C_5H_{12} :

$$R(H_2O) = \frac{18}{1} \cdot \frac{1.333^2 - 1}{1.333^2 + 2} = 3.70,$$

$$R(C_5H_{12}) = \frac{72}{0.626} \cdot \frac{1.356^2 - 1}{1.356^2 + 2} = 25.13.$$

Тогда для атомных рефракций (обозначив их просто С, Н и О) можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 2H + O = 3,70 \\ 5C + 12H = 25,13 \\ 2C + 6H + O = 12,92 \end{cases}$$

Решение этой системы даёт $C = 2.53$, $H = 1.04$, $O = 1.62$. Теперь можно рассчитать молярную рефракцию глицерина:

$$R(C_3H_8O_3) = 3 \cdot 2.53 + 8 \cdot 1.04 + 3 \cdot 1.62 = 20.77.$$

Аналогично п. 3,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_p}{M} = \frac{20.77 \cdot 1.261}{92} = 0.285, \text{ откуда } n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.285}{1 - 0.285}} = 1.482.$$

(Экспериментальное значение равно 1.473).

5. Молярная рефракция вещества **X** составляет $R(X) = \frac{192}{0.919} \cdot \frac{1.393^2 - 1}{1.393^2 + 2} = 49.86$.

Молярной массе 192 может отвечать несколько различных брутто-формул $C_xH_yO_z$, при этом возможность гидролиза указывает на то, что $z > 0$. Представив молярную рефракцию как сумму атомных рефракций аналогично предыдущему

пункту, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2,53x + 1,04y + 1,62z = 49,86 \\ 12x + y + 16z = 192 \end{cases}$$

Избавляясь от y , получаем $9,95x + 15,02z = 149,82$. Найдём значения x при различных z :

z	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x	13.55	12.04	10.53	9.02	7.51	6.00	4.49	2.98	1.47
Формула	–	$C_{12}H_{16}O_2$	–	$C_9H_{20}O_4$	–	$C_6H_{24}O_6$	–	$C_3H_{28}O_8$	–

При $z > 9$ получаются отрицательные значения x , при нечётных z – нецелые.

При $z = 6$ и 8 получаем брутто-формулы соединений, которые не могут существовать (атомов водорода слишком много). Из оставшихся двух возможных формул формула $C_9H_{20}O_4$ отвечает насыщенному соединению, не содержащему двойных связей и циклов. Поскольку простые эфиры при кипячении с водой не гидролизуются, это должно быть соединение, в котором у одного атома углерода которого расположено более одного атома кислорода, то есть ацеталь, кеталь или ортоэфир. Однако при гидролизе любого ацеталя или кеталя, а также ортоэфиров карбоновых кислот будут образовываться соответственно альдегид, кетон, или свободная кислота, а также спирт. Поэтому после кипячения в закрытом сосуде в растворе будет присутствовать более одного органического вещества. Единственный удовлетворяющий условиям вариант – это тетраэтилортокарбонат $C(OC_2H_5)_4$, образующий при гидролизе этанол и углекислый газ. Ациклические соединения с формулой $C_{12}H_{16}O_2$ при гидролизе дают более одного продукта.

Таким образом, **X** – $C(OC_2H_5)_4$.

Система оценивания

1. Верный ответ **2 балла**
2. Верный ответ **5 баллов**
3. Верный ответ **3 балла**
4. Значения рефракций – по 1.5 балла,
верно составленная система уравнений – 1 балл,
верный ответ – 3 балла **7 баллов**
5. Значение рефракции – 1 балл, **8 баллов**
верная брутто-формула – 2 балла,
верная структурная формула – 5 баллов

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (И. А. Седов)

1. При электролизе раствора гидроксида калия выделяются водород и кислород. Карбонат-ионы также не будут подвергаться электролизу. Кажется очевидным, что в конденсате может присутствовать только вода (учитывая тот факт, что 70 °С – достаточно высокая температура для существенного её испарения).

В любом случае, конденсат помимо вещества **X** содержит не менее 100 % – 70 % = 30 % воды. При электролизе в присутствии инертного электролита – фторида калия – она будет разлагаться до кислорода и водорода:

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Заметим, что из 1.000 г воды образуется

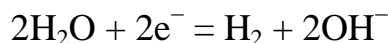
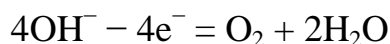
$\frac{1.000}{18.015} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{101300} = 1.867$ л газов, что лишь на 7 % больше, чем

наблюдаемое количество. Это наводит на мысль, что речь идёт о способе получения тяжёлой воды D_2O , которая имеет молярную массу около 20 г/моль и при электролизе будет давать примерно на 10 % меньший объём газов, чем обычная.

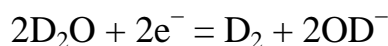
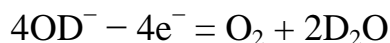
Данный метод основан на том, что электролитическое разложение тяжёлой воды протекает чуть труднее, чем обычной, и при электролизе дейтерий накапливается в растворе, а протий выделяется в виде газообразного водорода. В то же время давления насыщенных паров обычной и тяжёлой воды почти не

отличаются, и испаряющаяся вода будет иметь тот же изотопный состав, что и электролит, то есть будет обогащена дейтерием. В каждой последующей ячейке концентрация дейтерия в воде значительно выше, чем в предыдущей. Поскольку изначально вода содержит лишь около 0.01 % дейтерия, ячеек нужно достаточно много.

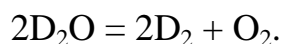
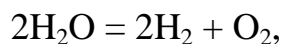
2. Уравнения процессов, протекающих на электродах:



При достижении высокой концентрации тяжёлой воды значительная её часть также подвергается электролизу:



3. При исчерпывающем электролизе вся обычная вода и тяжёлая вода разложатся с образованием водорода и кислорода:



Общее количество лёгкой и тяжёлой воды в 1.000 г конденсата составляет

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{101300 \cdot 1.750}{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15} = 0.05204 \text{ моль, тогда средняя молярная масса воды равна}$$

$$\frac{1.000}{0.05204} = 19.22 \text{ г/моль. Это означает, что молярная доля тяжёлой воды в}$$

$$\text{конденсате равна } \frac{19.22 - 18.015}{2} \approx 0.60, \text{ что соответствует } \frac{0.60 \cdot 20}{19.22} \cdot 100\% = 62\%$$

по массе.

Тяжёлая вода может свободно обмениваться протонами с лёгкой с образованием HDO, распределение протия и дейтерия по молекулам можно считать строго случайным. Поэтому молярная доля D₂O в конденсате будет равна 0.6² = 0.36, или 36 % молекул D₂O, 0.4² = 0.16, или 16 % молекул H₂O и 100 % - 36 % - 16 % = 48 % молекул HDO.

4. Да, никаких принципиальных ограничений концентрации тяжёлой воды нет.

5. D₂O + H₂ = HDO + HD или HDO + H₂ = H₂O + HD

Система оценивания

- | | |
|--|------------|
| 1. Верный ответ | 7.5 баллов |
| 2. 2 уравнения – по 1.5 балла,
уравнения с дейтерием – по 0.5 балла | 4 балла |
| 3. Верное значение – 3 балла,
верное указание видов молекул – 2 балла,
верное содержание каждого типа молекул – по 1.5 балла | 9.5 баллов |
| 4. Верный ответ | 2 балла |
| 5. Верное уравнение | 2 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (Д. Г. Сырлыбаева)

1. Найдем температурный коэффициент сопротивления

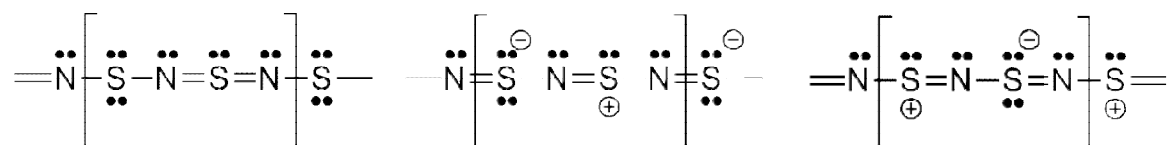
$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0(T - T_0)} = \frac{4.45 \cdot 10^{-4} - 3.33 \cdot 10^{-4}}{3.33 \cdot 10^{-4}(398 - 298)} = 3.36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

При температуре перехода в сверхпроводящее состояние удельное сопротивление становится равным нулю:

$$3.33 \cdot 10^{-4} [1 + 3.36 \cdot 10^{-3}(T_c - 298)] \approx 0,$$

откуда $T_c = 0.38$ К. В зависимости от погрешности округления значение T_c может достигать 0.6 – 0.8 К, все эти значения принимаются как правильные.

2. Резонансные структуры полисульфонитрида:



3. Прологарифмировав выражение $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ и записав разность $\ln \sigma$ при двух

температурах, получаем $\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, откуда при 293 и 693 К

$$E_A = \frac{\ln \left(\frac{7.15 \cdot 10^{-4}}{2.38 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot 8.314 \cdot 693 \cdot 293}{400} = 24.1 \text{ кДж/моль}.$$

Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с $n = N/2$ на уровень энергии с $n = (N/2) + 1$. Тогда

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2(N-1)^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2(N+1)}{8ml^2(N-1)^2},$$

где $L = l \cdot (N - 1)$. Для расчёта переводим значение энергии активации из кДж/моль в Дж: $24.1 \cdot 10^3 / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.00 \cdot 10^{-20}$ Дж. Подставляем числовые значения в уравнение:

$$4.00 \cdot 10^{-20} = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2 (N+1)}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot (0.142 \cdot 10^{-9})^2 (N-1)^2} = 2.99 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{N+1}{N^2 - 2N + 1}$$

Решая квадратное уравнение, находим: $N \approx 78$.

4. Молярная масса полимера с $N = 78$ равна 1014 г/моль. В 1 грамме содержится $(1 \cdot 78 / 1014) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \approx 4.63 \cdot 10^{22}$ π -электронов.

(В принятой модели число π -электронов не зависит от степени полимеризации, если последняя достаточно велика).

5. Сопротивление полимера $R_{\text{полимер}} = (1/7.49 \cdot 10^4) / (10 \cdot 10^{-7}) = 13.35$ Ом.

Сопротивление медной проволоки $R_{\text{Cu}} = \frac{\rho \cdot l}{S}$, откуда

$$l = \frac{R \cdot S}{\rho} = \frac{13.35 \cdot 3.14 \cdot (0.05)^2}{1.75 \cdot 10^{-6}} = 59900 \text{ см} = 599 \text{ м.}$$

Система оценивания

1. Определение температурного коэффициента сопротивления **5 баллов**
– 3 балла
Расчёт температуры перехода в сверхпроводящее состояние
– 2 балла
2. Каждая резонансная структура по 2 балла **6 баллов**
3. Вывод формулы для расчёта энергии активации – 2 балла **8 баллов**
Числовое значение энергии активации – 1 балл
Вывод выражения зависимости энергии активации
проводимости от числа атомов углерода – 3 балла
Числовое значение N – 2 балла
4. Расчет количества π -электронов – 2 балла **2 балла**
5. Расчет величины сопротивления полимера – 1 балл **4 балла**
Определение длины медной проволоки – 3 балла

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (В. В. Ерёмин)

Идея задачи состоит в том, что любую смесь газообразных алканов, независимо от её конкретного состава, можно рассматривать как индивидуальный алкан со средней формулой C_xH_{2x+2} (x – среднее число атомов углерода в молекуле, рассчитанное с учётом мольных долей газов; оно может быть нецелым). Например, смесь равных объёмов CH_4 и C_2H_6 характеризуется средней формулой $C_{1.5}H_5$.

Для такого «усреднённого» алкана можно рассчитать все величины, кроме (в) и (г). Первую нельзя определить, потому что неизвестны плотности жидких алканов, а вторую – потому, что для определения точного состава смеси 4 веществ не хватает данных.

$$1. \text{ а) } M_{\text{ср}} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.940 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 23 \text{ г/моль.}$$

По молярной массе найдём среднюю формулу смеси C_xH_{2x+2} , это потребуется для дальнейших расчётов.

$14x + 2 = 23$, откуда $x = 1.5$. Средняя формула смеси – $C_{1.5}H_5$.

б) При нормальных условиях все низшие алканы – ещё газы, поэтому

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{23}{22.4} = 1.03 \text{ г/л.}$$

в) –

г) –

д) Массовую долю углерода можно найти по средней формуле:

$$\omega(C) = \frac{12x}{14x+2} = \frac{12 \cdot 1.5}{23} = 0.783 = 78.3 \text{ \%}.$$

Это же значение можно определить и стандартным способом, не используя понятие средней формулы. Возьмём 1 моль смеси, пусть он содержит a моль CH_4 , b моль C_2H_6 , c моль C_3H_8 и $(1 - a - b - c)$ моль C_4H_{10} . Запишем среднюю молярную массу смеси:

$$23 = 16a + 30b + 44c + 58(1 - a - b - c),$$

откуда

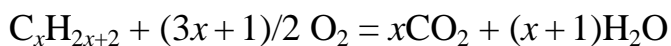
$$3a + 2b + c = 2.5.$$

Массовая доля углерода в смеси:

$$\omega(C) = \frac{12(a + 2b + 3c + 4(1 - a - b - c))}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 3a - 2b - c)}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 2.5)}{23} = 0.783.$$

Аналогичные расчёты можно выполнить и для величин в пунктах (е) – (з), если найти соответствующие величины для каждого алкана по отдельности. Дальше мы будем пользоваться только понятием средней формулы.

е) Уравнение полного сгорания алканов:

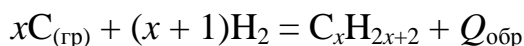


$$V(O_2) = (3x + 1)/2 V(C_xH_{2x+2}),$$

$$V(C_xH_{2x+2}) = 1 \text{ л}, x = 1.5,$$

$$V(O_2) = 2.75 \text{ л}$$

ж) Найдём теплоту образования индивидуального алкана, содержащего x атомов углерода, из простых веществ:



Для получения 1 моля алкана надо испарить x молей графита, разорвать

$(x + 1)$ молей связей Н–Н, а затем образовать $(x - 1)$ молей связей С–С и $(2x + 2)$ молей связей С–Н. По закону Гесса,

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = (-705) \cdot x - (x + 1) \cdot 436 + (x - 1) \cdot 334 + (2x + 2) \cdot 412 = 17x + 54$$

(кДж/моль)

при $x = 1.5$

$$Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 17 \cdot 1.5 + 54 = 79.5 \text{ кДж/моль.}$$

з) По уравнению реакции сгорания из п. (е),

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = xQ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + (x + 1)Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) =$$
$$= 394x + 242(x + 1) - (17x + 54) = 619x + 188 \text{ (кДж/моль)}$$

при $x = 1.5$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 619 \cdot 1.5 + 188 = 1116.5 \text{ кДж/моль.}$$

2. Максимально возможное содержание метана в смеси будет в случае, когда остальная часть смеси будет представлена только самым тяжёлым газом – бутаном, а этана и пропана будет пренебрежимо мало. Обозначим мольную долю метана в такой смеси x_{max} и выразим через неё среднюю молярную массу:

$$16x_{\text{max}} + 58(1 - x_{\text{max}}) = 23,$$

$$x_{\text{max}} = 0.833 = 83.3 \%$$

Минимальное количество метана в смеси соответствует случаю, когда остальная часть смеси содержит только самый лёгкий газ – этан.

$$16x_{\text{min}} + 30(1 - x_{\text{min}}) = 23,$$

$$x_{\text{min}} = 0.5 = 50 \%$$

Ответы.

1. а) $M_{\text{ср}} = 23$ г/моль.

б) $\rho = 1.03$ г/л.

в) Однозначно определить нельзя.

г) Однозначно определить нельзя.

д) $\omega(\text{C}) = 78.3 \%$.

е) $V(\text{O}_2) = 2.75$ л.

ж) $Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 79.5$ кДж/моль.

з) $Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 1116.5$ кДж/моль.

2. Содержание метана – от 50 до 83.3 мол. %.

Система оценивания:

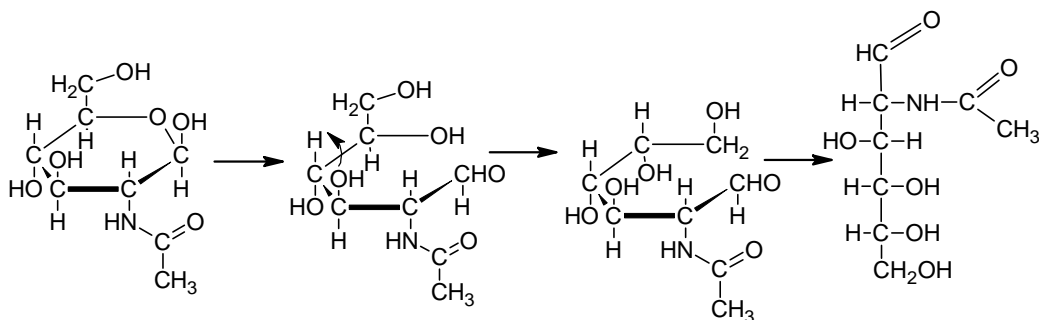
1. а), б) – по 2 балла **20 баллов**
в, г) – по 1 баллу, если есть хотя бы краткое объяснение,
почему эти величины нельзя определить однозначно
д) 3 балла
е) 3 балла.
ж) 5 баллов, из них 4 балла – за правильный расчёт теплот
образования алканов индивидуальных или в общем виде,
1 – за правильный ответ для смеси.
з) 3 балла, из них 2 балла – за правильный расчёт теплот
сгорания алканов индивидуальных или в общем виде,
1 – за правильный ответ для смеси.
2. За каждую долю – по 2.5 балла **5 баллов**

ИТОГО: 25 баллов

Химия и жизнь

Решение задачи 1 (А. В. Бачева)

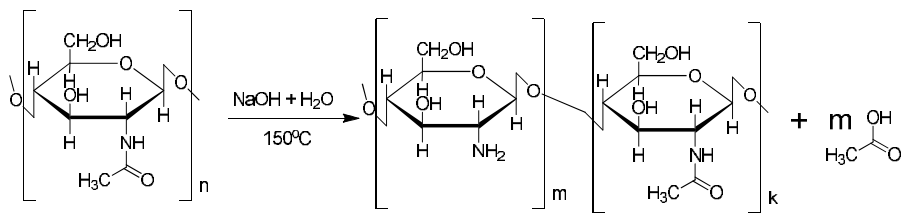
1. Исходя из того, что глюкоза – это альдогексоза, для изображения N-ацетил-D-глюкозамина в проекции Фишера надо нарисовать сверху альдегидную группу, затем вниз оставшиеся пять атомов углерода, причем у последнего углерода есть спиртовая группа. У D-изомера в проекции Фишера функциональная группа у пятого атома углерода располагается справа. Для расположения остальных групп нужно помнить, что если поменять местами два заместителя, то конфигурация меняется на противоположную, а если эту процедуру провести дважды, то конфигурация возвращается к исходной, поэтому все остальные группы располагаются однозначно:



линейная форма, проекция

Фишера

2. Как указано в условии, реакция деацетилирования протекает не полностью и часть звеньев полимера остаются ацетилированными, поэтому уравнение реакции можно записать следующим способом:



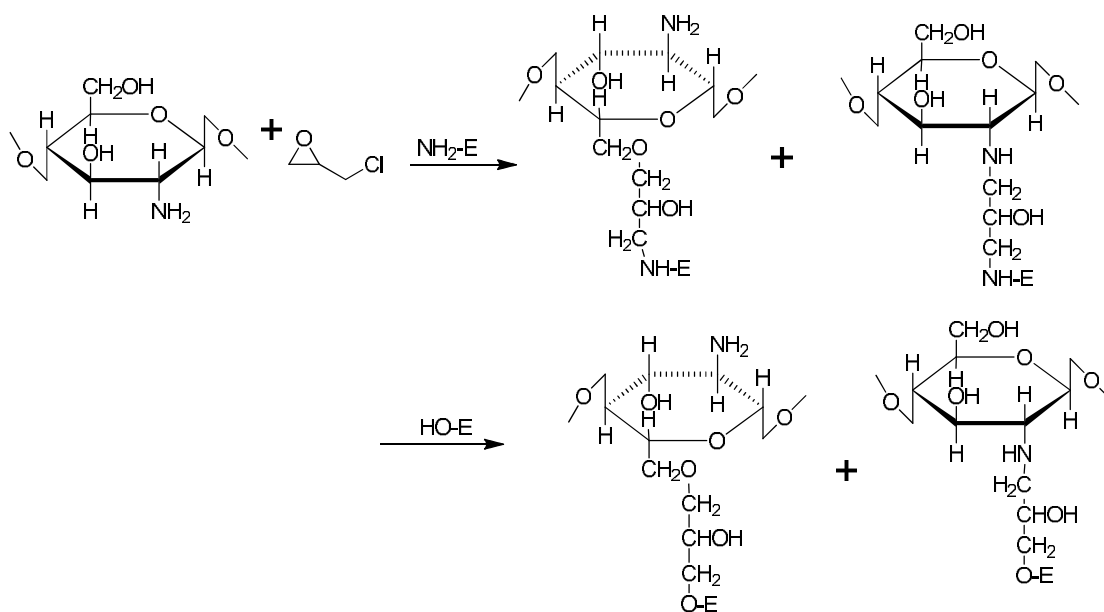
где $m + k = n$, и $m/k \approx 8 \div 9$.

Количество деацетилированных звеньев равно количеству выделившейся уксусной кислоты.

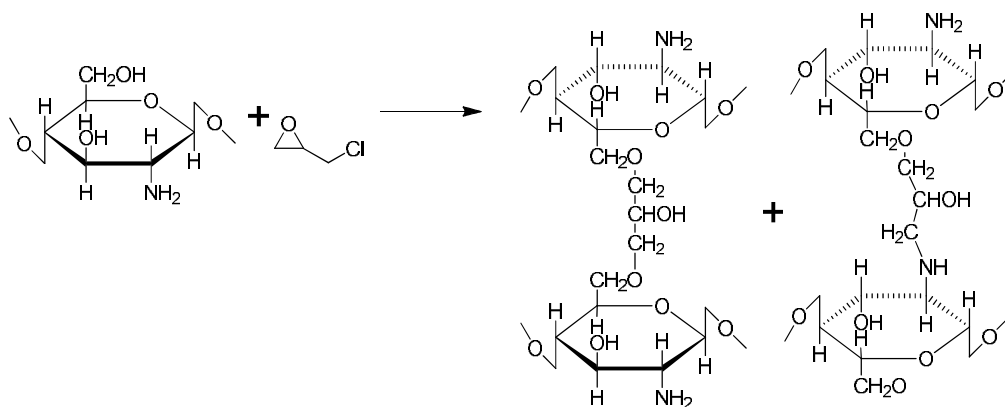
3. Из перечисленных реагентов в водных средах можно использовать три: эпихлоргидрин, дивинилсульфон и глутаровый альдегид.

Дициклогексилкарбодиимид будет плохо растворяться и быстро гидролизоваться; N-гидроксисукцинимид может реагировать только с одной группой, модифицируя белок или хитозан, но не соединяя их; малоновая кислота реагировать не будет. Как у белка, так и у хитозана реагирующие группы одинаковы, – это первичные спиртовые и аминогруппы. Запишем схемы протекающих реакций:

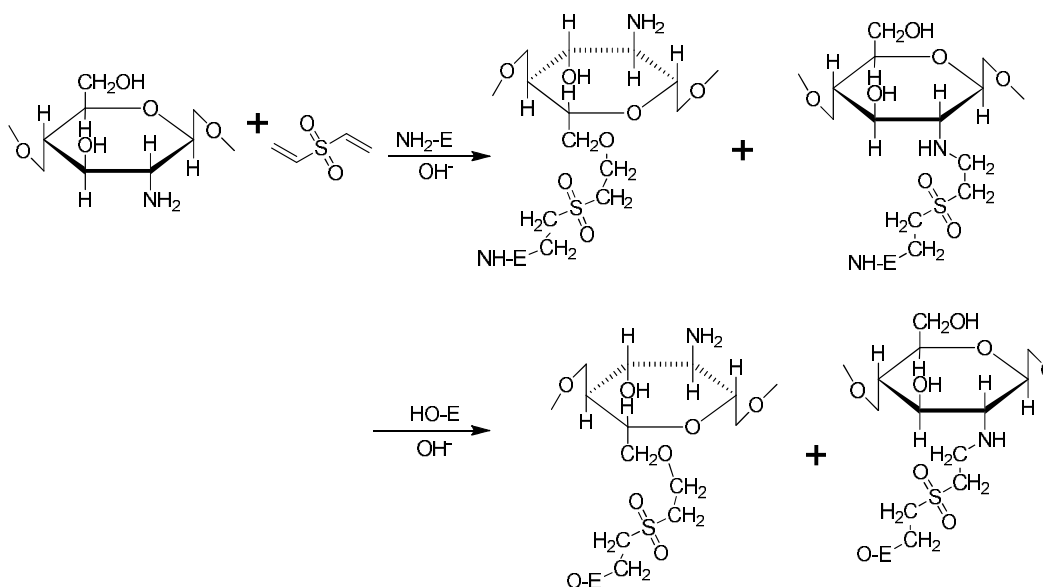
А) с эпихлоргидрином, целевая реакция будет давать четыре возможных продукта, из которых наиболее вероятно образование связи через гидроксильные группы.



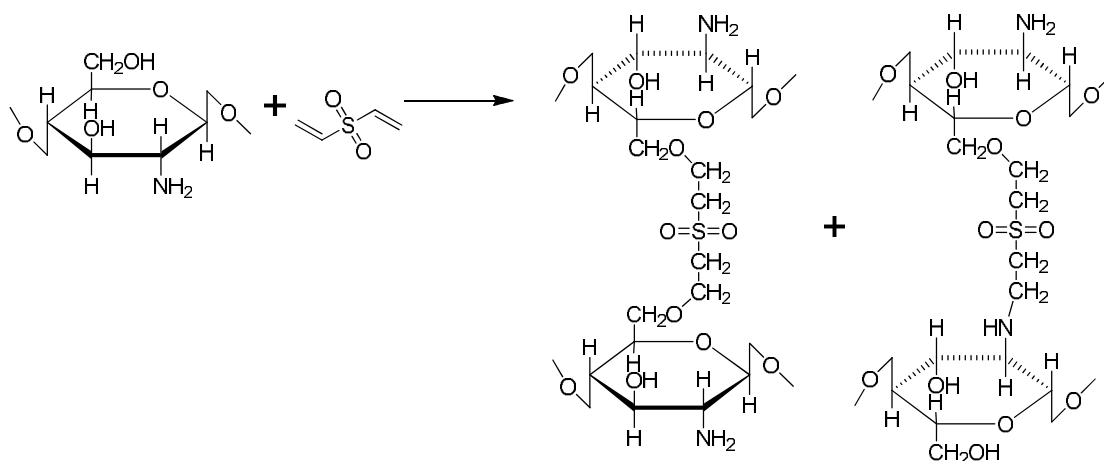
Побочная реакция – поперечная сшивка полимерных цепей.



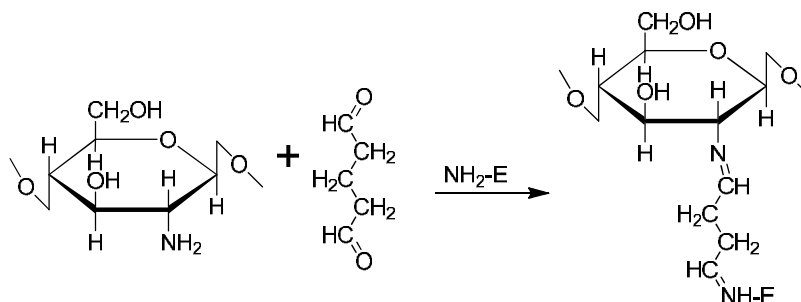
Б) Реакция с дивинилсульфоном будет протекать аналогичным образом, давая четыре варианта целевых продуктов:



Побочная реакция хитозана с дивинилсульфоном также приводит к поперечной сшивке полисахаридных цепей:



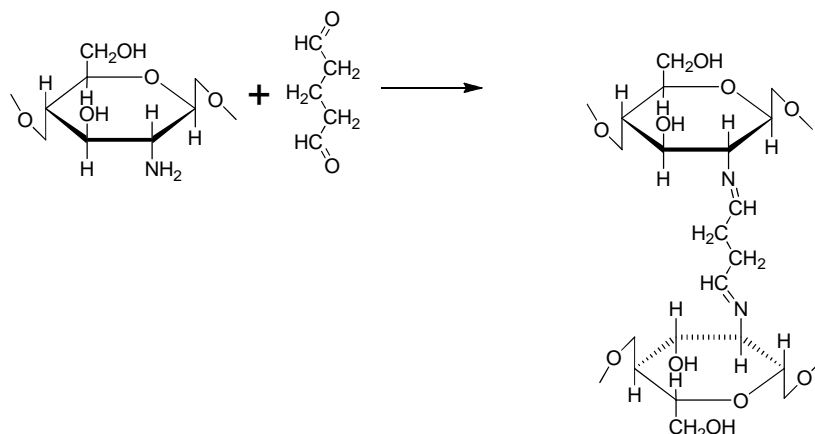
В) реакции с глутаровым альдегидом протекают в основном по аминогруппе, поскольку по условию реакции проводятся в нейтральных или почти нейтральных средах, а для протекания реакции по гидроксильной группе нужна кислая среда:



Образующееся основание Шиффа неустойчиво в водных средах, для получения более устойчивого соединения обычно используют восстановление

альдиминной связи боргидридом натрия.

Побочная реакция приводит к сшивке соседних нитей хитозана



4. Для расчета нагрузки необходимо выполнить следующие действия:

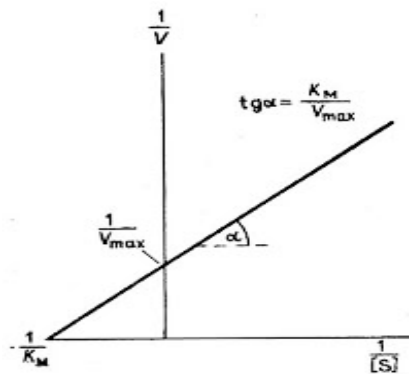
Посчитать, сколько нмоль белка в 0,25 мг образца. Для этого возьмем, например, аспарагиновую кислоту: ее определено 4,983 нмоль/28 остатков Asp/молекулу белка = 0,178 нмоль белка. Рассчитаем аналогичным образом для всех остальных аминокислот:

Аминокислота	число остатков аминокислоты в трипсине	количество аминокислоты в образце, нмоль	Количество аминокислоты/число остатков
аспарагиновая кислота (Asp)	28	4,983	0,178
треонин (Thr)	19	2,995	0,158
глицин (Gly)	35	8,316	0,238
пролин (Pro)	9	1,471	0,163
лейцин (Leu)	16	2,814	0,176
аргинин (Arg)	4	0,735	0,183

Из полученных данных видно, что количество глицина сильно отличается от среднего, и его в дальнейших расчетах учитывать не будем. Остальные цифры можно усреднить, и получим 0,172 нмоль белка в навеске образца. Отсюда в 1 грамме образца будет $0,172 \cdot 1000 / 0,25 = 688$ нмоль, что с учетом молекулярной массы трипсина составляет примерно 16,4 мг/г препарата.

5. Для иммобилизованных ферментов влияние диффузии на кинетические

параметры будет сильнее в случае больших, высокомолекулярных субстратов. То есть константа Михаэлиса для гидролиза казеина будет выше, чем для гидролиза Vz-Arg-pNA, а максимальная скорость – ниже. Чтобы понять, как это выглядит на приведенном графике, нужно записать уравнение Михаэлиса–Ментен в виде зависимости $1/V$ ($1/[S]$):



Таким образом, мы получаем уравнение прямой вида $y = ax + b$, где отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $1/V_{max}$, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен $-1/K_M$.

Отсюда следует, что чем дальше от начала координат прямая пересекает ось абсцисс, тем больше $1/K_M$ и, соответственно, тем меньше K_M . Отсюда следует, что для прямой (2) K_M меньше, чем для прямой (3). Поэтому прямая (2) соответствует гидролизу Vz-Arg-pNA, а прямая (3) – гидролизу казеина.

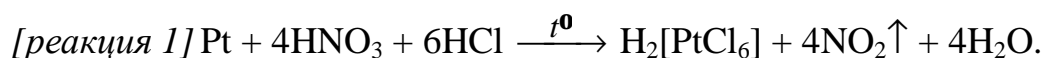
Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. Линейная форма в проекции Фишера | 2 балла |
| 2. схема реакции – 1,5 балла | 2 балла |
| соответствие количества деацетилированных звеньев количеству выделившейся уксусной кислоты – 0,5 балла | |
| 3. каждый правильно выбранный реагент по 1 баллу | 16 баллов |
| каждая основная и побочная реакции с этим реагентом по 2 балла | |
| Нестабильность основания Шиффа – 1 балл | |
| 4. Расчет нагрузки | 3 балла |
| 5. Соответствие кинетических кривых | 2 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (М. А. Ильин)

1. Для перевода металлической платины в растворимую форму обычно используют взаимодействие с «царской водкой»:

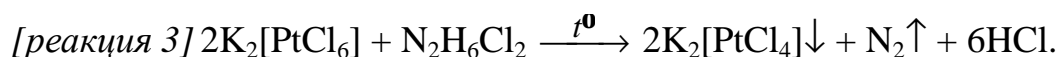


Для получения $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ из комплексной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ используют процедуру «высаливания» – добавляют насыщенный раствор KCl , в результате чего образуется менее растворимая (по сравнению с самой кислотой) калиевая соль:



Использовать для этой цели растворы KOH или аммиака не рекомендуется, поскольку весьма вероятен гидролиз $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и замещение хлорид-ионов во внутренней сфере исходного хлорокомплекса.

В следующей реакции требуется перевести Pt(IV) в составе хлорокомплекса в Pt(II) , для чего необходимо добавить восстановитель. Удобнее всего для этой цели использовать соли гидразиния, которые добавляют без избытка:



2. Структурные формулы изомерных дихлордиамминокомплексов платины:



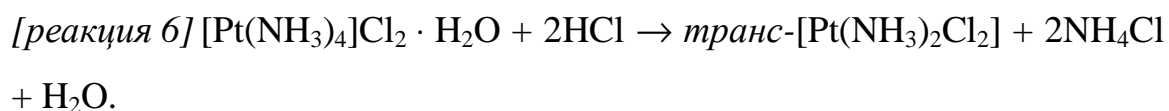
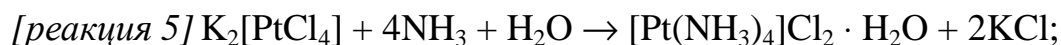
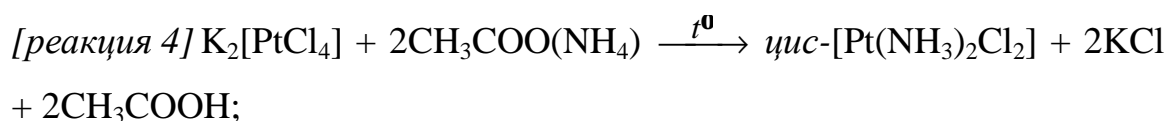
3. Заметим, что в составе соединения **X** сумма всех приведенных в условии масс. % отлична от 100. Учитывая, что **X** образуется при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с избытком водного раствора аммиака, можно предположить, что помимо Pt , N , Cl и H , в его состав входит кислород. Рассчитаем брутто-состав **X**:

$$\text{Pt} : \text{N} : \text{Cl} : \text{H} : \text{O} = \frac{55,40}{195,08} : \frac{15,91}{14,01} : \frac{20,14}{35,45} : \frac{4,01}{1,01} : \frac{4,54}{16,00} = 1 : 4 : 2 : 14 : 1, \text{ т.е. } \text{PtN}_4\text{Cl}_2\text{H}_{14}\text{O}.$$

Вероятнее всего, **X** – это аминокомплекс, координационное число Pt(II) в

котором равно 4. Тогда его координационная формула – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Уравнения реакций 4–6:



5. Исторические («именные») названия:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хлорид первого основания Рейзе;

цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Пейроне;

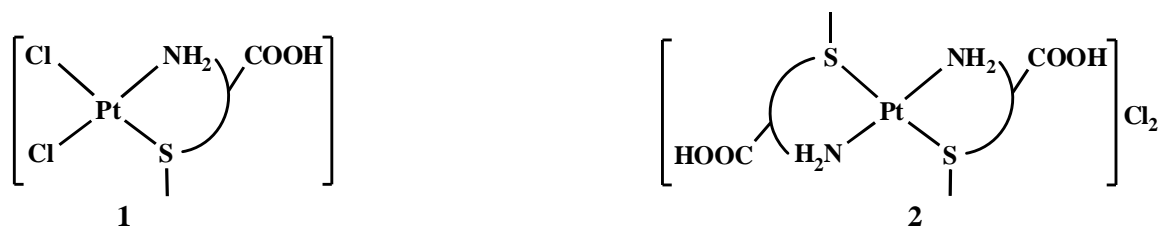
транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – хлорид второго основания Рейзе.

6. Молекула *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ связывается с молекулой ДНК клеток (за счет замещения хлорид-ионов во внутренней сфере на атомы азота гетероциклических оснований ДНК) и образуются устойчивые хелатные комплексы. В результате, процессы репликации (копирования ДНК) и транскрипции (синтеза РНК с использованием ДНК в качестве матрицы) становятся практически невозможными и рост новых раковых клеток прекращается.

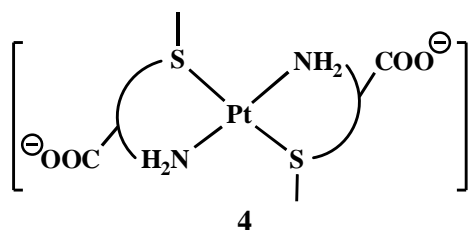
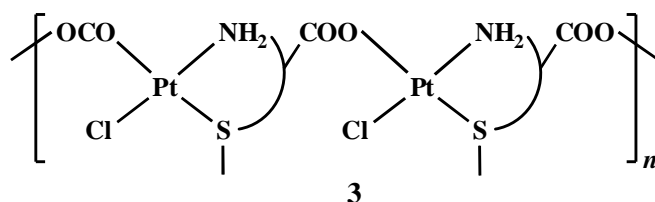
Примечание: от участника Олимпиады достаточно будет упоминания об образовании устойчивых комплексов между ДНК и фрагментом *цис*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$, а также вывод о прекращении деления раковых клеток.

7. Соединения **1** и **2** образуются при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с метионином, взятых в различных мольных соотношениях (1 : 1 и 1 : 2, соответственно). Известно, что оба этих соединения содержат в своем составе циклический фрагмент, а карбоксильные группы молекулы метионина не участвуют в комплексообразовании (следовательно, молекулы метионина связываются с центральным атомом Pt(II) посредством атома азота аминогруппы и атома серы). Отметим, что в соединении **2** атомы серы располагаются в *транс*-положении друг к другу (эффект *транс*-влияния атома серы в молекуле метионина значительно выше, чем атома азота аминогруппы).

Таким образом, структурные формулы соединений **1** и **2**:

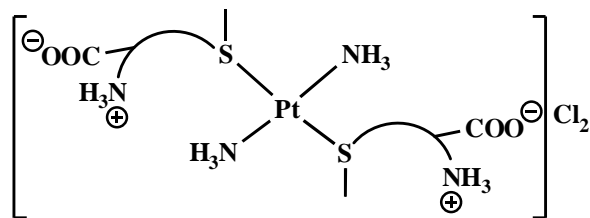


Соединения **3** и **4** образуются в результате взаимодействия **1** и **2** с раствором щелочи, при этом карбоксильные группы, входящие в состав координированных молекул метионина депротонируются. Известно, что соединение **3** имеет полимерное строение и представляет собой незаряженный комплекс, в котором отсутствуют гидроксид-ионы, а карбоксильные группы молекулы метионина участвуют в комплексообразовании. Соединение **4** (образующееся при полной нейтрализации **2**), также не содержит в своем составе гидроксид-ионов, при этом оно в водном растворе является неэлектролитом (т. е., в целом, представляет собой нейтральный комплекс). Учитывая эти сведения, наиболее вероятные структурные формулы соединений **3** и **4** можно представить следующим образом:

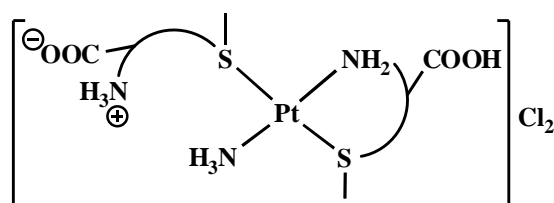


При взаимодействии *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] с метионином (в мольном соотношении 1 : 2) образуется соединение **5**, содержащее две молекулы координированного аммиака и не содержащее в своем составе циклических фрагментов. Вероятнее всего, в данном случае происходит замещение двух хлорид-ионов на остатки метионина (координация происходит через атом S). В структуре соединения **6**, образующегося при взаимодействии *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

с метионином (в соотношении 1 : 2), содержится циклический фрагмент и остаётся лишь одна молекула координированного аммиака. Атомы серы двух координированных молекул метионина должны располагаться в *транс*-положении друг к другу. Таким образом, структурные формулы соединений **5** и **6**:



5



6

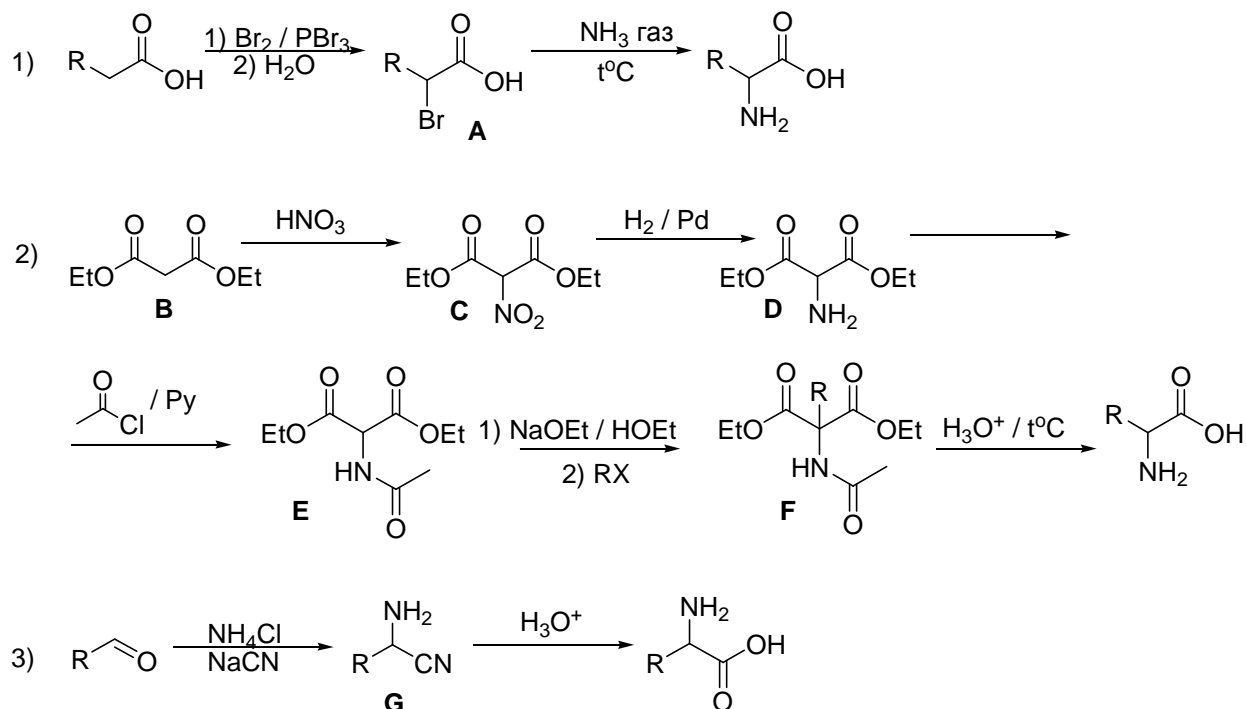
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Уравнения реакций 1–3 по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Структурные формулы цис- и транс изомеров по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Состав и координационная формула X (с расчетами) | 1 балл |
| 4. Уравнения реакций 4–6 по 1 баллу | 3 балла |
| 5. Исторические названия по 1 баллу | 3 балла |
| 6. Механизм биологической активности | 1 балл |
| 7. Структурные формулы соединений 1–6 | 12 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева).

1. Расшифрованные схемы синтезов приведены ниже:



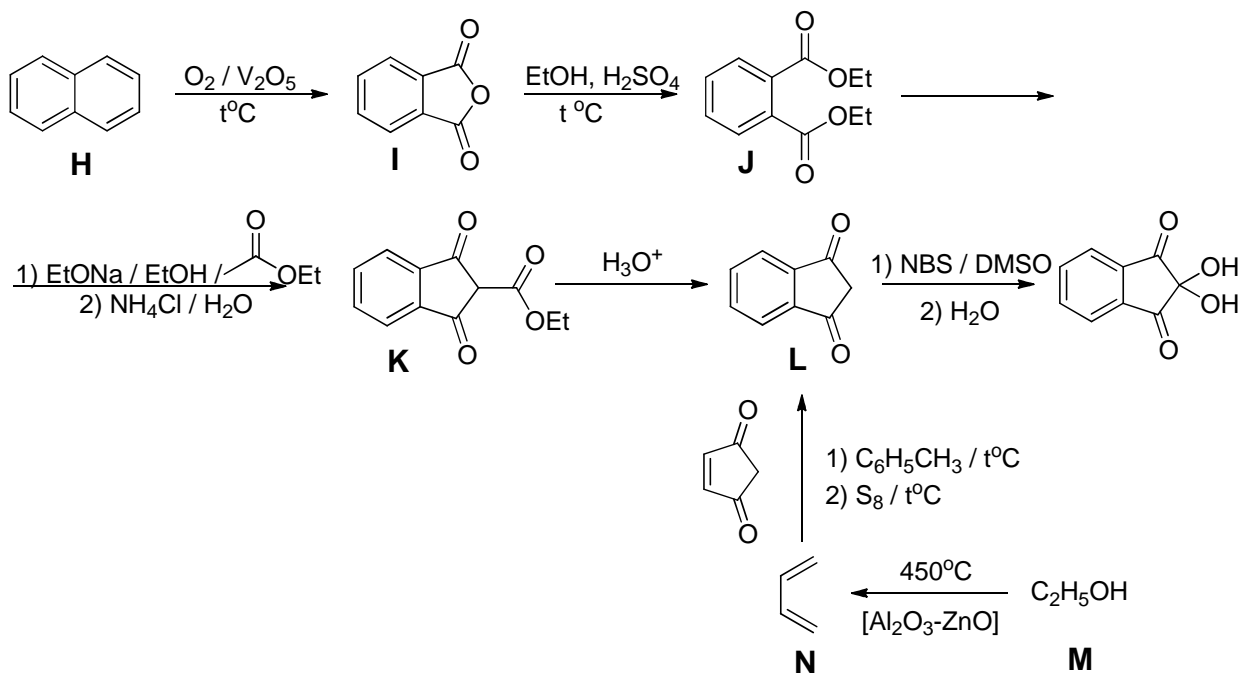
В первой цепочке проводят бромирование карбоновой кислоты в α -положение. Далее, проводится реакция Гоффмана с образованием рацемической смеси аминокислот.

Вторая схема синтеза включает в себя довольно трудно проводимую стадию нитрования малонового эфира, последующее восстановление нитрогруппы, защиту образовавшейся аминогруппы, присоединение радикала аминокислоты и образование конечного соединения.

Третья схема синтеза включает в себя реакцию альдегида с цианид-анионом, присоединение аминогруппы и конечный гидролиз.

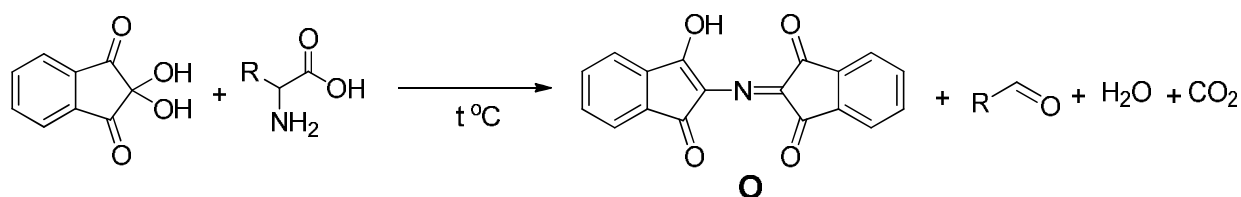
Самым целесообразным и удобным методом является синтез под номером 3. Он позволяет в две стадии получить требуемое соединение, да и сам синтез проводится с наименьшим привлечением оборудования. Приемлемым ответом является также и синтез 1, хотя он менее удобен.

2. Схема получения нингидрина приведена ниже:



На первой стадии синтеза происходит окисление нафталина **H** то фталевого ангидрида **I** на ванадиевом катализаторе. Далее, данный ангидрид превращается в диэтилфталат **J** под действием этилового спирта при нагревании в присутствии небольшого количества серной кислоты. Затем проводится сложноэфирная конденсация. После обработки водной кислотой получается продукт **L**, который альтернативно синтезируют из бутадиена **N** реакцией Дильса–Альдера. Бутадиен в свою очередь, можно получить каталитическим пиролизом этанола **M** (способ, разработанный С. В. Лебедевым). Полученный интермедиат подвергают действию N-бромсукцинимид в DMSO, и затем воды, что приводит к образованию нингидрина.

Реакция взаимодействия нингидрина с аминокислотой приводит к образованию продукта фиолетового цвета (фиолетовый Руэмманна)



Когда криминалист добавлял смесь азотной и серной кислот к образовавшейся кислоте, то он ожидал увидеть характерное окрашивание, вызванное

нитрованием ароматической системы. Но этого не произошло, значит, аминокислота была не ароматической. Отсутствие взаимодействия с тионилхлоридом говорит о том, что в радикале аминокислоты нет карбоксильных групп.

3. После реакции Эдмана полученный тиогидантоин определяли методом ВЭЖХ. Видно, что на хроматограмме неизвестного соединения есть только одна аминокислота, и время ее удерживания составляет 26 мин. На стандартной хроматограмме этому времени удерживания соответствует валин. Получается, что синтезированная аминокислота – валин.

4. Реагент, который купил химик – цианистый калий (или натрий). Соответственно, химик-преступник следовал именно третьему пути синтеза.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Расшифрованные формулы соединений A – G по 1 баллу | 9 баллов |
| указание третьего метода синтеза как наиболее рационального -1 балл | |
| Указание первого метода синтеза – 1 балл | |
| 2. Расшифрованные формулы соединений H – N по 1 баллу | 12 баллов |
| соединение O – 2 балла | |
| объяснение использования смеси азотной и серной кислот – 1 балл | |
| использование тионилхлорида – 2 балла | |
| 3. Указание валина | 3 балла |
| 4. Указание реагента | 1 балл |
| ИТОГО: 25 баллов | |

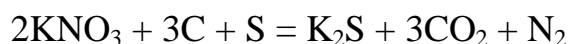
Неорганическая химия

Решение задачи 1 (А. И. Жиров)

1. Рассчитаем мольные соотношения компонентов в нитратном порохе.

КОМПОНЕНТ	ω , %	M , г/моль	ω/M	коэффициент
KNO_3	74,9	101	0,7416	$0,7416/0,369 = 2,01$
C	13,3	12	1,1083	$1,1083/0,369 = 3,004$
S	11,8	32	0,369	$0,369/0,369 = 1,00$

Тогда уравнение горения пороха будет иметь следующий вид:



Теплота горения такого пороха будет равна:

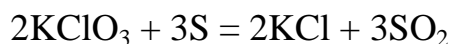
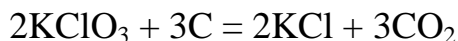
$$Q_{\text{гор}} = Q_{\text{обр}}(\text{K}_2\text{S}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KNO}_3) = 428,4 + 1180,5 - 986,4 = 622,5 \text{ (кДж)}.$$

Масса пороха равна сумме молярных масс, умноженных на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, и составляет: $202 + 36 + 32 = 270$ (г)

На 1 кг сожженного пороха выделится $622,5 : 270 \cdot 1000 : 4,18 = 551,6$ (ккал/кг).

Объем выделившихся газов на 1 кг пороха составит $22,4 \cdot 4 \cdot 1000 : 270 = 332$ (л/кг).

2. Уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха:



а) Тепловой эффект сгорания пороха с минимальным содержанием серы (0%) составляет:

$Q_{\text{р-ции}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_3) = 871,8 + 1180,5 - 782,4 = 1269,9$ (кДж), а масса пороха равна $2 \times 122,5 + 3 \times 12 = 281$ (г). Тогда на 1 кг смеси выделится теплоты:

$$1269,9 \cdot 1000 : 281 : 4,18 = 1081,2 \text{ (ккал/кг)}$$

$$\text{Объем газов равен: } 22,4 \cdot 3 : 281 \cdot 1000 = 239 \text{ (л/кг)}$$

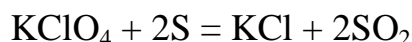
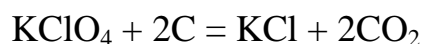
б) Для второго состава (0 % углерода) выделение теплоты составит:

$$871,8 + 890,7 - 782,4 = 980,1 \text{ (выделится кДж теплоты на 341 г смеси).}$$

Тогда на 1 кг смеси тепловыделение составит $980,1 \cdot 1000 : 341 : 4,18 = 687,6$ (ккал/кг), что в 1,6 раза меньше, чем в смеси с углеродом.

Газовыделение в этом случае составит: $22,4 \cdot 3 : 341 \cdot 1000 = 197$ (л/кг).

3. Реакции с перхлоратом калия:



а) Для первой реакции изменение энтальпии составляет:

$$Q_{\text{р-ции 1}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 787 - 430,1 = 792,8 \text{ (кДж).}$$

А масса смеси составит: $138,5 + 24 = 162,5$ г. На 1 кг смеси выделится $792,8 \cdot 1000 : 162,45 : 4,18 = 1168$ (ккал/кг). Газовыделение составит $22,4 \cdot 2 : 162,45 \cdot 1000 = 276$ (л/кг).

б) Для второй реакции

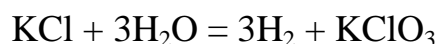
$$Q_{\text{р-ции 2}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{SO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 593,8 - 430,1 = 599,6 \text{ (кДж).}$$

На 1 кг исходной смеси выделится $599,6 \cdot 1000 : 202,45 : 4,18 = 709$ (ккал/кг). Газовыделение в этом случае составит $22,4 \cdot 2 : 202,45 \cdot 1000 = 221$ (л/кг).

4. Хлорат калия может быть получен диспропорционированием хлора в щелочной среде;



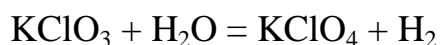
Или при бездиафрагменном электролизе раствора KCl:



Перхлорат калия можно получить при термическом диспропорционировании хлората калия:



или при электролизе раствора хлората:

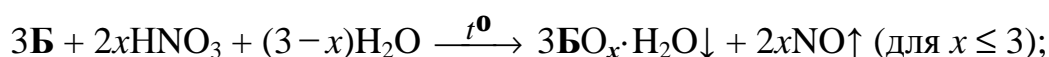
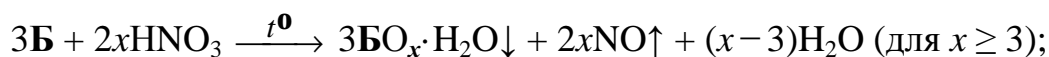


Система оценивания:

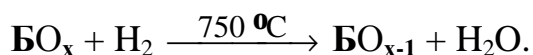
1. Расчет теплоты сгорания и объема газообразных продуктов **3 балла**
по 1,5 балла
 2. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 3. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 4. Уравнения реакций (4шт) – по 1,5 балла **6 баллов**
- ИТОГО: 25 баллов**

Решение задачи 2 (Д. Г. Сырлыбаева, В. А. Емельянов)

1. Бесцветный газ, выделяющийся в реакции с азотной кислотой и мгновенно приобретающий на воздухе бурый цвет, – это NO, который мгновенно окисляется до бурого газа NO₂. Запишем уравнения реакций окисления металла **Б** азотной кислотой и восстановления его оксида в общем виде:



(Засчитывается любое из этих двух уравнений, так же как и уравнение, в котором получается безводный BO_x).



Количество выделившегося NO составляет $89,6 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль.

Составим пропорцию:

Из $(3 \cdot M_{\text{Б}})$ г **Б** получается 2x моль NO;

Из $192 \cdot 10^{-3}$ г **Б** – $4 \cdot 10^{-3}$ моль NO.

Отсюда $3M_{\text{Б}} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 2x \cdot 192 \cdot 10^{-3}$, или $M_{\text{Б}} = 32x$. После несложного перебора получается, что $x = 3$, а **Б** = Мо, но этот же ответ можно получить и

более строго.

В ходе восстановления оксида водородом его масса уменьшилась на $0,288 - 0,256 = 0,032$ г, что соответствует $0,032 / 16 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль атомов О. Из стехиометрии реакции следует, что количество оксида BO_x тоже было равно $2 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, $M(\text{BO}_x) = 0,288 / (2 \cdot 10^{-3}) = 144$ г/моль. Отсюда $M_{\text{B}} = 144 - 16x$. Опять же, здесь легко подбираются $x = 3$, а $\text{B} = \text{Mo}$, но мы можем и строго решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

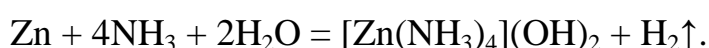
$$M_{\text{B}} = 32x, M_{\text{B}} = 144 - 16x, \text{ откуда } 32x = 144 - 16x \text{ или } x = 3, M_{\text{B}} = 96.$$

Следовательно, $\text{BO}_x - \text{MoO}_3$, а металл $\text{B} - \text{молибден}$.

2. Гамма-лучи не содержат заряженных частиц, поэтому не отклоняются в магнитном поле от первоначальной траектории, следовательно, 2 – γ -излучение. α -частицы вследствие значительно большей массы ($6,645 \cdot 10^{-27}$ кг) по сравнению с β -частицами (масса $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) отклоняются в магнитном поле меньше, поэтому 1 – α -излучение, 3 – β -излучение.

3. Определим, сколько электронов содержится в структурной единице ABO_4 : $6,26 \cdot 10^{25} / 6,02 \cdot 10^{23} = 104$ электрона. Обозначим число электронов металла A через y , тогда $y + 42 + 8 \cdot 4 = 104$. Отсюда $y = 30$, металл $\text{A} - \text{Zn}$.

Уравнения реакций:



4. Вещество D получается в реакции молибдена с хлором, следовательно, это его хлорид. По условию, каждый из двух атомов молибдена находится в окружении шести атомов хлора (октаэдр), причем два атома хлора (ребро октаэдра) общие, т. е. принадлежат сразу двум атомам молибдена. Следовательно, формула вещества $\text{D} - \text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ или « MoCl_5 ».

По условию, катион соединения Ж имеет заряд +4 и содержит 6 атомов молибдена (вершины октаэдра), а также 8 атомов хлора (над центром каждой из граней). Поскольку соединение бинарное, следовательно, в его состав входят еще 4 хлорид-аниона. Таким образом, формула $\text{Ж} - [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ или « MoCl_2 ».

Молекула B содержит молибден в нулевой степени окисления. В этой

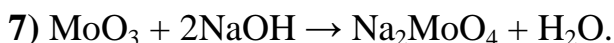
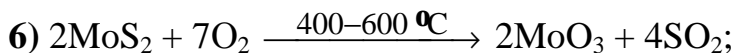
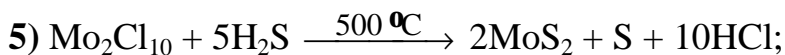
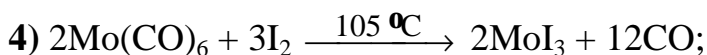
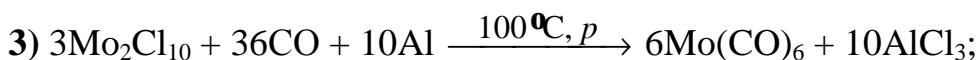
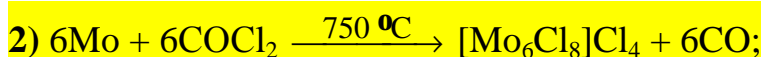
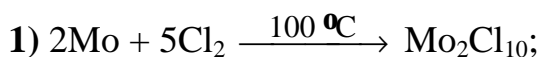
системе это может быть только карбонил молибдена. Так как он подчиняется правилу 18 электронов, то количество карбонильных групп = $(18 - 6) / 2 = 6$. То есть, формула вещества **В** – $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Бинарное соединение **Е**, получающееся в реакции карбонила молибдена с иодом, скорее всего, его иодид MoI_n . Проверим: массовая доля Mo в веществе **Е** составляет 20,13 %, откуда $96 / (96 + 127n) = 0,2013$. Решив уравнение, получаем $n = 3,0$. Следовательно, формула **Е** – MoI_3 .

Слоистый минерал молибденит, жирный на ощупь и оставляющий следы на бумаге, это дисульфид молибдена. Формула **Г** – MoS_2 .

Вещество **З**, образующееся при взаимодействии кислотного оксида MoO_3 со щелочью, это молибдат натрия. Формула **З** – Na_2MoO_4 .

Уравнения реакций:



5. На схеме изображено стилизованное число 51. Всероссийская олимпиада школьников по химии в 2014 г отметила полувековой юбилей (с учетом Всесоюзных олимпиад), а наша олимпиада 2015 г имеет 51-й порядковый номер.

Система оценивания:

1) Уравнения реакций по 1 баллу, металл молибден 2 балла	4 балла
2) Полностью верное соответствие 2 балла, одно совпадение 1 балл	2 балла
3) Уравнения реакций по 1 баллу, металл цинк 2 балла	5 баллов
4) Формулы соединений В–З по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу	13 баллов
5) 51-я всероссийская олимпиада школьников по химии 1 балл	1 балл
Итого	25 баллов

Решение задачи 3 (В. В. Апяри)

Приведен один из возможных вариантов решения задачи.

1) Как следует из пунктов 2 и 3 эксперимента Колбочкина в присутствии как «реактива 1», так и «реактива 2» происходит частичное растворение обрабатываемых ими осадков, а «реактив 3» наоборот вызывает выпадение осадка из прозрачного фильтрата. Это возможно только в том случае, если «реактив 1» и «реактив 2» – кислоты, а «реактив 3», соответственно, раствор карбоната натрия.

Если бы «реактив 1» представлял собой серную кислоту, то полученный остаток содержал бы смесь сульфатов и последующая обработка (стадия 3) соляной кислотой не привела бы к изменению его состава и, соответственно, массы остатка. В действительности же масса остатка 3 оказалась больше. Поэтому делаем вывод, что «реактив 1» представляет собой соляную кислоту, а «реактив 2» – серную.

2) Прокаливание в атмосфере HCl необходимо было вследствие гидролитической нестабильности хлорида магния, который гидролизуеться по катиону:

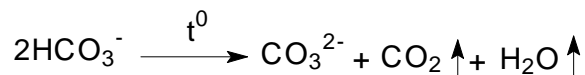


Присутствие в газовой фазе избытка HCl препятствует протеканию этой

реакции.

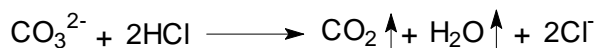
3) Обозначим количества ионов, содержащихся в объеме 1 л, x, y, z, t, p, q для HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно.

1. При прокаливании на первой стадии анализа гидрокарбонаты разлагаются в соответствии с уравнением:



При этом из x моль гидрокарбонат-ионов в твердом остатке остается $x/2$ моль карбонат-ионов.

2. При обработке HCl и последующем упаривании все карбонаты переходят в хлориды:



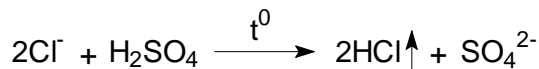
Таким образом, $x/2$ моль карбонат-ионов дают x моль хлорид-ионов. Тогда

$$m_2 - m_1 = M(\text{Cl}^-)x - M(\text{CO}_3^{2-})\frac{x}{2} = 35,5x - 60\frac{x}{2} = 5,5x,$$

откуда массовая концентрация гидрокарбонат-ионов может быть выражена как:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{m}{V} = \frac{M(\text{HCO}_3^-)x}{V} = \frac{61(m_2 - m_1)}{5,5V} = 2,0 \text{ г/л}$$

3. Когда к полученному таким образом остатку Колбочкин прибавил концентрированную серную кислоту, упарил раствор и снова прокалил сухие соли, хлориды перешли в сульфаты:



Масса сульфатов m_3 известна. Если учесть, что после предыдущей обработки соляной кислотой общее количество хлоридов было $(y + x)$ моль и что каждые 2 моль хлорида переходят в 1 моль сульфата, то:

$$\begin{aligned} m_3 - m_2 &= M(\text{SO}_4^{2-})\frac{x+y}{2} - M(\text{Cl}^-)(x+y) = 96\frac{x+y}{2} - 35,5(x+y) = 12,5(x+y) \Rightarrow \\ \Rightarrow y &= \frac{m_3 - m_2}{12,5} - x = \frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \Rightarrow c(\text{Cl}^-) = \frac{35,5}{V} \left(\frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \right) = 0,5 \text{ г/л} \end{aligned}$$

4. При добавлении к остатку воды в раствор перейдут все сульфаты, кроме

сульфата кальция. Таким образом:

$$m_4 = m(\text{CaSO}_4) = M(\text{CaSO}_4)p = 136p \Rightarrow c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{40p}{V} = \frac{40m_4}{136V} = 0,4 \text{ г/л}$$

5. Когда к прозрачному фильтрату Колбочкин прибавил избыток раствора Na_2CO_3 , в осадок выпали основные карбонаты магния, которые при последующем прокаливании разложились до оксида магния. Поэтому

$$m_5 = m(\text{MgO}) = M(\text{MgO})q = 40q \Rightarrow c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{24q}{V} = \frac{24m_5}{40V} = 0,1 \text{ г/л}$$

Массу сульфата натрия в смеси сульфатов, полученной на стадии № 3, можно найти по разности:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m_3 - m(\text{CaSO}_4) - m(\text{MgSO}_4) = m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5$$

$$\text{С другой стороны } m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M(\text{Na}_2\text{SO}_4)\frac{t}{2} = 142\frac{t}{2}$$

Откуда

$$t = \frac{2}{142}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) \Rightarrow c(\text{Na}^+) = \frac{23t}{V} = \frac{23}{71V}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) = 0,9 \text{ г/л}$$

Количество сульфат-ионов в минеральной воде можно найти, используя уравнение электронейтральности (зарядовый баланс):

$$x + y + 2z = t + 2p + 2q :$$

$$z = \frac{1}{2}(t + 2p + 2q - x - y) \Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{2V}(t + 2p + 2q - x - y) = 1,0 \text{ г/л}$$

Общая минерализация воды составляет:

$$c = 2,0 + 0,5 + 0,4 + 0,1 + 0,9 + 1,0 = 4,9 \text{ г/л}$$

(Это значение можно было бы найти и по-другому. Для этого нужно к массе смеси m_1 прибавить массу потерянных при разложении гидрокарбонатов углекислого газа и воды:

$$c = \frac{m_1 + M(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot \frac{x}{2}}{V} = 4,9 \text{ г/л}$$

4) Общие основные требования к осаждаемой форме:

- Осадок должен быть практически нерастворимым.

•Осадок должен быть чистым, то есть не должен содержать посторонние примеси.

Общие требования к гравиметрической форме:

•Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

•Она должна быть достаточно устойчива, чтобы ее можно было взвесить.

5)

$$F(Cl^- / AgCl) = \frac{m(Cl^-)}{m(AgCl)} = \frac{M(Cl^-)}{M(AgCl)} \cdot \frac{n(Cl^-)}{n(AgCl)} = \frac{35,5}{107,9+35,5} \cdot \frac{1}{1} = 0,248$$

$$F(Fe / Fe_2O_3) = \frac{m(Fe)}{m(Fe_2O_3)} = \frac{M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot \frac{n(Fe)}{n(Fe_2O_3)} = \frac{55,8}{55,8 \cdot 2 + 16 \cdot 3} \cdot \frac{2}{1} = 0,699$$

$$F(X / X_2O_n) = \frac{m(X)}{m(X_2O_n)} = \frac{M(X)}{M(X_2O_n)} \cdot \frac{n(X)}{n(X_2O_n)} = \frac{m}{2m+16n} \cdot \frac{2}{1} = \frac{m}{m+8n}$$

Система оценивания:

1. Обоснованное установление каждого реактива – по 1 баллу **3 балла**
2. Объяснение необходимости прокаливания в атмосфере HCl – 1 балл
соответствующее уравнение реакции – 1 балл **2 балла**
3. Определение содержания каждого из 6-ти ионов – по 2 балла, **14 баллов**
Определение общей минерализации – 2 балла
4. Основные требования к осаждаемой форме – 1 балл, **2 балла**
Основные требования к гравиметрической форме – 1 балл
5. Расчет гравиметрического фактора при определении хлорид-ионов **4 балла**
и железа – по 1 баллу,
вывод формулы – 2 балла,

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (А. М. Зима)

1. Определим состав вещества **А**. Поскольку вещества **А**, **Б** и **Д** содержат общий неметалл **З**, а при растворении **Б** в соляной кислоте выделяется газ в запахе тухлых яиц, можно предположить, что **А**, **Б** и **Д** являются сульфидами ($\text{З} = \text{S}$). Проверим нашу догадку. Пусть вещество **А** имеет состав $\text{MS}_{x/2}$. Количество вещества металла в 200 мг соединения **А** составляет $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,2 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$. С другой стороны, в осадке $n(\text{M}^{x+}) = 0,1563 \cdot 0,4292 / M_r(\text{M})$, причем там у нас оказалась половина металла. Приравняем выражения $n(\text{MS}_{x/2}) = 2 \cdot n(\text{M}^{x+})$ и получаем, что $M_r(\text{M}) = 32,63 \cdot x$. Единственное разумное решение получаем при $x = 2$: $M_r(\text{M}) = 65,26$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Zn}$ и **А** = ZnS .

Для вещества **Д** аналогично получаем $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,4 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$, $n(\text{M}^{x+}) = 0,5069 \cdot 0,6832 / M_r(\text{M})$. $n(\text{MS}_{x/2}) = n(\text{M}^{x+})$, откуда $M_r(\text{M}) = 103,2 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(\text{M}) = 206,4$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Pb}$ и **Д** = PbS .

Для вещества **Б** получаем, что $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,3 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$. Добавление к раствору гидроксида натрия и последующее прокалывание приводит к получению оксида $\text{MO}_{x/2}$. Тогда $n(\text{MO}_{x/2}) = 0,2666 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 8)$. Приравняем выражения ($n(\text{MS}_{x/2}) = n(\text{MO}_{x/2})$) и получаем, что $M_r(\text{M}) = 55,86 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(\text{M}) = 111,7$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Cd}$ и **Б** = CdS .

Определим элемент **И**.

По условию задачи $M_r(\text{И}) = M_r(\text{З}) / 2,46 = 32 / 2,46 = 13$ г/моль или $M_r(\text{И}) = M_r(\text{З}) \cdot 2,46 = 32 \cdot 2,46 = 78,7$ г/моль, что соответствует селену (**И** = Se).

Тогда для вещества **В** ($\text{MSe}_{x/2}$) получаем $M_r(\text{M}) = 45,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 54,7) = 32,6 \cdot x$, что при $x = 2$ соответствует Zn , **В** = ZnSe .

Для **Г** – $M_r(\text{M}) = 58,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 41,7) = 55,0 \cdot x$, **Г** = CdSe .

Для **Е** – $M_r(\text{M}) = 72,4 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 27,6) = 103 \cdot x$, **Е** = PbSe .

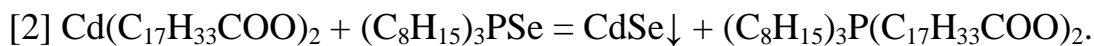
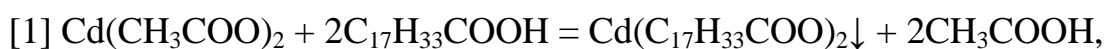
Таким образом, описанные в задаче вещества представляют собой сульфиды ($\text{З} = \text{S}$) и селениды (**И** = Se): **А** и **В** – цинка, **Б** и **Г** – кадмия (**Ж** = Cd), а **Д** и **Е** – свинца.

2. Установим формулу олеиновой кислоты ($\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{COOH}$).

$\omega(C) = 12 \cdot (x + 1) / (12x + 2x - 1 + 45) = 0,766$, откуда $1,276x = 21,704$, $x = 17$.

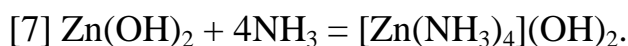
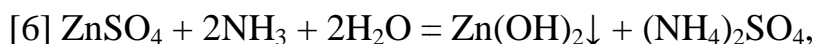
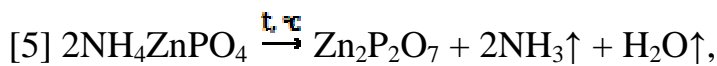
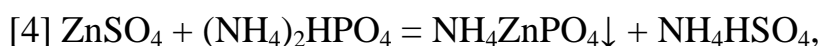
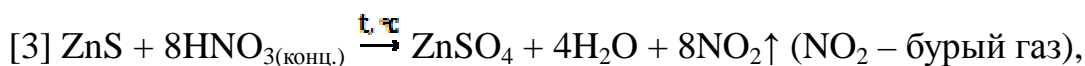
Следовательно, олеиновая кислота имеет формулу $C_{17}H_{33}COOH$.

Уравнения реакций:

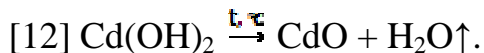
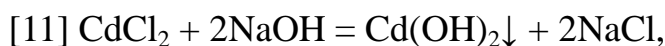
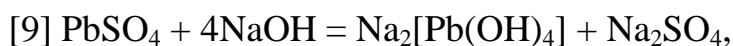
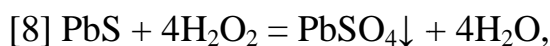


Найдем состав осадка, полученного взаимодействием раствора соли цинка и гидроортофосфата аммония. Молярная масса в расчете на x атомов кислорода составляет $M = 16 \cdot x / 0,3587 = 44,61 \cdot x$ г/моль. При $x = 4$ получаем 178,4 г/моль, что соответствует формуле NH_4ZnPO_4 .

Тогда для весовой формы получаем $M = 65,39 \cdot x / 0,4292 = 152,4 \cdot x$ г/моль, при количестве атомов цинка $x = 2$ осадок будет иметь состав $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = 304,7$ г/моль).



Молярная масса осадка, полученного действием перекиси водорода на сульфид свинца (в расчете на один атом Pb) равна $M = 207,2 \cdot x / 0,6832 = 303,3 \cdot x$ г/моль, что при $x = 1$ соответствует PbSO_4 .



3. Количество молекул Γ (N) в квантовой точке сферической формы равно

$$N = nN_A = mN_A/M_r = V\rho N_A/M_r = \pi d^3 \rho N_A / (6M_r).$$

Тогда $N = 3,14 \cdot (3,1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 5,82 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / (6 \cdot 191) = 285,6 \approx 286$.

4. Объем сферической частицы составляет $V = \pi d^3 / 6$, расчёт для большего

диаметра приводит к $V_{\text{внеш}} = 3,14 \cdot (4,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 4,77 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, а для меньшего диаметра к $V_{\text{внут}} = 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 2,24 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

В таком случае $V_{\text{внут}} = V_{\text{CdSe}}$, а $V_{\text{ZnS}} = V_{\text{внеш}} - V_{\text{внут}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

Масса $m_{\text{CdSe}} = \rho_{\text{CdSe}} \cdot V_{\text{CdSe}} = 2,24 \cdot 10^{-20} \cdot 5,82 = 1,30 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса $m_{\text{ZnS}} = \rho_{\text{ZnS}} \cdot V_{\text{ZnS}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \cdot 4,09 = 1,04 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса кадмия в наночастице составляет

$m_{\text{Cd}} = M_{\text{r}}(\text{Cd}) \cdot m_{\text{CdSe}} / M_{\text{r}}(\text{CdSe}) = 112,4 \cdot 1,30 \cdot 10^{-19} / 191,4 = 7,63 \cdot 10^{-20} \text{ г}$.

Тогда массовая доля кадмия равна

$\omega = m_{\text{Cd}} / (m_{\text{ZnS}} + m_{\text{CdSe}}) = 100 \cdot 7,63 \cdot 10^{-20} / (1,04 \cdot 10^{-19} + 1,30 \cdot 10^{-19}) = 32,7 \%$.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1) 2 неметалла З и И , 6 формул веществ А – Е по 1 баллу | 8 баллов |
| 2) 12 уравнений реакций по 1 баллу | 12 баллов |
| 3) Расчет количества молекул 2 балла | 2 балла |
| 4) Расчет массовой доли кадмия 3 балла | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (Чубаров А.С., Емельянов В.А.)

1. Биогенный рассеянный элемент **Х**, содержащийся в водорослях и входящий в состав тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой, это иод.

Поскольку $5 \cdot 10^3$ мг иода содержится в 10^6 г морской капусты, то 0,2 мг его будет содержаться в $0,2 \cdot 10^6 / (5 \cdot 10^3) = 40$ г. Таким образом, потребность человека в иоде может удовлетворить ежедневное употребление 40 г морской капусты.

2. Для того, чтобы обеспечить попадание иода на «каждый обеденный стол», его соединения добавляют в поваренную соль, которую используют в процессе приготовления практически каждого блюда.

Простое вещество I_2 легко испаряется, а, кроме того, является достаточно

сильным окислителем, что может привести к ожогу слизистой оболочки. Поэтому для иодирования соли используют ионные соединения иода: обычно иодид или иодат калия (KI и KIO_3), реже – такие же соли натрия.

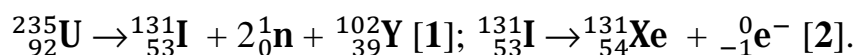
При контакте с воздухом иодид калия постепенно окисляется до молекулярного иода:



Процесс значительно ускоряется при освещении, увеличении влажности или термообработке, что приводит к потере иода и появлению у еды специфического вкуса и запаха. Такая соль не пригодна для длительного хранения. Иодат калия значительно более устойчив на открытом воздухе, и по этой причине его добавка к поваренной соли предпочтительнее, чем добавка иодида калия.

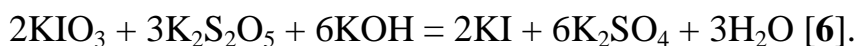
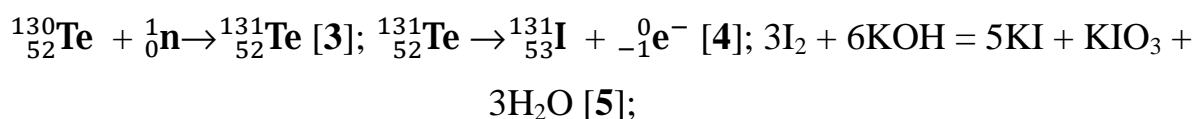
3. Поскольку природное содержание изотопа ^{131}I близко к 100 %, значение его массового числа N должно быть близко к атомной массе в а.е.м., приведенной в ПС, т.е. 126,9. Следовательно, $N = 127$.

Уравнения ядерных реакций [1] и [2]:



4. В отличие от β^- -излучения, γ -излучение свободно проникает сквозь ткани человеческого тела, и может быть легко зарегистрировано с помощью специальных детекторов. Данный вид излучения используется для обнаружения тех мест, где произошло накопление радиоактивного йода. По очагам «свечения» после терапии радиоактивным йодом можно сделать вывод о локализации дополнительных очагов опухоли (метастазов) в организме больного.

5. Уравнения реакций [3-6]:



Доза препарата составляет ~ 100 мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп ^{131}I . Время полувыведения препарата из организма составляет ~ 120

сут. Период полураспада самого изотопа ^{N+4}X около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения $t_{0,5} = \ln 2/k$, где k – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению $C = C^0 \times e^{-kt}$.

6. Общая скорость реакции будет складываться из скорости распада иода и его выведения из организма $W = W_1 + W_2 = k_1 C + k_2 C = (k_1 + k_2)C$, тогда

$t_{0,5} = \ln 2 / (k_1 + k_2) = \ln 2 / (\ln 2 / T_1 + \ln 2 / T_2) = T_1 T_2 / (T_1 + T_2) = 120 \times 8 / (120 + 8) = 7,5$ суток.

7. Необходимо определить время, после которого в организме останется 10 мг йода.

$$C = C^0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}, \ln(C^0/C) = (k_1 + k_2)t \text{ или } t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2)$$

$$1 / (k_1 + k_2) = 7,5 / \ln 2 = 10,8 \text{ сут.}$$

Через 10 часов после введения 50 мг в организме останется:

$$\ln(50/m) = 10 / (24 \times 10,8) = 0,039; 50/m = 1,04; m = 48 \text{ мг.}$$

Новая начальная концентрация станет 98 мг.

$t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2) = \ln(98/10) \times 10,8 = 2,28 \times 10,8 = 24,6$ суток после приема 2-й таблетки.

Система оценивания:

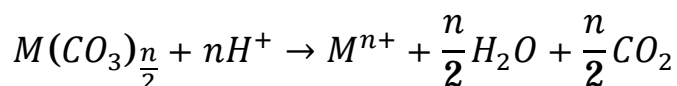
- | | |
|--|-----------------|
| 1) Элемент йод 2 б, расчет массы морской капусты 1 б | 3 балла |
| 2) Поваренная соль 1 б, 2 формулы по 0,5 б и
2 названия по 0,5 б, уравнение реакции 1 б,
улетучивание иода из иодида 1 б | 5 баллов |
| 3) Значение N 1 б, 2 уравнения реакций по 1 б | 3 балла |
| 4) Локализация очагов опухоли (мест накопления йода) 1 б,
большая глубина проникновения γ -излучения 1 б | 2 балла |
| 5) 4 уравнения реакций по 1,5 б | 6 баллов |
| 6) Расчет времени полувыведения препарата 3 б | 3 балла |
| 7) Расчет времени до безопасного уровня 3 б
(без учета первых 10 часов, т.е. ответ 24,9 суток 2 б) | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6 (Беззубов С.И.)

1. Расчет молекулярной массы газа **B**. $M_r(\mathbf{B}) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1,964 \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$ – это диоксид углерода. Соль **A** – средний, основной или кислый карбонат металла **M**. Рассчитаем количество вещества CO_2 : $\nu(\text{CO}_2) = 0,112 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,005 \text{ (моль)}$.

Расчет молярной массы металла. Для среднего карбоната уравнение реакции с кислотой имеет следующий вид, где n – валентность металла:



Пусть молярная масса металла x г/моль, тогда соотношение для количеств вещества карбоната этого металла и CO_2 :

$$\nu\left(M(\text{CO}_3)_{\frac{n}{2}}\right) = \frac{m(\mathbf{A})}{M\left(M(\text{CO}_3)_{\frac{n}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + \frac{n}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n}{2}} = \frac{\nu(\text{CO}_2)}{\frac{n}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n$$

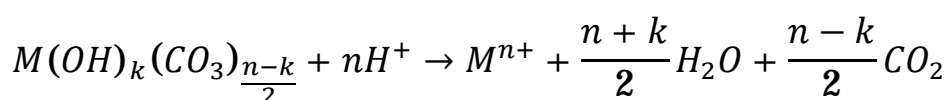
$$n = 1, \text{ тогда } x = 29,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 2, \text{ тогда } x = 59 \text{ г/моль (кобальт или никель),}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 88,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 118 \text{ г/моль.}$$

Для основного карбоната металла **M** уравнение реакции с кислотой:



$$\nu\left(M(\text{OH})_k(\text{CO}_3)_{\frac{n-k}{2}}\right) = \frac{m(\mathbf{A})}{M\left(M(\text{OH})_k(\text{CO}_3)_{\frac{n-k}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + 17k + \frac{n-k}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n-k}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n - 46,5k$$

При $k = 1$:

$$n = 2, \text{ тогда } x = 12,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 42 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 71,5 \text{ г/моль.}$$

При $k = 2$:

$$n = 4, \text{ тогда } x = 25 \text{ г/моль.}$$

Для кислого карбоната металла **M** уравнение реакции с кислотой:

$$M(\text{HCO}_3)_n + n\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2$$

$$\nu(M(\text{HCO}_3)_n) = \frac{m(\text{A})}{M(M(\text{HCO}_3)_n)} = \frac{0,595}{x + 61n} = \frac{0,005}{n}$$

$$\text{Откуда } x = 58n$$

$$n = 1, \text{ тогда } x = 58 \text{ г/моль,}$$

$$n = 2, \text{ тогда } x = 116 \text{ г/моль,}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 174 \text{ г/моль,}$$

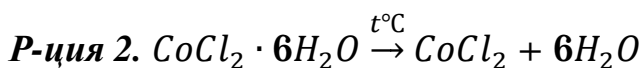
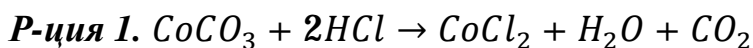
$$n = 4, \text{ тогда } x = 232 \text{ г/моль – торий.}$$

При растворении карбоната или гидрокарбоната металла в соляной кислоте образуется хлорид. Раствор хлорида никеля имеет зеленую окраску, а тория – бесцветный, в то время как водный раствор хлорида кобальта имеет розовую окраску.

$$Mr(\text{C}) = 58,93/0,2477 = 237,93 \text{ г/моль} \quad , \quad Mr(\text{D}) = 58,93/0,4539 = 129,84 \text{ г/моль} .$$

Полученные значения соответствуют гексагидрату хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вещество **C**) и безводному хлориду кобальта CoCl_2 (вещество **D**). Описанные превращения розового **C** в голубое **D** соответствует дегидратации $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образование безводного CoCl_2 .

Таким образом, неизвестный металл **M** – это кобальт, а соль **A** – это средний карбонат кобальта(II) CoCO_3 . Уравнения реакций 1 и 2 имеет следующий вид:



2. Расчет соотношения атомов в кислоте **Y**. Пусть масса кислоты 100 г, тогда массы атомов будут равны их массовым долям в процентах. Количества C, H, N и O будут, соответственно: 3,42; 5,48; 0,685 и 2,74 моль. Разделим каждое из этих четырех чисел на наименьшее число (0,685 моль). Получим соотношение между количествами атомов в молекуле **Y**: $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_1\text{O}_4)_m$.

Элемент	масса	Кол-во в-ва	Кол-во атомов
С	41,09	3,42	5
Н	5,48	5,48	8
Н	9,59	0,685	1
О	43,84	2,74	4

Четырехосновная кислота должна содержать не менее 8 атомов кислорода на формульную единицу, что достигается при $m = 2$. $Mr(\mathbf{Y}) = 292,26$ г/моль, это удовлетворяет условию задачи ($Mr(\mathbf{Y}) < 300$). Рассчитаем количество вещества \mathbf{Y} : $\nu(\mathbf{Y}) = 1,46$ г / $292,26$ г/моль = $0,005$ (моль), т.е. карбонат кобальта и кислота

\mathbf{Y} реагируют 1:1. Согласно условию молекула $\mathbf{Y} - C_6H_{12}N_2(COOH)_4$ содержит 3 типа атомов водорода и не содержит связи N-N, этим условиям отвечает этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (рис. 1), образующая со многими металлами прочные хелатные комплексы состава 1:1. Ее динатриевая соль \mathbf{G} :

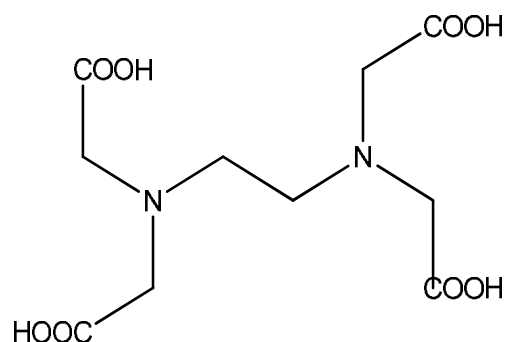
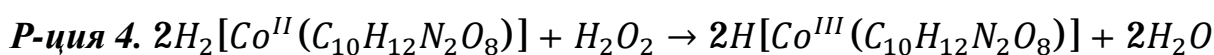
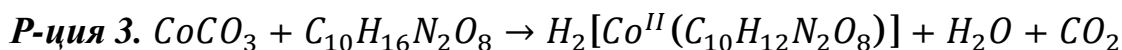


Рис. 1. Этилендиаминтетрауксусная кислота (\mathbf{Y}).

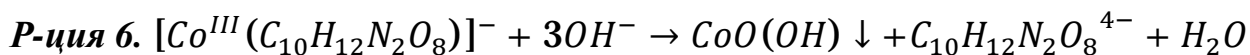
$Na_2C_6H_{12}N_2(COO)_2(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (Трилон Б) – широко используется в аналитической химии при комплексонометрическом титровании различных металлов, в частности, при определении жесткости воды (титрование ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

При реакции $CoCO_3$ с ЭДТА образуется красно-фиолетовый этилендиаминтетраацетат кобальта(II), который затем окисляют избытком 30%-ного раствора H_2O_2 с последующим подщелачиванием эквимольным количеством KOH ($\nu(KOH) = 2,8$ г·0,1/ 56 г/моль = $0,005$ моль) с образованием темно-фиолетового комплекса кобальта(III).

Расчет молярных масс \mathbf{Z}_1 и \mathbf{Z}_2 . Поскольку комплексы по составу $Co:ЭДТА$ 1:1, то $Mr(\mathbf{Z}_1) = \frac{58,93}{0,14575} = 404,32$ Г/МОЛЬ, $Mr(\mathbf{Z}_2) = \frac{58,93}{0,1609} = 366,25$ Г/МОЛЬ .



При кипячении с концентрированной щелочью комплекс Z_1 разлагается с выделением коричневого гидроксида кобальта(III) (вещество E). Состав E соответствует заявленной массовой доле $\omega(\text{Co}) = \frac{58,93}{58,93 + 2 \cdot 15,999 + 1,008} = 0,6410$.

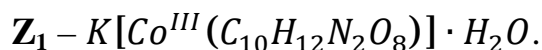


Найдем молярную массу F .

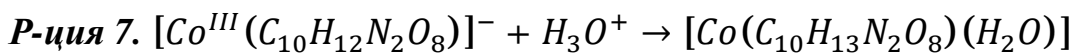
$$Mr(F) = 404,32 - 58,93 - 288,26 - 39,1 = 18,03 \text{ г/моль.}$$

Низкомолекулярное вещество F – это вода, значит, соединение Z_1 – кристаллогидрат, выделяющий воду при 105°C . По потере массы при нагревании подтверждаем массовую долю воды:

$$Mr(Z_1) = 404,32 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03}{404,32} \cdot 100\% = 4,46\%$$



При подкислении Z_1 атом кислорода одной из координированных карбоксильных групп протонируется, поэтому соответствующий цикл размыкается, и шестую позицию в координационной сфере иона кобальта занимает молекула воды – образуется нейтральный комплекс Z_2 (рис. 2).



Z_2 не содержит кристаллизационной воды, так как потеря массы при нагревании соответствует отщеплению координированной молекулы воды:

$$Mr(Z_2) = 366,25 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03 \text{ г/моль}}{366,25 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 4,92\%.$$

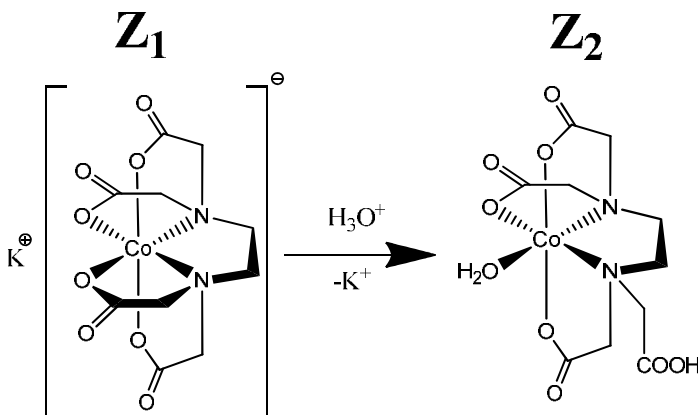
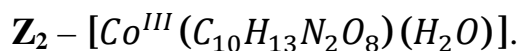


Рис. 2. Структурные формулы Z_1 (кристаллизационная молекула воды не показана) и Z_2 .

3. Соль Z_1 образована крупным анионом и относительно малым по размеру катионом, что обеспечивает высокую растворимость в воде. Нейтральный комплекс Z_2 лишь частично диссоциирует в водном растворе и поэтому взаимодействует с полярным растворителем (водой) слабее, чем Z_1 . Отсюда растворимость Z_1 больше, чем Z_2 .

4. Для подкисления раствора комплекса Z_1 с целью получения Z_2 можно использовать сильные минеральные кислоты с некоординирующими анионами: H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 . Применение для этой цели соляной кислоты может привести к образованию комплекса, где координационную сферу кобальта насыщает не молекула воды, а способный к координации анион Cl^- (рис. 3).

5. Кристаллизационная молекула воды комплекса Z_1 удерживается в кристаллической структуре за счет водородных связей, а потому легко удаляется при нагревании чуть выше $100^\circ C$. В кристалле Z_2 молекула воды кроме того, что участвует в образовании водородных связей, также координирована к центральному атому кобальта, что создает дополнительные трудности при ее удалении. Поэтому температура обезвоживания комплекса Z_2 на 40 градусов выше, чем таковая для Z_1 .

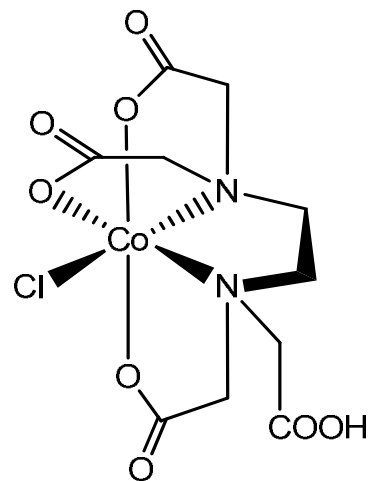


Рис. 3. Структурная формула возможного побочного продукта (кроме Z_2) при подкислении Z_1 соляной кислотой.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. уравнения <i>реакций 1 и 2</i> по 1 баллу | 9 баллов |
| обоснованный на основании расчетов выбор металла M – 3 балла | |
| подтвержденный на основании расчетов состав A – D по 1 баллу | |
| 2. уравнения <i>реакций 3 – 7</i> по 1 баллу | 13 баллов |
| подтвержденный на основании расчетов состав Z₁, Z₂, Y, E и F по 1 баллу | |
| структурные формулы Z₁ и Z₂ по 1 баллу | |
| формула G – 0,5 балла | |
| указание применения G в аналитической химии – 0,5 балла | |
| 3. объяснение различий в растворимости Z₁ и Z₂ в воде | 1 балл |
| 4. выбора кислот для получения Z₂ – 0,5 балла | 1 балл |
| структурная формула возможного побочного продукта – 0,5 балла | |
| 5. объяснение различий в температуре дегидратации Z₁ и Z₂ | 1 балл |
| ИТОГО : 25 баллов | |