**Задание 1. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)**

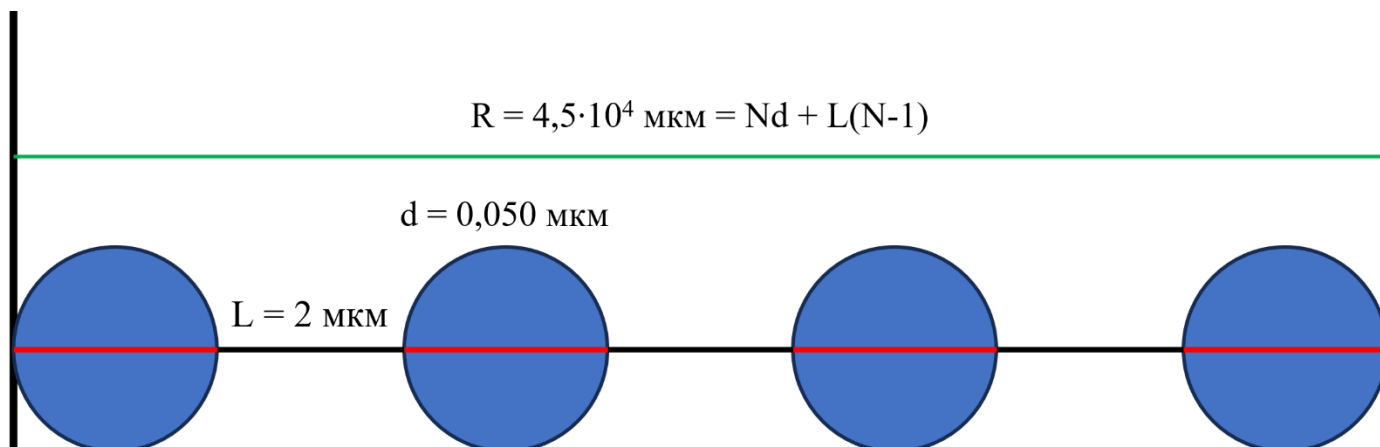
1. Тройка красного, зелёного и синего диодов называется «**пиксель**». Яркость каждого диода независима от другого, следовательно количество возможных цветов $N_{total} = N_{красн} \cdot N_{зелен} \cdot N_{син} = 256^3 = 2^{24} = 16777216$.

2. Судя по протеканию реакции азота с металлом, скорее всего **X** представляет собой нитрид неизвестного металла. С помощью рисунка фрагмента структуры **X** можно установить стехиометрию нитрида. Все малые атомы связаны только с большими, а все большие только с малыми и при этом КЧ у обоих атомов равно 4, поэтому отношение атомов равно 1:1. Также можно подсчитать число атомов в 1 элементарной ячейке. Четыре малых атома в верхней и нижней тупоугольной грани принадлежат элементарной ячейке на 1/6 своего объёма, в верхней и нижней остроугольной грани 6 малых атома принадлежат на 1/12 своего объёма и 1 малый атом полностью принадлежит элементарной ячейке. Тогда их число равно $4 \cdot 1/6 + 4 \cdot 1/12 + 1 = 2$ шт. Большие атомы лежащие на рёбрах с тупым углом принадлежит элементарной ячейке на 1/3 объёма, атомы лежащие на рёбрах с острым углом принадлежат элементарной ячейке на 1/6 своего объёма, тогда с учётом одного внутреннего большого атома их число равно $2 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/6 + 1 = 2$ шт. В итоге соотношение атомов в **X** равно $2:2 = 1:1$. Теперь воспользуемся массовым содержанием углерода в **Q**: $M(Q) = 12x/0,3130 = 38,33x$, где x – число атомов углерода в **Q**. При $x = 3$ получаем $M(Q) = 115$ г/моль, что за вычетом трех молярных масс CH_3 -групп дает 70 г/моль, что соответствует **M – Ga, Q – Ga(CH₃)₃, X – GaN**.

Уравнения реакций [1–4]: [1] $2Ga + 2NH_3 \xrightarrow{950^\circ C} 2GaN + 3H_2$; [2] $2Ga + N_2 \xrightarrow{t^\circ} 2GaN$;
[3] $Ga(CH_3)_3 + NH_3 \xrightarrow{1000^\circ C} GaN + 3CH_4$; [4] $2Ga + 3Hg(CH_3)_2 \xrightarrow{100^\circ C} 2Ga(CH_3)_3 + 3Hg$.

3. Средняя молярная масса смеси триметилгаллия (ТМГ) и аммиака равна $0,793 \cdot 22,4 = 17,76$ г/моль, а общее число моль газа в минуту равно $23,36 \cdot 10^3 / 22,4 = 1043$ мкмоль. По правилу «рычага» можно найти мольные доли газов в смеси: $\chi(ТМГ) = \frac{17,76-17}{115-17} = 0,7755\%$, $\chi(NH_3) = \frac{115-17,76}{115-17} = 99,22\%$. Тогда $n_t(ТМГ) = 0,007755 \cdot 1043 = 8,1$ мкмоль/мин, $n_t(NH_3) = 0,9922 \cdot 1043 = 1035$ мкмоль/мин.

4. Площадь подложки равна $(4,50 \text{ см})^2 = (4,50 \text{ см} \cdot 10^4 \text{ мкм/см})^2 = 2,03 \cdot 10^9 \text{ мкм}^2$. Заметим, что площадь, занимаемая кристаллами намного меньше, чем площадь подложки. На кристаллы приходится 7,9 мкг; рассчитаем число кристаллов, выросших на одной стороне подложки $4,50 \text{ см}$ ($4,50 \cdot 10^4 \text{ мкм}$), в это расстояние их умещается $4,50 \cdot 10^4 = N \cdot 50 \cdot 10^{-3} + 2(N-1) \rightarrow N = 21952$ шт. Участник Олимпиады может сделать приближение $2 \text{ мкм} \gg 0,050 \text{ мкм}$, $N \gg 1$ и тогда $N = 4,50 \cdot 10^4 / 2 = 22500$ шт. Это решение засчитывается полным баллом. В итоге на всю площадь подложки приходится $21952^2 = 4,82 \cdot 10^8$ штук. Тогда масса одного кристалла равна $7,9 / 4,82 \cdot 10^8 = 1,64 \cdot 10^{-8} \text{ мкг} = 1,64 \cdot 10^{-14} \text{ г}$, а его объём равен $1,64 \cdot 10^{-14} / 6,15 = 2,67 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$. Наконец, если принять кристалл за цилиндр, растущий из лунки, то площадь его основания $S = \pi R^2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$. На деле же диаметр кристаллов оказывается в два раза больше, чем диаметр лунок. Тогда высота одного кристалла равна $V/S = 1,36 \text{ мкм}$. Ниже приведен поясняющий расчёт числа кристаллов на подложке рисунок. Масштаб не соблюден.

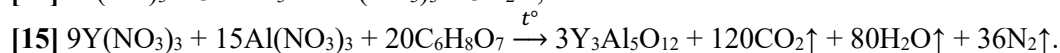
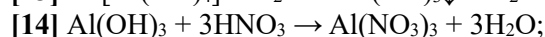
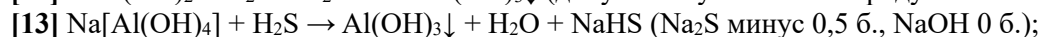
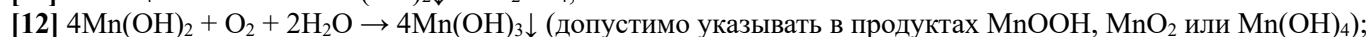
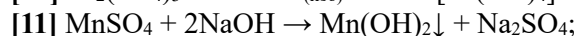
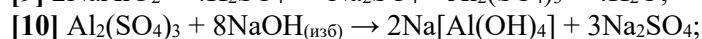
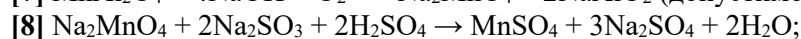
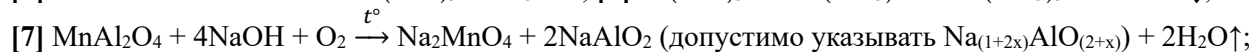
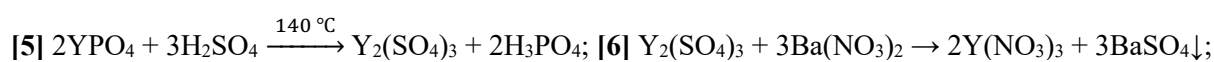


5. Рассчитаем молярную массу **E** при условии, что из его фосфата образуется сульфат состава $E_2(SO_4)_3$: $M(E_2(SO_4)_3) = 5,000 \cdot 233 \cdot 3 / 7,500 = 466$ г/моль, что за вычетом трех молярных масс иона SO_4^{2-} и делением на 2 дает $M(E) = 89$ г/моль, а значит, **E** – **иттрий Y**. Определим вещество **G**: $M(G) = 23x / 0,2788 = 82,5x \rightarrow x = 2$, $M(G) = 165$ г/моль. Зеленый цвет вещества **G** намекает на присутствие манганат-ионов в расплаве, что и подтверждается расчетом молярной массы, **G** – **Na₂MnO₄**. Значит **D** это не марганец, поскольку последний выпадает в осадок в составе гидроксида в реакции [11], а раствор содержит **D**. С помощью формулы вещества $Y_3D_5O_{12}$ можно установить степень окисления **D** = $(24 - 15) / 3 = +3$. Исходя из частой встречаемости **D** в минералах и того, что этот металл – один из трёх самых распространённых элементов (а это O, Si, Al), можно сделать вывод о том, что **D** – **алюминий Al**. Из условия задачи можно предположить, что **L** представляет собой оксидный минерал состава $L - Al_2O_3 \cdot MnO_x$ и причем $1 \cdot 4 = 3 + x \Rightarrow x = 1$, **L** = **MnAl₂O₄**.

Зашифрованные в схеме вещества и элементы:

Шифр	D	E	F	G	H	I
Формула	Al	Y	$Y_2(SO_4)_3$	Na_2MnO_4	$Al_2(SO_4)_3$	NaAlO ₂ или Na _(1+2x) AlO _(2+x)
Шифр	K	L	N	O	T	W
Формула	$Y(NO_3)_3$	$MnAl_2O_4$	$Na[Al(OH)_4]$	$Al(OH)_3$	$MnSO_4$	$Al(NO_3)_3$

Уравнения реакций [5–15]:



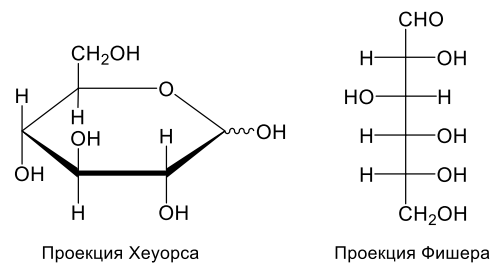
6. Искомая фраза – «Light of knowledge» (свет знаний).

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Пиксель, расчёт количества цветов – по 0,5 б. | 0,5+0,5 = 1 б. |
| 2. Вещества M , Q , X – по 1 б., уравнения реакций [1–4] – по 1 б. | 3·1+4·1 = 7 б. |
| 3. Расчёт скоростей $n_i(TMG)$ и $n_i(NH_3)$ – по 2 б. | 2·2 = 4 б. |
| 4. Площадь подложки – 1 б., кол-во кристаллов – 2 б., масса кристалла – 1 б., отношение V/S – 1 б. | 1+2+1+1 = 5 б. |
| 5. Символы элементов D , E , формулы веществ F – I , K , L , N , O , T , W и уравнения реакций [5–15] – по 1 б. | 12·1+11·1 = 23 б. |
| 6. Фраза со словами <i>Light</i> и <i>Knowledge</i> – 1 б. | 1 б. |
| Всего: | 41 балл |

Задание 2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Брожение используется в хлебопечении, виноделии, производстве кисломолочных продуктов и многих других областях пищевой промышленности. Жидкость, выделенная Бюхнером из дрожжей, представляет собой раствор ферментов. Уравнение сбраживания глюкозы: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$. Структурная формула глюкозы приведена справа.



2. Рассчитаем сначала количество вещества глюкозы и найдем теоретическое количество углекислого газа, а затем и выход реакции:

$n(C_6H_{12}O_6) = \frac{25,00 \cdot 0,93}{180} = 0,1292$ моль $\Rightarrow n_{\text{теор}}(CO_2) = 0,1292 \cdot 2 = 0,2584$ моль. $n_{\text{прак}}(CO_2) = n(BaCO_3) = \frac{41,98}{197} = 0,2131$ моль $\Rightarrow \eta = \frac{0,2131}{0,2584} = 82,5\%$. Найдем массу этанола и массу раствора для нахождения его массовой доли: $m(C_2H_5OH) = 0,2131 \cdot 46 = 9,803$ г, $m(CO_2) = 0,2131 \cdot 44 = 9,376$ г, $m(p - \text{ра}) = 25,00 + 150 - 9,376 = 165,6$ г $\Rightarrow \omega(C_2H_5OH) = \frac{9,803}{165,6} = 5,92\%$. Рассчитаем объём, который занимает 9,803 г чистого

этанола и отыщем его объёмную долю в растворе: $V(C_2H_5OH) = \frac{9,803}{0,789} = 12,42$ мл $\Rightarrow \varphi(C_2H_5OH) =$

$\frac{V_{C_2H_5OH}}{V_{C_2H_5OH} + V_{H_2O}} = \frac{12,42}{12,42 + 150} = 7,65\%$. Участник олимпиады может рассчитать объёмную долю этанола иначе:

$\varphi(C_2H_5OH) = \frac{12,42 \cdot 0,988}{165,6} = 7,41\%$, такой способ расчёта также принимается за правильный. Отметим, что на

самом деле последняя величина называется «объёмная концентрация» и выражает объём чистого вещества, который можно выделить из 100 мл раствора. По ГОСТ крепость спиртовых растворов выражают именно при помощи объёмной концентрации. Объёмная доля в свою очередь выражает объём чистого вещества V_1 , которое смешивали с объёмом V_2 других чистых веществ, причем $V_1 + V_2 = 100$ [V], для жидких растворов $V_1 + V_2 \neq V_{p-\text{ра}}$, поскольку разные молекулы в жидкости взаимодействуют друг с другом с различной энергией. Равенство $V_1 + V_2 = V_{p-\text{ра}}$ выполняется лишь для идеальных газов ($T \gg T_{\text{кр}}$, $P \ll P_{\text{кр}}$) и идеальных растворов, которых строго говоря не существует, но смеси многих веществ схожей химической природы (напр. метанол и изопропанол) могут быть очень близки к идеальным растворам и для них с хорошей точностью $V_1 + V_2 \approx V_{p-\text{ра}}$.

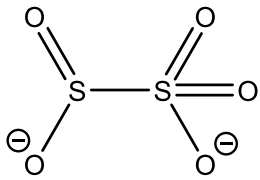
Более концентрированный раствор этанола можно получить при помощи перегонки (дистилляции) забродившей фракции. Бытовое название более концентрированного раствора этанола – самогон.

3. Эта деталь называется ректификационной колонной. С её помощью можно значительно повысить эффективность процесса дистилляции, за счёт непрерывного теплообмена между жидкой и паровой фазами внутри колонны. Собственное название получаемого продукта – спирт-ректификат. Однако, при помощи одной лишь дистилляции с ректификационной колонной при атмосферном давлении можно получить только азеотропный раствор (мольный состав раствора равен мольному составу паров) составом 95,57% спирта по массе. Практически безводный этанол можно получить при использовании химических осушителей, таких как безводный сульфат меди(II) или при помощи других химических реакций с водой, например путём добавления небольшого количества сложного эфира к спирту, а затем натрия, то можно добиться удаления воды, так как она будет затрачиваться на реакцию гидролиза сложного эфира. Наконец, можно использовать перегонку с ректификационной колонной при пониженном давлении, например ниже 70 мм. рт. ст. этанол не образует азеотропной смеси с водой. Безводный спирт называется абсолютным.

4. При нагревании виноградного сока с соляной кислотой происходит гидролиз олигосахаридов, в частности сахарозы: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (α -глюкоза) + $C_6H_{12}O_6$ (β -фруктоза). Сначала глюкозу окисляют иодом в щелочной среде: $R-CHO$ (или $C_6H_{12}O_6$) + I_2 + $3NaOH \rightarrow R-COONa$ (или $C_6H_{11}O_7Na$) + $2NaI$ + $2H_2O$. Одновременно с этим избыток иода диспропорционирует в щелочной среде: $6NaOH + 3I_2 \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$. При добавлении серной кислоты происходит обратный предыдущему процесс – сопропорционирование в кислой среде: $5NaI + NaIO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$. Наконец, иод, который не был восстановлен глюкозой, количественно вступает в реакцию с тиосульфатом натрия: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$. Рассчитаем количество вещества иода, ушедшего на окисление глюкозы: $n(I_2) = 25,00 \cdot 0,08250 - \frac{24,84 \cdot 0,1000}{2} = 0,8205$ ммоль. Тогда $C_m(C_6H_{12}O_6) = \frac{0,8205 \cdot 180}{1000} \cdot 100 = 14,77$ г/100 мл.

5. Ферменты – белковые молекулы, молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. От промышленных катализаторов они отличаются высокой специфичностью (подходят как правило только для одного субстрата) и эффективностью (быстрая конверсия), а также способностью работы только в очень ограниченном диапазоне внешних условий (температур, давлений и кислотности среды). При водно-термической обработке смеси крахмал подвергается ферментативному гидролизу с образованием олиго- и моносахаридов.

6. Оборудование может быть загрязнено различными микроорганизмами из окружающей среды, которые могут



пиросульфит-анион

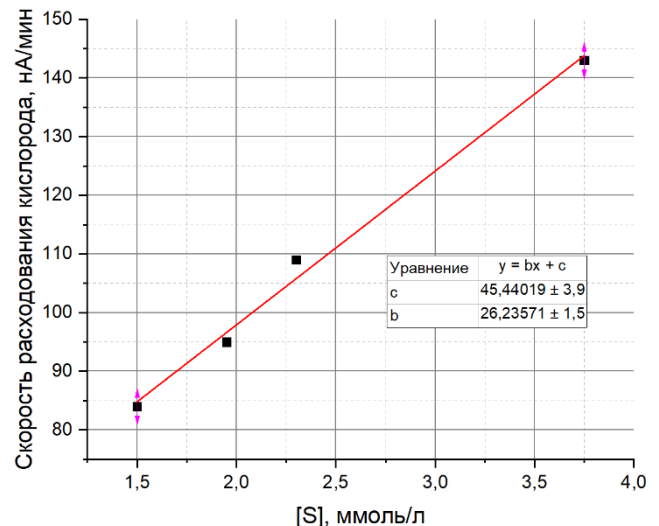
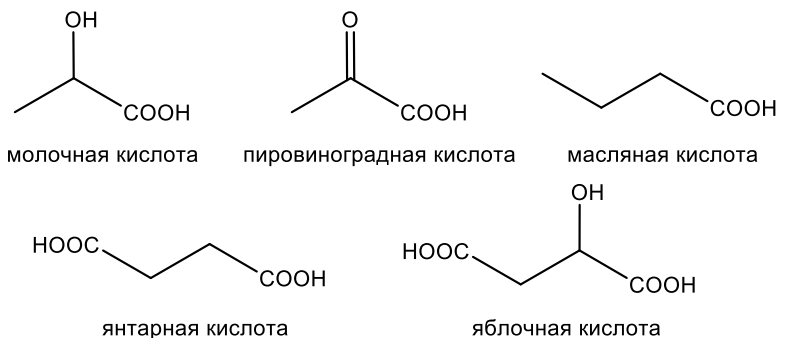
CaOCl₂) + 2H₂O. Ещё нужно синтезировать углекислый газ и гидроксид кальция из известняка, это можно осуществить его прокаливанием при высоких температурах: CaCO₃ $\xrightarrow{t^\circ}$ CaO + CO₂. Гидроксид кальция образуется при взаимодействии негашеной извести с водой: CaO + H₂O → Ca(OH)₂. Получить кальцинированную соду можно двумя способами, взаимодействием NaOH_{тв.} и CO₂ с последующим нагреванием смеси для удаления воды: 2NaOH + CO₂ = Na₂CO₃·xH₂O + (2-x)H₂O, Na₂CO₃·xH₂O $\xrightarrow{t^\circ}$ Na₂CO₃ + xH₂O. Второй способ заключается в пропускании избытка углекислого газа через водный раствор NaOH, так как недостаток CO₂ контролировать значительно труднее, нежели его избыток: NaOH + CO₂ → NaHCO₃. Затем осуществляют «кальцинирование», то есть прокалывание полученной пищевой соды: 2NaHCO₃ $\xrightarrow{t^\circ}$ Na₂CO₃ + H₂O + CO₂. Данный способ является значительно более рациональным, чем первый, однако первый всё равно оценивается полным баллом. Определим формулу консерванта при помощи информации о массовых содержаниях серы и кислорода. Для этого определим соотношение этих элементов в данной соли: $n(S):n(O) = \frac{28,82}{32} : \frac{36,04}{16} = 0,9006 : 2,2525 = 2 : 5$. Предположим, что в состав консерванта входит два атома серы, тогда его молярная масса вычисляется по формуле: $M = \frac{32 \cdot 2}{0,2882} = 222$ г/моль. Вычитая из молярной массы консерванта две молярные массы серы и пять молярных масс кислорода в остатке получаем 78 г/моль, что соответствует двум молярным массам калия => **формула консерванта – K₂S₂O₅**. Структурная формула аниона приведена на рисунке выше.

7. Структурные формулы кислот приведены справа. Уксусная кислота является одноосновной, поэтому со щелочью реагирует в соотношении 1 к 1, рассчитаем массовую концентрацию кислоты: $C_m(CH_3COOH) = \frac{7,33 \cdot 0,0500 \cdot 60}{200} = 0,110$ г/100 мл.

Для расчёта pH нам потребуется молярная концентрация уксусной кислоты: $C(CH_3COOH) = \frac{0,110 \cdot 10}{60} = 0,01833$ М. Пусть при диссоциации кислоты образуется x моль/л ионов водорода и x моль/л ацетат-ионов, тогда равновесная концентрация уксусной кислоты равна 0,01833 – x.

Тогда исходя из известной константы кислотности уксусной кислоты отыщем x: $K_a(CH_3COOH) = \frac{x^2}{0,01833 - x}$. Поскольку $\frac{0,01833}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 1047 > 100$, то 0,01833 >> x, поэтому переменной в знаменателе можно пренебречь и решать квадратное уравнение с нулевыми коэффициентами b и c: $\frac{x^2}{0,01833 - x} \approx \frac{x^2}{0,01833} = 1,75 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 5,664 \cdot 10^{-4}$ М. Так как x = [H⁺], то отсюда получаем **pH = -log₁₀(5,664·10⁻⁴) = 3,25**.

8. График зависимости v – [S] приведен справа. Найти коэффициенты линейного уравнения $v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]} + v_0 \approx \frac{v_{max}[S]}{K_M} + v_0 = y = bx + c$, справедливого при условиях K_M >> [S], можно найти решая систему из двух уравнений: $\begin{cases} 84 = 1,50b + c \\ 95 = 1,95b + c \end{cases} \Rightarrow b = 24,4$ нА·л/(ммоль·мин); $c = 47,3$ нА/мин. Заметим, что данный способ находит коэффициенты с меньшей точностью, поскольку использует меньшее количество экспериментальных точек. Поэтому решение таким способом оценивается меньшим количеством баллов. Предполагается, что Участник Олимпиады не может воспользоваться методом наименьших квадратов (как на приведенном графике), который даёт линию с наименьшей погрешностью, поэтому нахождение коэффициентов b



(45,44 ± 4,54) и c (26,24 ± 2,62) методом построения графика, оценивается полным баллом в пределах указанной погрешности.

9. Рассчитаем концентрацию глюкозы в разбавленной забродившей фракции: $C(C_6H_{12}O_6) = \frac{120-45,44}{26,24} = 2,84$ ммоль/л, значит в исходной забродившей фракции концентрация глюкозы в 100 раз больше, **0,284 моль/л**. Коэффициент b , для этанола равен $26,24/3,89 = 6,74$ нА·л/(ммоль·мин), коэффициент c для этанола равен $45,44 - 51 = -5,56$ нА/мин. Найдем концентрацию этанола в забродившей фракции, не забыв учесть разбавление в 100 раз: $C(C_2H_5OH) = \frac{11+5,56}{10 \cdot 6,74} = 0,246$ моль/л.

Система оценивания:

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Каждый продукт питания – по 1 б., указание на раствор ферментов – 1 б., уравнение сбраживания – 1 б., структурная формула глюкозы – 1 б. | 2·1+1+1+1 = 5 б. |
| 2. Выход реакции – 1 б., массовая и объёмная доли этанола по 1 б., указание на дистилляцию и самогон – по 1 б. | 1+2·1+1+1 = 5 б. |
| 3. Название детали, спирт-ректификат, способ получения ~100% спирта и его название – по 1 б. | 1+1+1+1 = 4 б. |
| 4. Упоминание гидролиза олигосахаридов, уравнение гидролиза – по 1 б., 4 уравнения реакций – по 1 б., массовая концентрация глюкозы – 2 б. | 1+1+4·1+2 = 8 б. |
| 5. Определение фермента – 1 б., три отличия по 0,5 б., ферментативный гидролиз крахмала – 1 б. | 1+3·0,5+1 = 3,5 б. |
| 6. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности – по 0,5 б., брутто-формулы веществ – по 1 б., рациональные способы получения – по 2 б., если способ нерациональный – 1 б., если не указаны условия проведения реакции – минус 0,5 б за способ получения. Брутто- и структурная формула консерванта – по 1 б., расчёт – 0,5 б. | 2·0,5+3·1+3·2+2·1+0,5 = 12,5 б. |
| 7. Структурные формулы кислот – по 1 б., массовая концентрация уксусной кислоты и рН – по 1 б. | 5·1+2·1 = 7 б. |
| 8. Нахождение b как тангенса угла наклона по графику как отношения катетов и нахождение c по пересечению оси Y – по 4 б. (по 3 б. за коэффициенты из решения системы уравнений). Размерности коэффициентов b и c – по 1 б. | 4+4+1·1 = 10 б. |
| 9. Концентрация глюкозы – 2 б., нахождение коэффициентов b и c для этанола – по 1 б., концентрация этанола – 2 б. | 2+1·2+2 = 6 б. |

Всего:

61 балл

Задание 3. (автор А.С. Романов)

1. Вещество С можно вычислить сразу, поскольку $m(\text{C}) = 2,24 - 1,12 = 1,12$ г, тогда $M(\text{C}) = 1,12/0,04 = 28$ г/моль, что соответствует $\text{C} = \text{Si}$. Ясно, что формулу вещества А можно представить в виде BSi_n , где В – элемент, которые образует простое вещества В, а n – дробное или целое число. Тогда индексы $1 : n$ соотносятся как $1,12/M(\text{B}) : 0,04 = 28n/M(\text{B}) : n \Rightarrow M(\text{B}) = 28n$. Подставляя $n = 2$, получаем $\text{B} = \text{Fe}$ и $\text{A} = \text{FeSi}_2$, дисилицид железа. Уравнение реакции: $[\text{I}] \text{Fe} + 2\text{Si} \rightarrow \text{FeSi}_2$.

2. Из массового содержания кислорода получим формулы для расчёта молярных масс веществ:

Шифр	D	E	F	G	H
M, г/моль	35,33n	30n	33n	36,4n	-

Оксид, который получают из E это FeO, что можно подтвердить по массовому содержанию кислорода в нём. Молярная масса E равна $18x/0,2000 = 90x = 30n$. Можно выбрать наименьшие целые x и n , при которых выполняется это равенство, это пара $x = 1$ и $n = 3$, но поскольку E содержит железо, получается $90 - 56 - 48 < 0$, тогда подставляя $x = 2$, $n = 6$ получаем $M(\text{E}) = 180$ г/моль, за вычетом двух молекул воды, четырёх атомов кислорода и атома железа имеем 24 г/моль, что соответствует двум (13 – 11) атомам углерода, тогда $\text{E} = \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Судя по условию задачи (аммиак в схемах [X], [Y], окисление катиона до азота), можно предположить, что катион из G является катионом аммония. Повышение pH почвы при добавлении этой кислой соли возможно только в том случае, если соль образована слабой многоосновной кислотой, что наводит мысль на фосфорную кислоту, которая является источником фосфора в удобрениях. В таком случае $\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Синтез алмаза можно осуществить из графита $\text{H} = \text{C}_{(\text{гр.})}$. Наконец, подставляя $n = 3$ для вещества D, получаем $M(\text{D}) = 106$ г/моль, за вычетом трёх атомов кислорода имеем 58 г/моль на оставшиеся 3 атома, несложным перебором (вспомнив, что в состав этого последнего вещества по условию задачи должен входить натрий) получаем $\text{D} = \text{Na}_2\text{CO}_3$. По массовому содержанию кислорода можно выйти на $\text{G} = \text{V}_2\text{O}_5$. Запишем уравнения реакций:

$[\text{2}] \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \xrightarrow{\approx 1000^\circ\text{C}} 2\text{Na} + 3\text{CO}$; $[\text{3}] 2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$; $[\text{4}] \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{5}] \text{FeC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2$; $[\text{6}] 2\text{NH}_4^+ - 6e^- \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{H}^+$; $[\text{7}] \text{C}_{(\text{гр.})} \xrightarrow[\text{60000 атм}]{\approx 2000^\circ\text{C}} \text{C}_{(\text{алм.})}$. Способ, по которому получили первые синтетические алмазы называется *взрывным*. Отметим, что в наше время алмазы получают в специальных прессах, используя в качестве катализатора реакции хлорид натрия.

3. Запишем схему реакции [X]: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{X} + 12\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 9\text{H}_2\text{O}$, ясно, что весь натрий, фосфор и ванадий содержатся в X. Предполагая, что весь фосфор перешёл в X в виде фосфата, получаем (учитывая, что X – четырехэлементное вещество) коэффициенты: справа 19 кислорода (если весь PO_4^{3-} находится в X, то весь кислород в нём обеспечивается за счёт $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), слева $3x + 5y = 19 \Rightarrow x < 6$; справа 7 углерода, слева $x + z = 7 \Rightarrow$ целое $y = 2$ получаем только при $x = 3 \Rightarrow z = 4$. Написав уравнение реакции, получаем $\text{X} = \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

$[\text{X}] 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 4\text{C} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 12\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 9\text{H}_2\text{O}$.

Проведем аналогичные рассуждения для реакции [Y]: $0,78\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,22\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Y} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 1,22\text{CO} + 5,44\text{H}_2\text{O}$, справа водорода $12 + 5,44 \cdot 2$, слева водорода $4x + 18 = 22,88 \Rightarrow x = 1,22$. Справа углерода 3,22, слева $z + 2,44 = 3,22 \Rightarrow z = 0,78$. Записав уравнение реакции получаем $\text{Y} = \text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7$.

$0,78\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,22\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 1,22\text{CO} + 5,44\text{H}_2\text{O}$.

Для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ степень окисления ванадия вычисляется по уравнению электронейтральности: $3 + 2x - 9 = 0 \Rightarrow x = 3$; для $\text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7$ можно поступить аналогично: $1,56 + 1,22x - 4 = 0 \Rightarrow x = 2$.

4. По обсуждению проблемы локализации и автолокализации химических реакций в твердой фазе можно понять, что топохимия – раздел химии, изучающий реакции с твердыми веществами, протекающими на границе раздела (локально) твердой фазы с другой фазой. Можно подумать, что все реакции с твердыми телами – топохимические, однако, не стоит забывать, что реакция может протекать и внутри фазы твердого тела, а также по всей поверхности (не локально) твердого тела. Кстати, типичным примером топохимической реакции является коррозия железных изделий на воздухе, которая начинается на поверхности в области (локально), где повреждена защитная плёнка оксида или где присутствует дефект кристаллической решетки. Возникнув в каком-то месте, реакция продолжается в соседних областях кристалла (автолокализация процесса).

Запишем соотношение $M(\text{NO}_x)/M(\text{NO}_y) = 1,47 = (14 + 16x)/(14 + 16y) \Rightarrow 6,58 = 16x - 23,52y$, простым перебором получаем NO и N_2O . Запишем уравнения реакций:

$[\text{8}] \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$; $[\text{9}] 2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$; $[\text{10}] 4\text{NH}_4\text{ClO}_4 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$; $[\text{11}] 2\text{NH}_4\text{ClO}_4 \xrightarrow{380^\circ\text{C}} \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Отметим, что в качестве побочных продуктов в реакциях [10] и [11] образуются (в малых количествах) и ClO_2 , HCl, N_2 , NOCl, NO_2 .

Дорогие участники Олимпиады! Вы можете ознакомиться с упомянутыми в задаче работами по ссылкам:

Kosova, N. V. Perspective Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries / N. V. Kosova, D. O. Semykina // Chemistry for Sustainable Development. – 2021. – Vol. 29, No. 3. – P. 333-345. – DOI 10.15372/CSD2021311. – EDN IGVHCl.

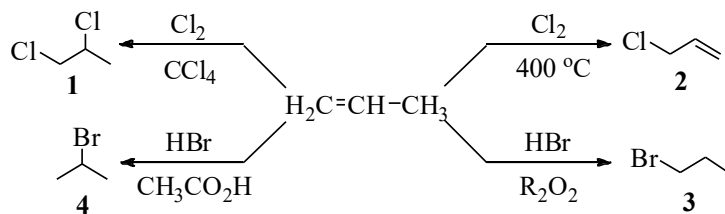
Boldyrev, V. V. (2006). Thermal decomposition of ammonium perchlorate. Thermochimica Acta, 443(1), 1–36. doi:10.1016/j.tca.2005.11.038

Система оценивания:

- | | |
|---|---|
| 1. Формулы веществ A – C , уравнение реакции [1] и название вещества A – по 1 б. | $3 \cdot 1 + 1 + 1 = 5 \text{ б.}$ |
| 2. Формулы веществ D – H , уравнения реакций [2] – [7], способ синтеза – по 1 б. | $5 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 1 = 12 \text{ б.}$ |
| 3. Формулы веществ X, Y и уравнения реакций [X], [Y] – по 2 б., степени окисления ванадия и железа – по 1 б. | $2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 10 \text{ б.}$ |
| 4. Определение топохимии – 4 б., уравнения реакций [8] – [11] по 1 б. | $4 + 4 \cdot 1 = 8 \text{ б.}$ |
| Всего: | 35 баллов |

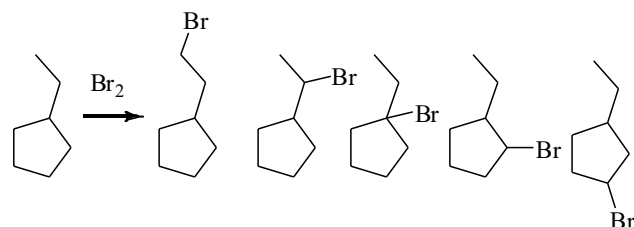
Задание 4. (авторы Д.Е. Насохов, А.С. Чубаров, автор введения В.А. Емельянов).

1. Хлор в растворе четырёххлористого углерода вступает в реакцию с алкенами по ионному механизму, в результате чего происходит присоединение хлора по кратной связи с образованием 1,2-дихлорпропана (1). При высоких температурах присоединение хлора по кратной связи становится обратимым, в тоже время, при высоких температурах происходит гомолитический разрыв молекулы хлора, далее свободный радикал атакует молекулу пропена с образованием аллильного радикала. На следующей стадии цепного механизма происходит атака молекулы хлора и выделение 3-хлорпропена (2). В присутствии пероксидов бромоводород присоединяется к двойной связи против правила Марковникова. Реакция протекает по радикальному механизму, и атакующей частицей выступает Br^\cdot , которая присоединяется к пропену с образованием более устойчивого вторичного радикала. Образующийся радикал атакует молекулу бромоводорода, что приводит к 1-бромпропану (3) и генерации радикала брома. В растворе уксусной кислоты молекула HBr присоединяется по электрофильному механизму, на первой стадии образуется изопропилный карбокатион, который в дальнейшем реагирует с бромид анионом, превращаясь в 2-бромпропан (4).



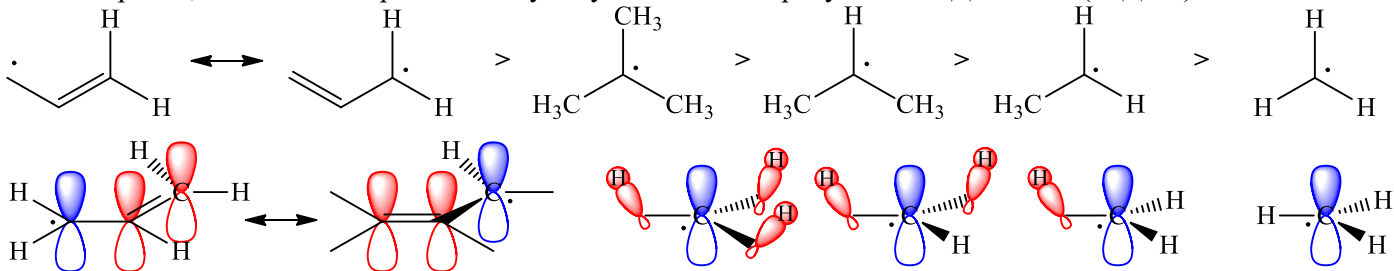
2. Диссоциация молекулярного хлора приводит к образованию атомарного хлора. Поскольку атом является электронейтральной частицей, заряд радикала хлора будет равен нулю. К гомолитическому распаду молекулы может также приводить облучение светом, однако, из всех молекул галогенов хлор является наиболее прочной молекулой, поэтому, для этого требуется использовать УФ излучение.

3. Радикальное бромирование этилциклопентана приводит к образованию пяти монобромпроизводных (если не учитывать образование оптических изомеров). Соотношение атомов водорода, соответствующих различным продуктам бромирования в молекуле субстрата равно 3:2:1:4:4. Таким образом, соотношение продуктов монобромирования будет равно

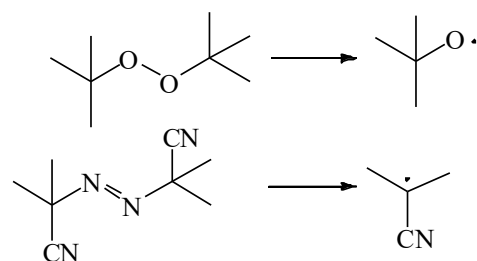


равно $(3 \cdot 1) : (2 \cdot 100) : (1 \cdot 1600) : (4 \cdot 100) : (4 \cdot 100)$. Перемножив, получим 3:200:1600:400:400. Следовательно, **основным** продуктом данной реакции галогенирования является 1-бром-1-этилциклопентан. Его мольная доля в смеси продуктов равна: $\frac{1600}{3+200+1600+400+400} \cdot 100\% \approx 62\%$.

4. Стабильность алкильных радикалов возрастает по мере замещения радикального центра алкильными заместителями за счёт эффекта гиперконъюгации, возникающего при взаимодействии электронов на σ -орбиталях (например, C-H или C-C) с соседней незаселённой p-орбиталью (см. рисунок). В случае аллильного радикала наблюдается наибольшая стабилизация за счёт двух резонансных положений неспаренного электрона. Таким образом, стабильность радикалов будет уменьшаться в ряду: Б > Г > Д > А > В (БГДАВ).



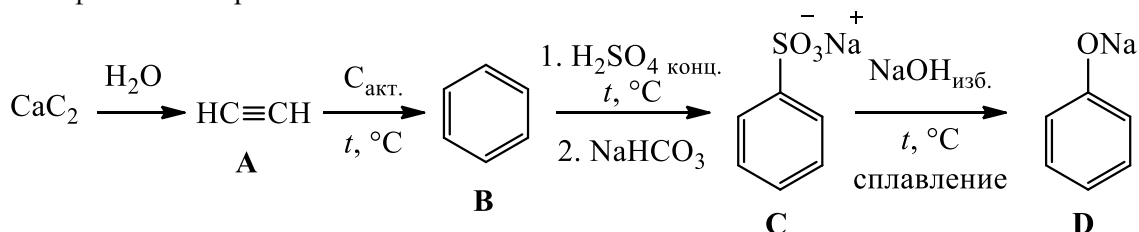
5. Связь O-O является непрочной (около 214 кДж/моль), поэтому, ди-*трет*-бутилпероксид распадается. Азобисизобутиронитрил распадается с выделением крайне термодинамически стабильной молекулы азота, а образующийся органический радикал стабилизируется за счёт сопряжения с -CN группой.



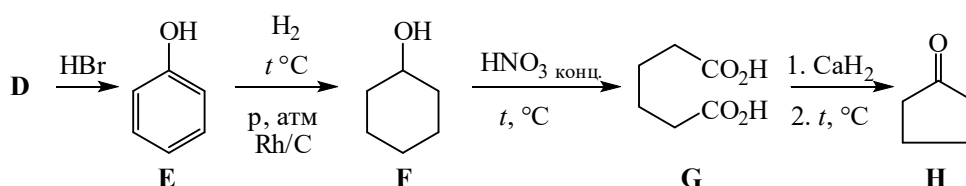
6. Магнитно-резонансная томография (МРТ) — способ получения томографических (послойных) изображений для медицинского исследования внутренних органов и тканей с использованием явления ядерного магнитного резонанса. Контрастное вещество — это особое вещество, позволяющее наблюдать очаги поражения или патологии на фоне окружающих тканей, в идеале как «огонь в ночи». В основе множества парамагнитных контрастных веществ лежит редкоземельный элемент *гадолиний*. Контрастные препараты на его основе представляют собой растворы водорастворимого хелатного комплекса Gd, который вводится внутривенно и накапливается в областях с повышенным кровоснабжением (например, злокачественных опухолях). Кроме того, встречаются препараты на основе хелатов марганца. МРТ томографы имеют в своей основе мощный сверхпроводящий магнит, и все хорошо магнитящиеся металлы (например, изделия из железа

и многих сплавов на его основе) будут к нему притягиваться. По этой причине запрещено проносить металлические изделия на анализ МРТ.

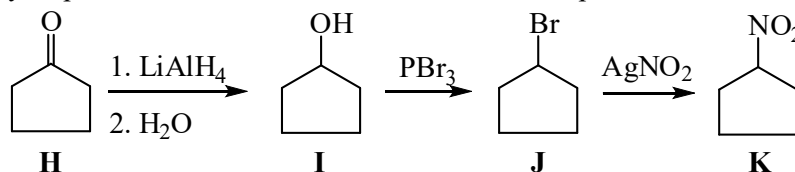
7. При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен **A**. Циклотримеризация ацетилена в присутствии активированного угля приводит к образованию бензола **B**. В присутствии серной кислоты бензол сульфонуется по электрофильному механизму с образованием бензолсульфоновой кислоты, нейтрализация которой гидрокарбонатом натрия приводит к образованию соли **C**. Дальнейшее сплавление с избытком щелочи приводит к образованию фенолята натрия **D**.



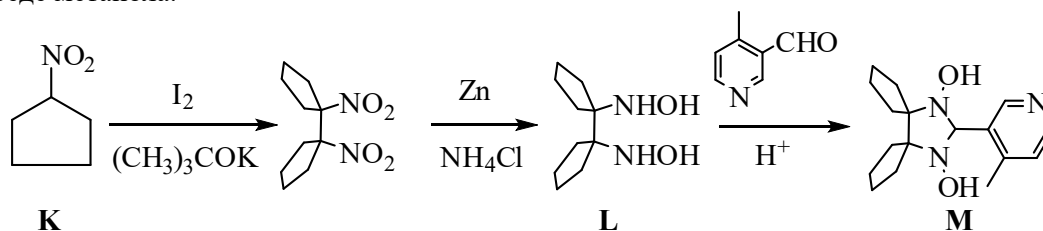
Гидролиз фенолята натрия в кислых условиях приводит к образованию фенола **E**. Фенол в присутствии катализаторов на основе платиновых элементов вступает в реакцию гидрирования водородом с образованием циклогексанола **F**. Дальнейшее окисление азотной кислотой приводит к разрыву цикла и получению адипиновой кислоты **G**. Пиролиз кальциевой соли сопровождается декарбонизацией с образованием циклопентанона **H** и карбоната кальция.



Обработка тетрагидridoалюминатом лития является распространенной лабораторной методикой восстановления карбонильных соединений до спиртов, таким образом, вещество **I** - циклогексанол. Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора приводит к нуклеофильному замещению гидроксильной группы на галоген, следовательно, вещество **J** - циклопентилбромид. Добавление нитрита серебра к галогенпроизводному приводит к тому, что ион серебра «связывает» галогенид-анион, а нитрит-ион нуклеофильно атакует субстрат, следовательно, вещество **K** - это нитроциклопентан.



Нитропроизводные вступают в анион-радикальную димеризацию в присутствии оснований, которым в данном случае является *трет*-бутилат калия. Цинковая пыль в растворе хлорида аммония является мягким восстановителем, позволяющим провести неполное восстановление нитрогруппы до *N*-алкилгидроксиламинов, что используется в синтезе соединения **L** (о том, что восстановление протекает не до аминов свидетельствует брутто-формула, данная в условии задачи). Карбонильная группа ароматического альдегида протонируется, после чего нуклеофильно атакуется атомом азота, последующие протонирование гидроксильной группы приводит отщеплению воды с образованием двойной связи, на заключительной стадии происходит повторная нуклеофильная атака атома углерода вторым атомом азота, приводящая к замыканию цикла - соединению **M**. Финальной стадией является окисление образовавшегося соединения до нитроксильного радикала диоксидом марганца в среде метанола.

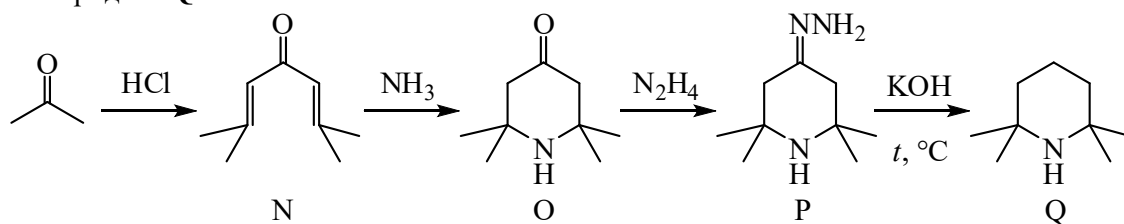


Уравнения реакций:



8. Известно, что соединение **N** содержит C=C и C=O связи. Присоединение трёх молекул водорода указывает на то, что таких кратных связей в молекуле. Исходя из брутто-формулы, можно сделать вывод, что в молекуле может быть только одна карбонильная группа, следовательно, оставшиеся две связи это C=C. Единственным

разумным ответом является форон **N**. Взаимодействуя с фороном, аммиак вступает в реакцию 1,4-присоединения по Михаэлю. Образовавшийся аминокетон повторно вступает во внутримолекулярную реакцию Михаэля, образуя соединение **O**. Последующие две стадии используются для восстановления карбонильной группы по Кижнеру-Вольфу. На первой стадии гидразин как нуклеофил присоединяется к карбонильной группе с образованием гидразона **P**. Обработка щёлочью на заключительной стадии приводит к получению 2,2,6,6-тетраметилпиперидина **Q**.



Система оценивания:

- | | | |
|----|--|-----------------------|
| 1. | Структурные формулы соединений 1-4 по 1,5б. | 1,5*4 = 6б. |
| 2. | Заряд радикала 0,5б., облучение 0,5б. | 0,5 + 0,5 = 1б. |
| 3. | Основной продукт бромирования 1,5б., расчёт мольной доли 1,5б. | 1,5+1,5 = 3б. |
| 4. | Правильный порядок радикалов 2,5б. | 2,5б. |
| 5. | Структура радикалов по 1,5б. | 1,5*2 = 3б. |
| 6. | MPT 1б., контраст 1б., гадолиний (марганец) 1б., опасность MPT при наличии металла 1б. | 1 + 1 + 1 + 1 = 4б. |
| 7. | Структуры соединений А-М по 1,5б., уравнение реакции по 1б. | 1,5*13 + 2*1 = 21,5б. |
| 8. | Структуры соединений N-Q по 1,5б. | 1,5*4 = 6б. |
| | Всего: | 47б. |