

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

ГАУ ДО РС (Я) «МАЛАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)»

ФГАОУ ВО «СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.К. АММОСОВА»

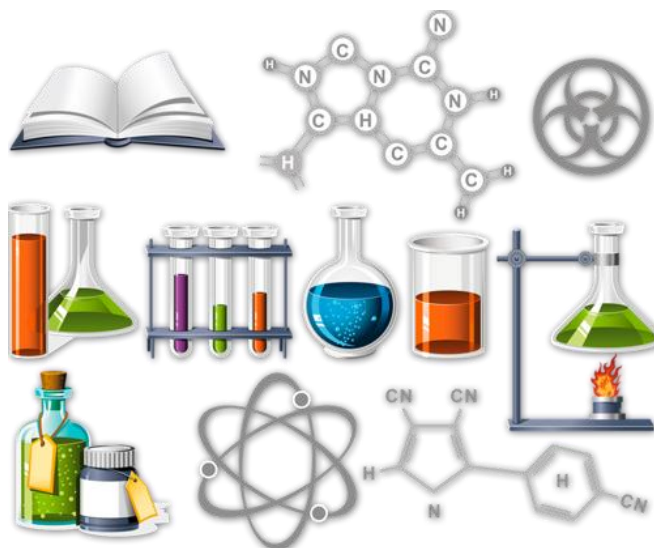


XXIV МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ «ТУЙМААДА»

XXIV INTERNATIONAL SCHOOL OLYMPIAD «TUYMAADA»

ХИМИЯ

CHEMISTRY



I (теоретический) этап

First (theoretical) tour

Якутск, 2017

ЖЮРИ

Охлопкова Айталиа Алексеевна	председатель	зав. каф. ВМСиОХ ИЕН СВФУ, д.т.н., профессор, действительный член АН РС(Я)
Соколова Марина Дмитриевна	зам. председателя	Врио директора ИПНГ СО РАН, д.т.н., доцент
Степанова Альбина Васильевна	секретарь	инженер-исследователь УНЛ «Механохимические биотехнологии» ИЕН СВФУ
Аргунова Анастасия Гавриловна	член	старший научный сотрудник лаб. материаловедения ИПНГ СО РАН, к.т.н.
Атласов Валентин Русланович	член	студент Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина
Емельянов Георгий Петрович	член	студент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
Курамшин Булат Камилевич	член	студент химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета
Макаров Михаил Михайлович	член	аспирант химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
Никифоров Леонид Александрович	член	инженер-исследователь УНТЛ «Технологии полимерных нанокмполитов» СВФУ
Охлопкова Татьяна Андреевна	член	зав. лаб. «Полимерные нанокмполиты» ИЕН СВФУ
Парфенова Сюзанна Николаевна	член	студентка института химии СПбГУ
Спиридонов Александр Михайлович	член	старший преподаватель кафедры ВМС и органической химии ИЕН СВФУ

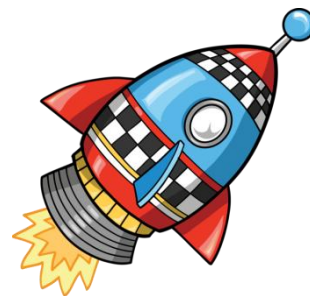
JURY

Aitalina Okhlopkova	Chairman	Head of the Chemical Department, Head of the Macromolecular Compounds and Organic Chemistry Department, Professor INS NEFU, AS RS academician
Marina Sokolova	Vice-Chairman	Acting director of IPOG SB RAS
Al'bina Stepanova	Secretary	Research engineer of Mechanochemical biotechnology Lab. AIC NEFU
Anastasiya Argunova	Member	Senior Researcher of Materials Science Lab. IPOG SB RAS
Valentine Atlasov	Member	Student Gubkin Russian State University of Oil and Gas
Georgiy Emelyanov	Member	Student CF MSU
Bulat Kuramshin	Member	Student CI KFU
Mikhail Makarov	Member	Graduate student CF MSU
Leonid Nikiforov	Member	Research engineer of Technologies of Polymer Nanocomposites Lab. AIC NEFU
Tatiana Okhlopkova	Member	Head of the Polymer Nanocomposites Lab. INS NEFU
Suzanna Parfenova	Member	Student IC St.PSU
Alexandr Spiridonov	Member	Senior Lecturer INS NEFU

Авторы заданий: Курамшин Б.К., Емельянов Г.П., Спиридонов А.М., Макаров М.М., Атласов В.Р.

Authors of the tasks: B. Kuramshin, G. Emel'yanov, A. Spiridonov, M. Makarov, V. Atlasov

МЛАДШАЯ ЛИГА



Задание 1

РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО

Большинство космических путешествий осуществляется благодаря использованию химического ракетного топлива. Топливная смесь должна включать в себя пару окислитель-восстановитель, которые в результате химического взаимодействия выделяют газообразные продукты, совершающие работу, и теплоту, идущую на нагрев выделившихся газов.

Одним из распространенных твердых окислителей, использующихся в ракетном топливе, является перхлорат аммония. В качестве восстановителя в паре с ним обычно употребляют органические полимеры, например, полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$ или полиизопрен $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$.

Вопросы:

1. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в двигателе ракеты, при использовании в качестве окислителя перхлората аммония, а в качестве восстановителя: а) полиэтилен, б) полиизопрен. Считайте, что в обеих реакциях получаются одни и те же продукты, и на окисление 1 г полиизопрена необходимо 9,672 г перхлората аммония.

В уравнениях реакций для простоты рекомендуется записывать формулы полимеров в виде мономерных звеньев.

Можно найти связь между используемым топливом и развиваемой скоростью полета. Для моделирования космического полета можно воспользоваться формулой Циолковского, согласно которой начальная масса ракеты с топливом (m_0), масса ракеты без топлива (m), скорость истечения газов из двигателя ракеты (v_0) и максимальная скорость, которой достигнет ракета (v), связаны соотношением:

$$\frac{m_0}{m} = e^{\frac{v}{v_0}}$$

При этом скорость истечения газов прямо пропорциональна корню из отношения температуры газов в Кельвинах к средней молярной массе газов: $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{\text{ср}}}}$.

То есть, успех полета (максимальная скорость, которую способна развить ракета) напрямую зависит от термохимии реакции между окислителем и восстановителем.

Допустим, для космического путешествия в качестве ракетного топлива используется смесь перхлората аммония и полиэтилена в стехиометрическом соотношении. Известны термохимические данные: теплота сгорания полиэтилена в кислороде в расчете на 1 моль CH_2 -групп равна $Q_1 = 660$ кДж/моль, теплота разложения перхлората аммония на простые вещества и газообразную воду в расчете на 1 моль соли равна $Q_2 = 188$ кДж/моль. Также известна теплота газофазной реакции (в расчете на 1 моль кислорода):



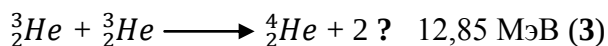
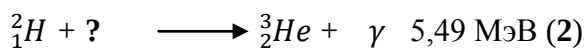
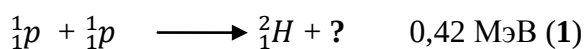
2. Рассчитайте значение средней молярной массы газов $M_{\text{ср}}$, образующихся в ходе химической реакции перхлората аммония с полиэтиленом.
3. Рассчитайте массовые доли полиэтилена и перхлората аммония в стехиометрической смеси, соответствующей протекающей между ними химической реакции.
4. Найдите тепловой эффект реакции, протекающей в нашем ракетном двигателе, и выразите его в единицах: а) кДж на 6 моль перхлората аммония, б) кДж на килограмм смеси.
5. Считая, что теплоемкости газообразного HCl и азота равны 31 Дж/(моль·К) (каждая), газообразной воды – 40 Дж/(моль·К), углекислого газа – 54 Дж/(моль·К), рассчитайте температуру T газов, образующихся в ходе реакции. Исходите при этом из предположения, что 80% теплоты, выделяющейся в ходе реакции, идет на нагрев образующихся газов. Начальную температуру считайте равной 300 К.
6. Найдите скорость v_0 истечения газов из двигателя, зная, что скорость истечения углекислого газа при температуре 3000 К равна 1,1 км/с.
7. Пусть масса корпуса ракеты без топлива равна 20 т. Найдите минимальную массу топливной смеси, которая необходима для того, чтобы ракета достигла скорости $v = 5$ км/с.
8. Часто в топливные смеси полимера и окислителя добавляют твердый металл, например, алюминий. В реакциях, в которые вступает алюминий, газов не образуется. Объясните, какова роль металлов в подобных смесях?

Задание 2

СОЛНЕЧНАЯ ХИМИЯ



Солнце является самой близкой звездой к Земле. Благодаря солнечной энергии на Земле существует жизнь. Как известно, на Солнце происходят термоядерные реакции – реакции синтеза тяжелых ядер из более легких. При этих реакциях происходит выделение огромного количества энергии, которая распространяется во все стороны солнечной системы. Основной реакцией является синтез ядер гелия из протонов, которую можно представить так:

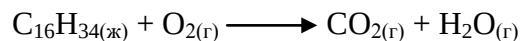


Вопросы:

1. Допишите уравнения ядерных реакций **1 – 3**. Оцените суммарную энергию, выделяемую на Солнце (в МэВ) в расчете на одно ядро 4_2He .

В настоящее время существует много солнечных электростанций в высокоразвитых странах, которые обеспечивают электроэнергией города и удовлетворяют большую часть потребности в электроэнергии. В отдаленных районах Республики Саха электроэнергия вырабатывается дизельными электростанциями. В 2015 г. была введена в эксплуатацию солнечная электростанция «Батагай» - крупнейшая СЭС за северным полярным кругом, расположенная в поселке Батагай с мощностью 1МВт.

2. Рассчитайте, какое количество (в тоннах) дизельного топлива в год можно сэкономить, используя солнечную электростанцию «Батагай», если средняя продолжительность светового дня за северным полярным кругом составляет 14 часов, а КПД дизельного двигателя 40%. Схему реакции горения дизельного топлива можно представить в виде горения цетана:



Справочные данные:

$$Q_{обр}(H_2O_{(г)}) = 242 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_{обр}(CO_{2(г)}) = 394 \text{ кДж/моль},$$

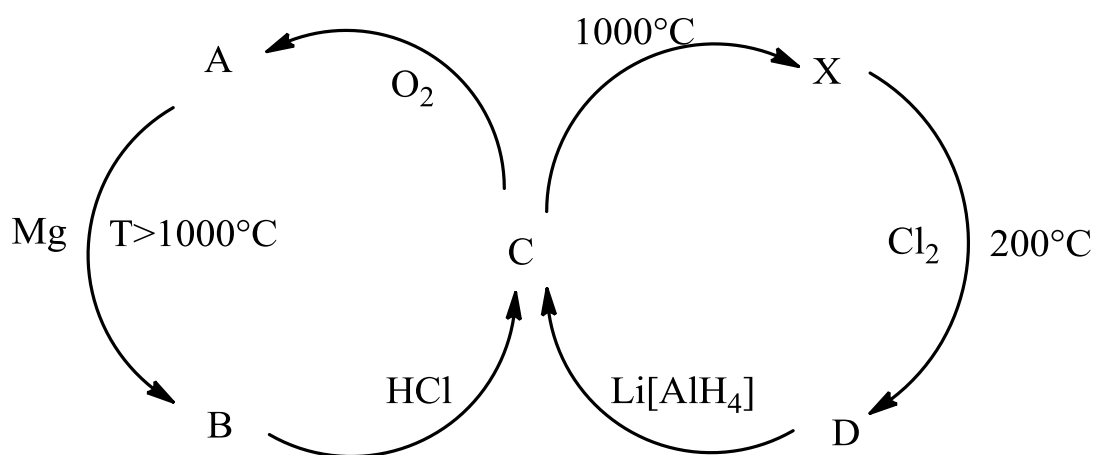
$$Q_{обр}(C_{16}H_{34(ж)}) = 375 \text{ кДж/моль},$$

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/1с.}$$

$$1 \text{ эВ (электронвольт)} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

3. Используя полученные результаты в пунктах 1 и 2, рассчитайте какое количество ядер (в молях) ${}^4_2\text{He}$ должно образоваться на Солнце, чтобы выделилось такое же количество энергии, сколько вырабатывает СЭС «Батагай» за год.

Солнечные батареи, безусловно, являются лучшей альтернативой газу или нефти и углю, поскольку вред от солнечных батарей окружающей среде значительно меньше. Однако, их себестоимость производства значительно дороже себестоимости добычи газа или нефти, к тому же эффективность работы солнечных батарей сильно зависит от состояния погоды и от количества солнечных дней. Элемент **X** является самым востребованным в солнечной энергетике. По распространенности в земной коре этот элемент занимает второе место. Фотоэлементы из **X** обладают самым высоким коэффициентом фотоэлектрического преобразования, поэтому важна чистота вещества при разработке фотоэлементов. Ниже приведена цепочка превращений элемента **X**:



C представляет собой газ с плотностью по воздуху 1,103, а **D** – бесцветная дымящая жидкость. Получение **X** происходит без доступа O_2 .

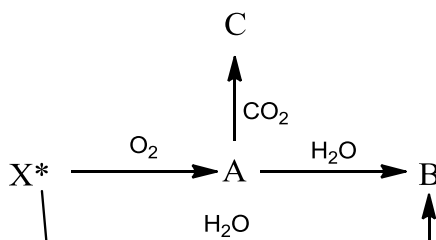
4. Определите элемент **X** и вещества **A** – **D**. Напишите уравнения химических реакций (6 реакций).

Задание 3



РАДИОАКТИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Элемент **X** является жизненно важным для жизнедеятельности человека. Ниже приведена цепочка превращений одного из его радиоактивных изотопов **X***.



1. Рассчитайте период полураспада изотопа элемента **X***, если:
Активность 1 г вещества **A** составляет 147 кБк, по истечении 36,4 млн лет она уменьшится на 2%. В реакциях образования вещества **B** из **X*** происходит выделение H_2 , а из **A** происходит выделение O_2 . При реакции **A** с CO_2 также происходит выделение O_2 . Разница атомных масс **X** и **X*** составляет 1.
2. Определите элемент **X** и вещества **A-C**. Напишите уравнения химических реакций.
Радионуклид **X*** преимущественно претерпевает β^- -распад с максимальной энергией частиц $E_{\beta, \max} = 1,31$ МэВ. β -излучатели наиболее опасны при попадании внутрь организма, однако радиоактивность, создаваемая изотопом **X***, представляет собой фоновую «человеческую» радиоактивность.
3. Напишите реакцию β^- -распада **X***.
4. Рассчитайте удельную энергию (Дж/кг), поглощенную телом, в течение 24 часов которую получит человек массой 70 кг, если в организме человека массовое содержание элемента **X** – 0,3%, а мольная доля радиоактивного изотопа **X*** – 0,0117%. Среднюю энергию β -частиц считать равной 0,4 $E_{\beta, \max}$, выведением из организма пренебречь. Как называется рассчитанная величина?
5. Определите, насколько безопасна рассчитанная величина для человека, если для населения предельная величина составляет 1 мЗв в год.

Справочные данные:

1Бк (беккерель) = 1 распад / 1с,

1эВ (электронвольт) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж,

1Зв (зиверт) = 1 Дж/ 1кг для β -частиц

Основной закон радиоактивного распада $A = A_0 e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, Активность $A = \lambda N$

A_0 – активность вещества в начальный момент времени;

λ – радиоактивная постоянная;

$T_{1/2}$ – период полураспада;

N – число радиоактивных частиц.

Задание 4

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ



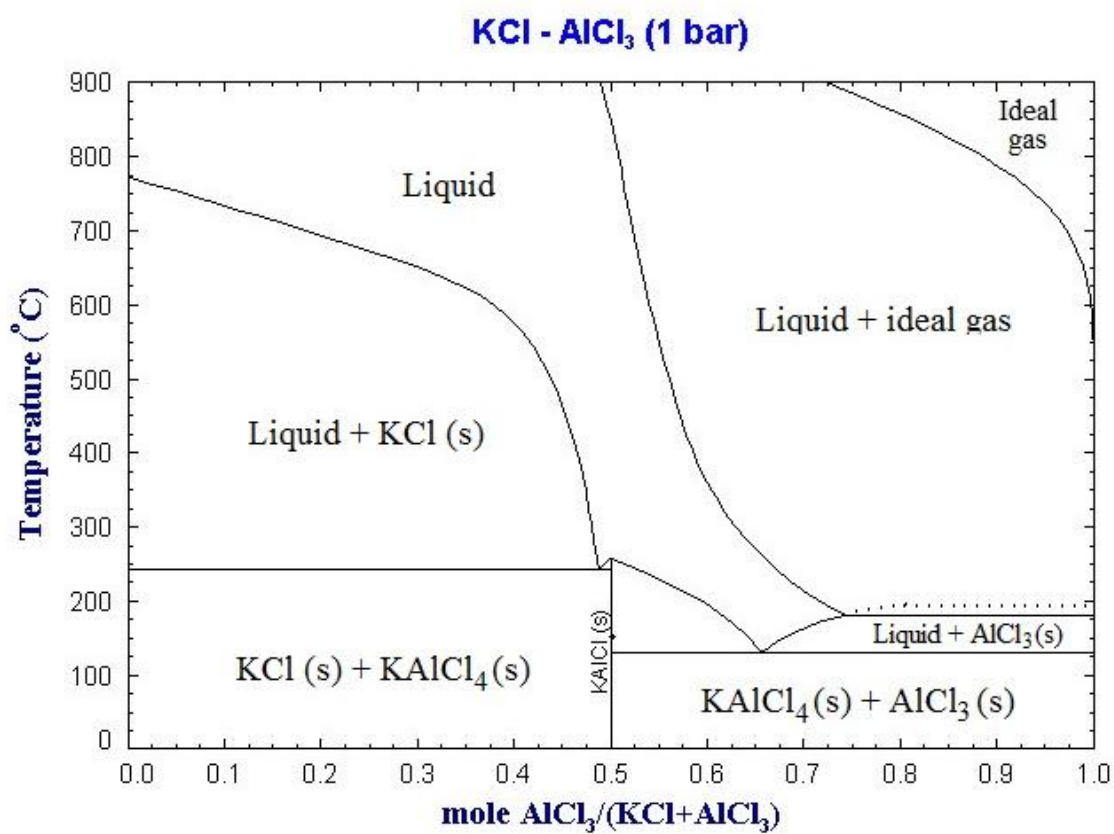
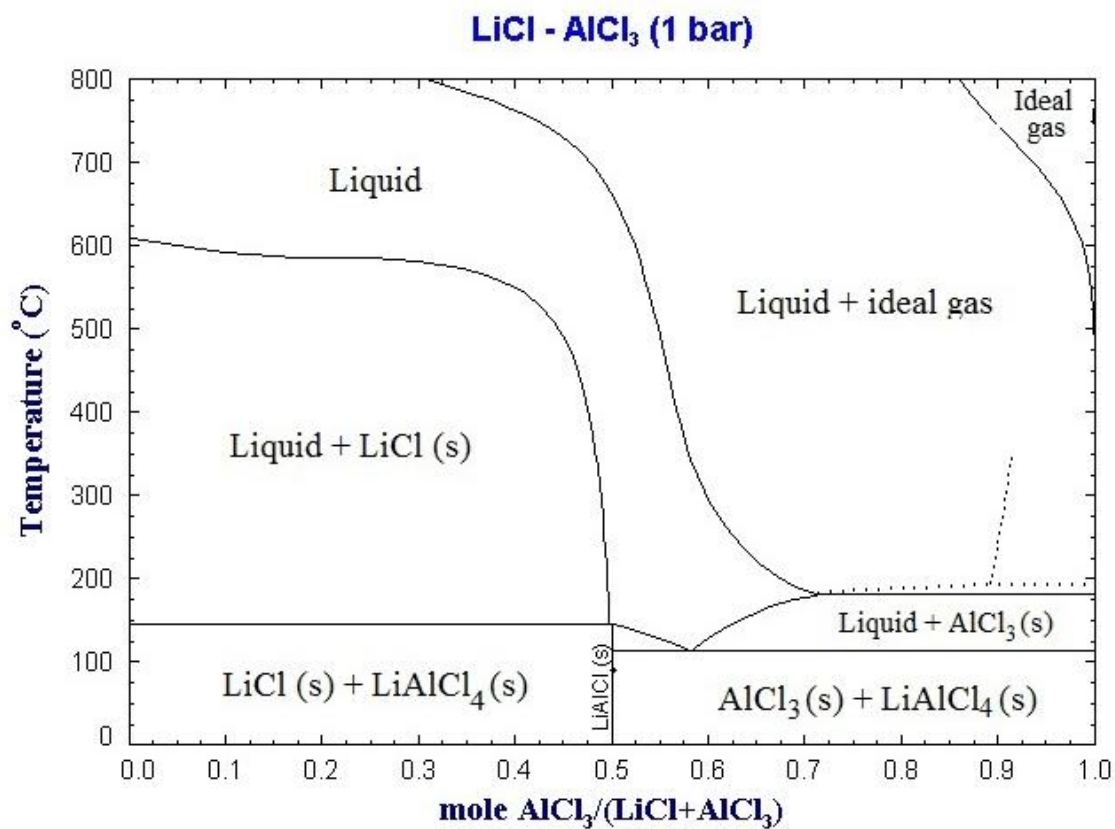
В последние годы в связи с нарастающими глобальными экологическими проблемами большую популярность обрело новое направление в химии, именуемое «зеленой химией». Зеленая химия предполагает любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Подходы «зеленой химии» отличаются от классических способов борьбы с экологическими загрязнениями – вместо того, чтобы уничтожать вредные побочные продукты, выделившиеся после химического синтеза, зеленая химия подразумевает поиск новых безопасных путей синтеза с подбором нетоксичных реагентов, не наносящих вреда окружающей среде.

Одним из основных направлений «зеленой химии» является замена токсичных и летучих органических растворителей в химических процессах на *ионные жидкости*. Ионные жидкости – соли органического или неорганического происхождения, которые в жидком состоянии полностью состоят из ионов. Они остаются жидкими в широком диапазоне температур (от -90 до $+350^{\circ}\text{C}$), имеют высокую химическую и термическую стабильность, обладают уникальной растворяющей способностью и способны растворять даже полимерные материалы – именно эти уникальные свойства привлекают многих исследователей к изучению ионных жидкостей.

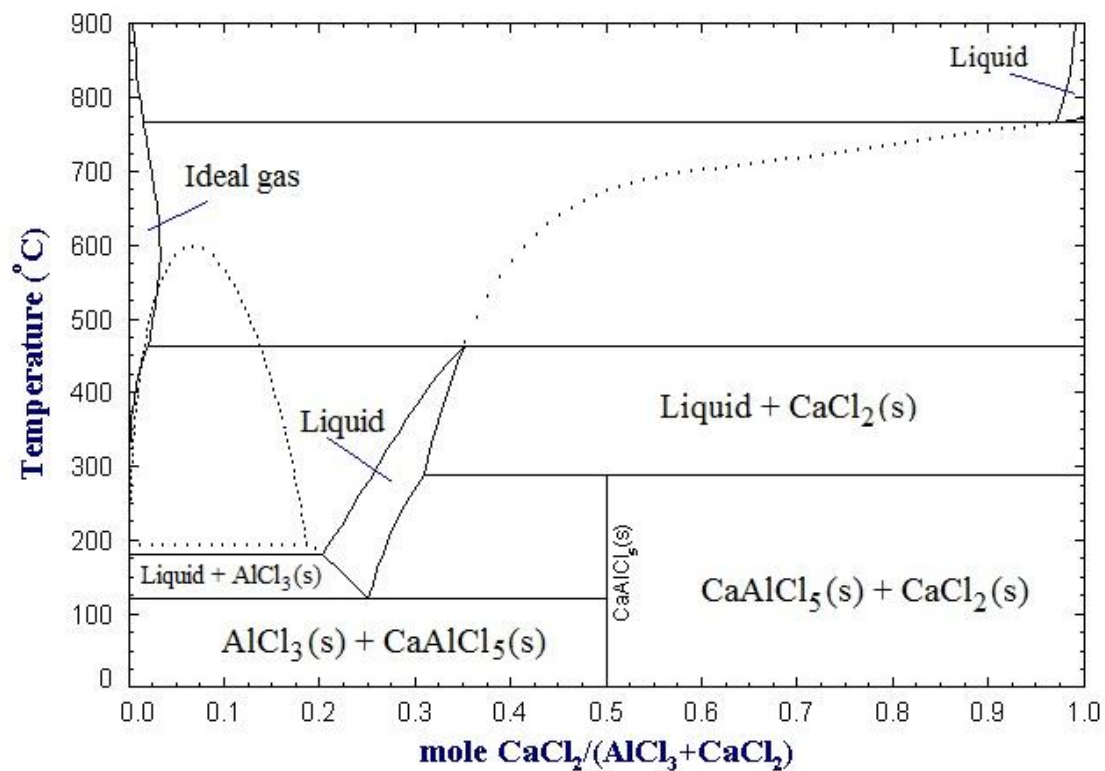
Простейшим примером ионной жидкости может служить расплав поваренной соли, но практическое применение такого расплава не целесообразно из-за высокой температуры плавления (около 801°C). Однако, будучи добавленной к некоторой неорганической соли, поваренная соль существенно снижает ее температуру плавления, образуя эвтектическую смесь – систему из двух или более компонентов, которая плавится при наиболее низкой температуре, чем ее отдельные компоненты. Так, например, в эвтектической смеси $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ ($T_{\text{пл}} = 104^{\circ}$) проводятся реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Вопросы:

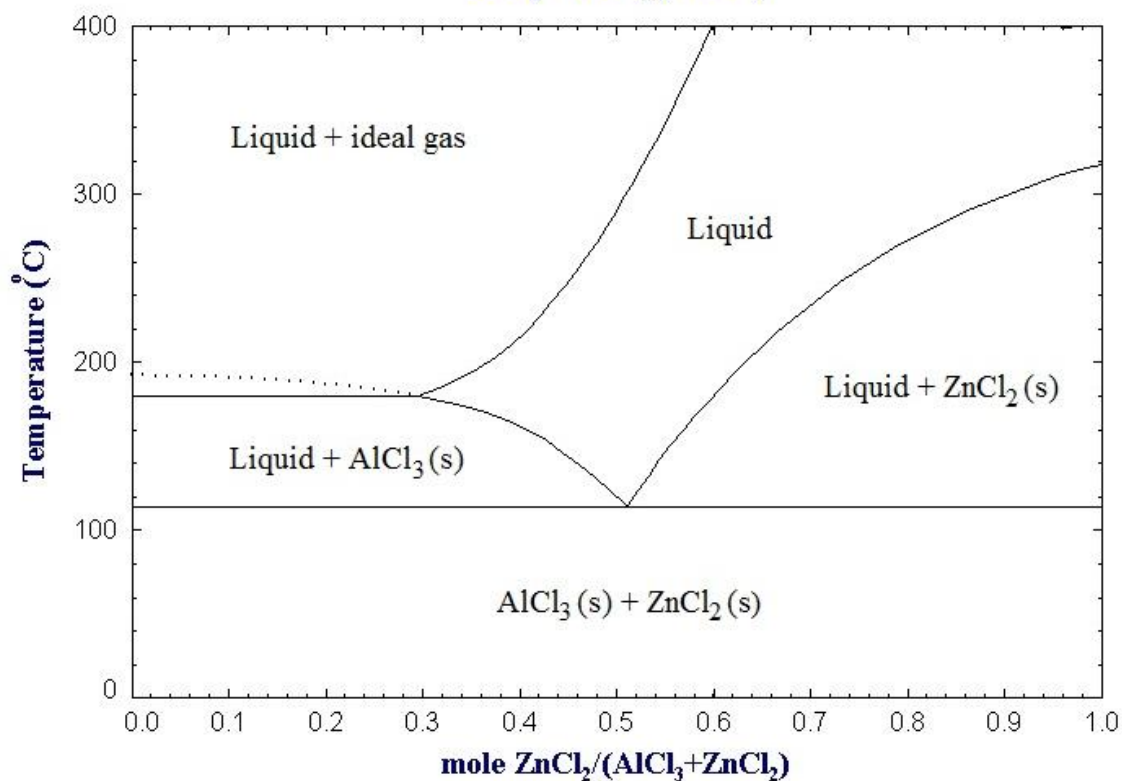
Ниже приведены фазовые диаграммы систем $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-CaCl}_2$ и $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$.



$\text{AlCl}_3 - \text{CaCl}_2$ (1 bar)



$\text{AlCl}_3 - \text{ZnCl}_2$ (1 bar)



1. Выберите систему:

- с наименьшей эвтектической точкой;
- с минимальным количеством (в мг) AlCl_3 в расчете на 1 г эвтектической смеси.

В настоящий момент особое внимание ученых уделяется поиску низкотемпературных ионных жидкостей (Room-Temperature Ionic Liquids), температуры плавления которых лежат ниже 298K (25°C). Будучи жидкими при комнатной температуре, они являются уникальными реакционными средами, каталитическими системами или электропроводящими материалами в зависимости от целей применения и проявляемых физико-химических свойств. Так, в 2004 году научной группой Й. Шань (East China Normal University, Китай) была разработана серия ионных жидкостей с катионами переходных металлов и полиоксвольфраматными анионами $\{\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}\}$, обладающих удивительным свойством – при температурах ниже комнатной они практически не смешиваются с водой, однако, при более высоких температурах они неограниченно растворяются в ней. Это свойство обусловило широкое применение ионных жидкостей в межфазном катализе.

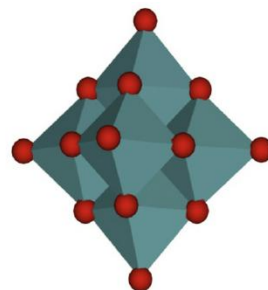
2. Рассчитайте степени окисления лантанида, титана и вольфрама в ионной жидкости с общей формулой $\text{Na}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, если известны цинковые и хромовые соли следующего состава: $\text{Na}_6[\text{ZnTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14,7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{CrTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 15,9\text{H}_2\text{O}$.

Данные ионные жидкости являются полиоксометаллатами – анионными многоцентровыми группировками. Они выстраиваются из тетраэдров $[\text{MO}_4]$ или октаэдров $[\text{MO}_6]$, в центре которых располагаются атомы переходных металлов, а вершины заняты атомами кислорода. Атомы кислорода также служат переходными звеньями всех тетраэдрических или октаэдрических структурных элементов, а в центре может расположиться ион другого переходного металла. На рисунке справа изображена структура гексавольфрамат-аниона $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$.

3. Предложите структуру аниона состава $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]$, где М – ион переходного металла.

Ниже дана методика получения цериевой соли $\text{Na}_{13}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$:

«К раствору 32,3 г вольфрамата натрия в 200 мл воды при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 1,11 мл тетрахлорида титана ($\rho = 1,726 \text{ г/см}^3$) (реакция 1). Полученный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой до pH 6 (реакция 2) и нагревают при 60°C в течение 1,5 часов. К горячей реакционной смеси прикапывают 5 мл 1М раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и размешивают в течение 2,5 часов (реакция 3). По истечении времени реакционную смесь фильтруют в мерный стакан, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 50 мл абсолютного этилового спирта. Продукт собирается на дне мерного стакана в виде темно-красного масла...»



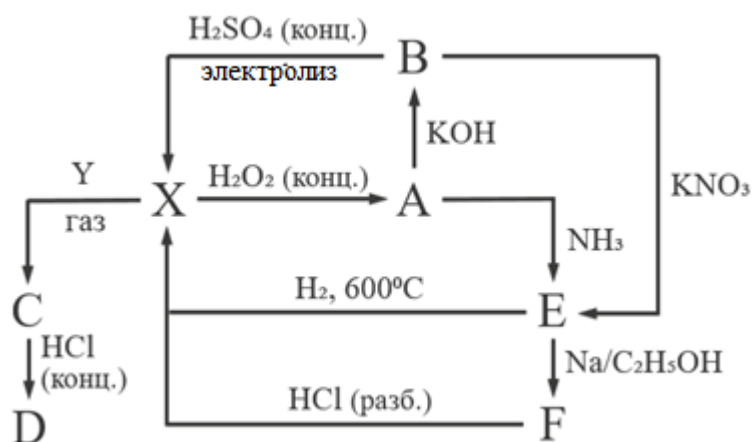
4. Составьте уравнения описанных реакций. Для чего раствор подкисляют уксусной кислотой до pH 6?

Задание 5



Томтор — одно из крупнейших месторождений редкоземельных металлов в Якутии и в мире в целом. Ресурсов месторождения достаточно, чтобы обеспечить редкоземельными металлами 14 из 27 критических технологий, развитие которых предусмотрено программой повышения конкурентоспособности российской промышленности. Прогнозные ресурсы составляют 154 млн тонн руды с очень высоким содержанием оксидов 10 редкоземельных элементов, одним из которых является **X**.

Ниже дана схема превращений с участием элемента **X**:



Дополнительно известно, что:

X — очень редко встречающийся металл, его содержание в земной коре около $7 \cdot 10^{-8} \%$ по массе, причем молекулярная масса металла **X** превышает 100 г/моль. Единственным бинарным соединением в схеме является вещество **C**, которое представляет собой темно-коричневые кристаллы, а раствор **D** имеет зелено-коричневый цвет. Массовая доля элемента **X** в веществе **C** в 5,82 раза больше массовой доли противоиона, образованного газом **Y**. **Y** — простое вещество, которое при н. у. представляет собой газ без цвета и запаха. Вещество **F** является комплексным соединением.

Вопросы:

1. Расшифруйте цепочку превращений, приведите формулы и названия веществ **A-F**, **X** и **Y**.
2. Составьте уравнения протекающих реакций.
3. Соединение **A** можно также получить при действии на **X** а) концентрированной серной кислоты при нагревании; б) концентрированной азотной кислоты. Составьте уравнения обеих реакций.
4. Приведите уравнение полной диссоциации вещества **D**.
5. Каким образом можно получить вещество **B** из **X**?

Задание 6



МОНООКСИД АЗОТА

Монооксид азота (NO) является одним из представителей устойчивых соединений-радикалов. Получают его чаще всего из солей азотистой кислоты – нитритов калия или натрия. Примерами способов превращения нитритов в NO являются реакции нитрита калия с подкисленными серной кислотой растворами йодида калия (**реакция 1**) или желтой кровяной соли (**реакция 2**). Менее предпочтительна реакция с разбавленной серной кислотой в отсутствие восстановителей (**реакция 3**).

Вопросы:

1. Какие еще устойчивые при н.у. газы являются радикалами? Приведите два примера.
2. Запишите **реакции 1 – 3**. Объясните, почему **реакция 3** менее удобна для получения NO.

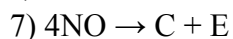
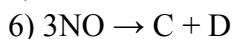
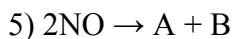
Для получения сухого газа можно использовать твердофазную реакцию оксида хрома(III) со смесью нитрата и нитрита калия в массовом соотношении $m(\text{KNO}_2) : m(\text{KNO}_3) = 2,53$ (**реакция 4**). Эта реакция проводится при нагревании.

3. Рассчитайте мольное соотношение $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3)$ в этой смеси. В дальнейшем считайте, что это соотношение соответствует стехиометрии реакции.

4. Запишите уравнение **реакции 4**, считая, что единственным газообразным продуктом является NO, а в твердой фазе остается единственное вещество.

5. Рассчитайте массу оксида хрома(III), необходимого для реакции с 10,00 г вышеупомянутой смеси нитрата и нитрита калия.

Несмотря на свою стабильность при нормальных условиях, NO неустойчив к разложению. Так, при температурах 1000 – 1200 °C он разлагается по **реакции 5**. При высоком давлении и умеренно высокой температуре происходит **реакция 6**. А при поглощении газа цеолитом – **реакция 7**. Уравнения этих реакций с коэффициентами приведены ниже:



Для **реакции 6** известны значения $\Delta_f H^\circ = -155,4$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ = -172,1$ Дж/(моль·К).

6. Определите продукты каждой из реакций (вещества А – Е), запишите их формулы.

7. Рассчитайте константу равновесия **реакции 6** при 800 К.

В сосуде объемом 2,0 л нагревали NO до температуры 800 К, причем начальное давление NO при 800 К составляло 10 бар.

8. Рассчитайте количество NO (моль) в сосуде после окончания **реакции 6** (при наступлении химического равновесия), если объем сосуда и температура внутри него постоянны.

Если Вы не смогли решить составленное Вами уравнение, то, пожалуйста, запишите в ответ это уравнение.

9. В каком случае конечное парциальное давление NO будет больше: если реакцию проводить при постоянном давлении и температуре, или при постоянном объеме и температуре?

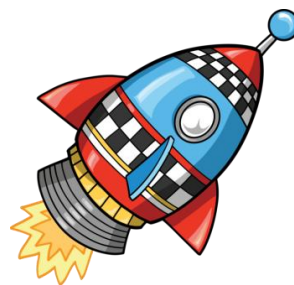
Справка: продукты и реагенты входят в выражение для K_p в виде равновесных давлений, выраженных в барах, $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$. Константа равновесия выражается через изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

СТАРШАЯ ЛИГА

Задание 1

РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО



Большинство космических путешествий осуществляется благодаря использованию химического ракетного топлива. Топливная смесь должна включать в себя пару окислитель-восстановитель, которые в результате химического взаимодействия выделяют газообразные продукты, совершающие работу, и теплоту, идущую на нагрев выделившихся газов.

Одним из распространенных твердых окислителей, используемых в ракетном топливе, является перхлорат аммония. В качестве восстановителя в паре с ним обычно употребляют органические полимеры, например, полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$ или полиизопрен $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$.

Вопросы:

1. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в двигателе ракеты, при использовании в качестве окислителя перхлората аммония, а в качестве восстановителя: а) полиэтилен, б) полиизопрен. Считайте, что в обеих реакциях получаются одни и те же продукты, и на окисление 1 г полиизопрена необходимо 9,672 г перхлората аммония.

В уравнениях реакций для простоты рекомендуется записывать формулы полимеров в виде мономерных звеньев.

Можно найти связь между используемым топливом и развиваемой скоростью полета. Для моделирования космического полета можно воспользоваться формулой Циолковского, согласно которой начальная масса ракеты с топливом (m_0), масса ракеты без топлива (m), скорость истечения газов из двигателя ракеты (v_0) и максимальная скорость, которой достигнет ракета (v), связаны соотношением:

$$\frac{m_0}{m} = e^{\frac{v}{v_0}}$$

При этом скорость истечения газов прямо пропорциональна корню из отношения температуры газов в Кельвинах к средней молярной массе газов: $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{\text{ср}}}}$.

То есть, успех полета (максимальная скорость, которую способна развить ракета) напрямую зависит от термохимии реакции между окислителем и восстановителем.

Допустим, для космического путешествия в качестве ракетного топлива используется смесь перхлората аммония и полиэтилена в стехиометрическом соотношении. Известны термохимические данные: теплота сгорания полиэтилена в кислороде в расчете на 1 моль CH_2 -групп равна $Q_1 = 660$ кДж/моль, теплота разложения перхлората аммония на простые

вещества и газообразную воду в расчете на 1 моль соли равна $Q_2 = 188$ кДж/моль. Также известна теплота газофазной реакции (в расчете на 1 моль кислорода):



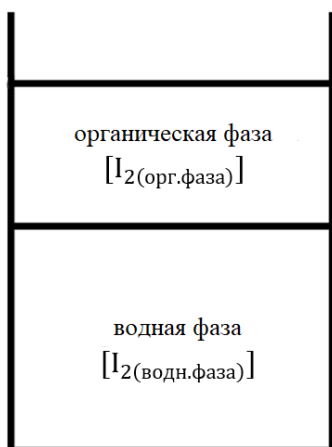
2. Рассчитайте значение средней молярной массы газов $M_{\text{ср}}$, образующихся в ходе химической реакции перхлората аммония с полиэтиленом.
3. Рассчитайте массовые доли полиэтилена и перхлората аммония в стехиометрической смеси, соответствующей протекающей между ними химической реакции.
4. Найдите тепловой эффект реакции, протекающей в нашем ракетном двигателе, и выразите его в единицах: а) кДж на 6 моль перхлората аммония, б) кДж на килограмм смеси.
5. Считая, что теплоемкости газообразного HCl и азота равны 31 Дж/(моль·К) (каждая), газообразной воды – 40 Дж/(моль·К), углекислого газа – 54 Дж/(моль·К), рассчитайте температуру T газов, образующихся в ходе реакции. Исходите при этом из предположения, что 80% теплоты, выделяющейся в ходе реакции, идет на нагрев образующихся газов. Начальную температуру считайте равной 300 К.
6. Найдите скорость v_0 истечения газов из двигателя, зная, что скорость истечения углекислого газа при температуре 3000 К равна 1,1 км/с.
7. Пусть масса корпуса ракеты без топлива равна 20 т. Найдите минимальную массу топливной смеси, которая необходима для того, чтобы ракета достигла скорости $v = 5$ км/с.
8. Часто в топливные смеси полимера и окислителя добавляют твердый металл, например, алюминий. В реакциях, в которые вступает алюминий, газов не образуется. Объясните, какова роль металлов в подобных смесях?

Задание 2



ЭКСТРАКЦИЯ ЙОДА

Часто перед химиками-экспериментаторами возникает задача извлечь йод из водного раствора: для его очистки, для его отделения, для демонстрации красочных опытов. Одним из простых способов сделать это является экстракция йода органическими растворителями (путем добавления органического растворителя к водному раствору, в результате чего часть растворенного вещества переходит в органическую фазу).



1. Как окрашены спиртовые и бензольные растворы йода?

2. Как можно получить синий раствор йода?

Процесс экстракции характеризуется соответствующей константой распределения (константа равновесия перехода $I_{2(\text{водн.})} \rightarrow I_{2(\text{орг.})}$). Константу распределения можно сходным образом выразить как через равновесные концентрации йода в органической и водной фазе, так и через растворимость йода в соответствующих растворителях:

$$K_{D(\text{орг.фаза-вода})} = \frac{[I_{2(\text{орг.фаза})}]}{[I_{2(\text{водн.фаза})}]} = \frac{s(I_{2(\text{орг.фаза})})}{s(I_{2(\text{водн.фаза})})}$$

После окончания процесса экстракции йода органическим растворителем А из насыщенного водного раствора (над кристаллическим йодом), концентрация йода в воде оказалась в 208 раз меньше, чем в растворителе А. При этом растворимость йода в чистой воде составляет 0,280 г/л. Пренебрегая существованием немолекулярных форм йода в растворах, а также растворимостью растворителей друг в друге, решите следующие задания:

3. Рассчитайте константу распределения йода между растворителем А и водой, а также растворимость йода в растворителе А (**в моль/л**). Считайте данные задачи достаточно точными и ответ дайте с точностью до **4 значащих цифр**.

После экстракции йода из 100 мл насыщенного водного раствора (над кристаллическим йодом) с помощью 10 мл органического растворителя В, не смешивающегося с водой, концентрация йода в водной фазе упала в 37,5 раз по сравнению с исходной.

4. Рассчитайте константу распределения йода в системе растворитель В – вода и константу распределения йода в системе растворитель В – растворитель А, считая, что растворители между собой не смешиваются.

5. Рассчитайте растворимость йода в растворителе В (**в моль/л**). Считайте данные задачи достаточно точными и ответ дайте с точностью до **4 значащих цифр**.

10,00 г твердого йода поместили в колбу, в которую последовательно налили воду, растворители А и В. Весь йод растворился, причем суммарный объем трех растворов составил 677 мл. После тщательного перемешивания содержимого колбы и расслоения жидкостей, все три фазы (раствор I_2 в А, раствор I_2 в В, раствор I_2 в воде) представляли собой насыщенные растворы. Известно, что объем добавленного растворителя В больше объема растворителя А на 10 мл.

6. Определите объемы воды, растворителей А и В в полученной трехфазной системе.

7. Предложите два принципиально разных химических способа перевести большую часть йода в водную фазу в системе вода – растворитель В (в виде любого соединения), считая, что В – ароматический углеводород. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Задание 3

ПРО МЕД



Мед является сладостью и используется в приготовлении многих десертов. Кроме своих уникальных для кулинарии свойств, мед обладает еще и антибактериальной активностью.

Считается, что главным образом антибактериальная активность меда обусловлена присутствием в нем низкомолекулярного вещества А. Вещество А в меде образуется в результате действия кислорода на Х (один из двух главных моносахаридов в меде) в присутствии фермента Х-оксидазы. В реакции также поглощается 1 молекула воды.

В последней реакции выделяется также 1 молекула кислоты В, которая выполняет роль регулятора кислотности в меде, создавая в меде рН, также влияющий на антибактериальную активность. Кислота В содержит 36,7% углерода и 57,1% кислорода по массе.

Вопросы:

1. Определите структурные формулы и брутто-формулы А, кислоты В и Х, если дополнительно известно, что А легко разлагается на более простые продукты в присутствии фермента каталазы или диоксида марганца, а Х является одним из главных источников сладкого вкуса меда. Напишите уравнение реакции образования А и В из Х.

2. Какой моносахарид, кроме Х, содержится в меде в больших количествах? Назовите его. Какого моносахарида в меде больше?

Однако, как выяснилось, не во всех видах меда содержатся заметные количества А. Было обнаружено, что в этом случае веществом, проявляющим антибактериальную активность, является вещество С. Оно образуется в результате медленной самопроизвольной дегидратации дигидроксиацетона либо глицеральдегида и не содержит в своем составе

циклических фрагментов. Ферментативно эти же превращения могут происходить с монофосфатами дигидроксиацетона и глицеральдегида.

3. Приведите структурные формулы дигидроксиацетона, глицеральдегида, монофосфата дигидроксиацетона и монофосфата глицеральдегида.

4. Определите структуру вещества С, если известно, что С дает реакцию серебряного зеркала.

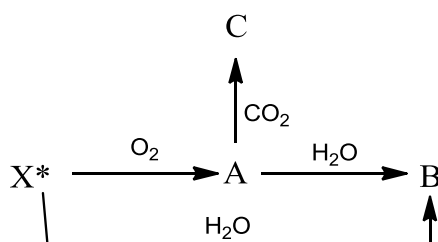
5. В результате какого биохимического процесса в организме из 1 молекулы Х образуются 1 молекула монофосфата дигидроксиацетона и 1 молекула глицеральдегидфосфата? Какое вещество, обладающее таким же углеродным скелетом, что и С, является итоговым продуктом этого процесса? Приведите его структурную формулу и название.

Задание 4



РАДИОАКТИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Элемент **X** является жизненно важным для жизнедеятельности человека. Ниже приведена цепочка превращений одного из его радиоактивных изотопов **X***.



1. Рассчитайте период полураспада изотопа элемента **X***, если:
Активность 1 г вещества **A** составляет 147 кБк, по истечении 36,4 млн лет она уменьшится на 2%. В реакциях образования вещества **B** из **X*** происходит выделение H_2 , а из **A** происходит выделение O_2 . При реакции **A** с CO_2 также происходит выделение O_2 . Разница атомных масс **X** и **X*** составляет 1.
2. Определите элемент **X** и вещества **A-C**. Напишите уравнения химических реакций.
Радионуклид **X*** преимущественно претерпевает β^- -распад с максимальной энергией частиц $E_{\beta, \max} = 1,31$ МэВ. β -излучатели наиболее опасны при попадании внутрь организма, однако радиоактивность, создаваемая изотопом **X***, представляет собой фоновую «человеческую» радиоактивность.
3. Напишите реакцию β^- -распада **X***.
4. Рассчитайте удельную энергию (Дж/кг), поглощенную телом, в течение 24 часов которую получит человек массой 70 кг, если в организме человека массовое содержание элемента **X** – 0,3%, а мольная доля радиоактивного изотопа **X*** – 0,0117%. Среднюю энергию β -частиц считать равной 0,4 $E_{\beta, \max}$, выведением из организма пренебречь. Как называется рассчитанная величина?
5. Определите, насколько безопасна рассчитанная величина для человека, если для населения предельная величина составляет 1 мЗв в год.

Справочные данные:

1Бк (беккерель) = 1 распад / 1с,

1эВ (электронвольт) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж,

1Зв (зиверт) = 1 Дж/ 1кг для β -частиц

Основной закон радиоактивного распада $A = A_0 e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, Активность $A = \lambda N$

A_0 – активность вещества в начальный момент времени;

λ – радиоактивная постоянная;

$T_{1/2}$ – период полураспада;

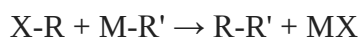
N – число радиоактивных частиц.

Задание 5



НОБЕЛЕВСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции кросс-сочетания – обширный класс реакций, которые включают взаимодействие между двумя разными органическими субстратами (чаще всего, элементоорганическими соединениями и органическими галогенидами), приводящее к образованию новой углерод-углеродной связи:

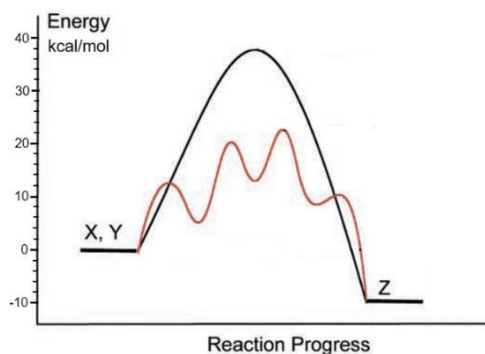


Важной задачей современной органической химии является разработка высокоселективных реакций кросс-сочетания, которые играют ключевую роль в синтезе сложных функционализированных органических молекул. В 2010 году Нобелевской премией по химии были награждены трое ученых – Ричард Хек (1931, США), Эичи Негиши (1935, Япония) и Акира Судзуки (1930, Япония) за разработку реакций кросс-сочетания, катализируемых металлоорганическими комплексами палладия (II). Благодаря низкой стоимости палладиевых комплексов, их исключительной селективности по отношению ко многим функциональным группам, высоким выходам и мягким условиям протекания Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания в настоящее время имеют принципиальное значение в тонком органическом синтезе. Ниже представлены общие схемы реакций:

Реакция Хека $R^1X + R^2\text{CH=CH}_2 \xrightarrow{[Pd], \text{ base}} R^2\text{CH=CH}R^1$ $R^1 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkyl}$ $R^2 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkyl}$ $X = \text{Cl, Br, I, OTf, OTs, N}_2^+$	Реакция Негиши $R^1X + R^2ZnX \xrightarrow{[Pd]} R^1-R^2 + ZnX_2$ $R^1 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, acyl}$ $R^2 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl}$ $X = \text{Cl, Br, I, OTf, OAc}$
Реакция Сузуки $R^1X + R^2B(Y)_2 \xrightarrow{[Pd], \text{ base}} R^1-R^2$ $R^1 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkyl}$ $R^2 = \text{alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl}$ $X = \text{Cl, Br, I, OTf}$ $Y = \text{alkyl, OH, O-alkyl}$	Реакция Соногаширы $R^1X + R^2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{[Pd], \text{ Cu(I)-salt, base}} R^2\text{C}\equiv\text{CR}^1$ $R^1 = \text{alkenyl, (hetero)aryl}$ $R^2 = \text{H, alkenyl, (hetero)aryl, alkyl}$ $X = \text{Cl, Br, I, OTf}$

Вопросы:

1. В чем заключается явление катализа? Какие вещества называются катализаторами?



На рисунке приведен энергетический профиль схематической реакции $X + Y = Z$ без и в присутствии катализатора.

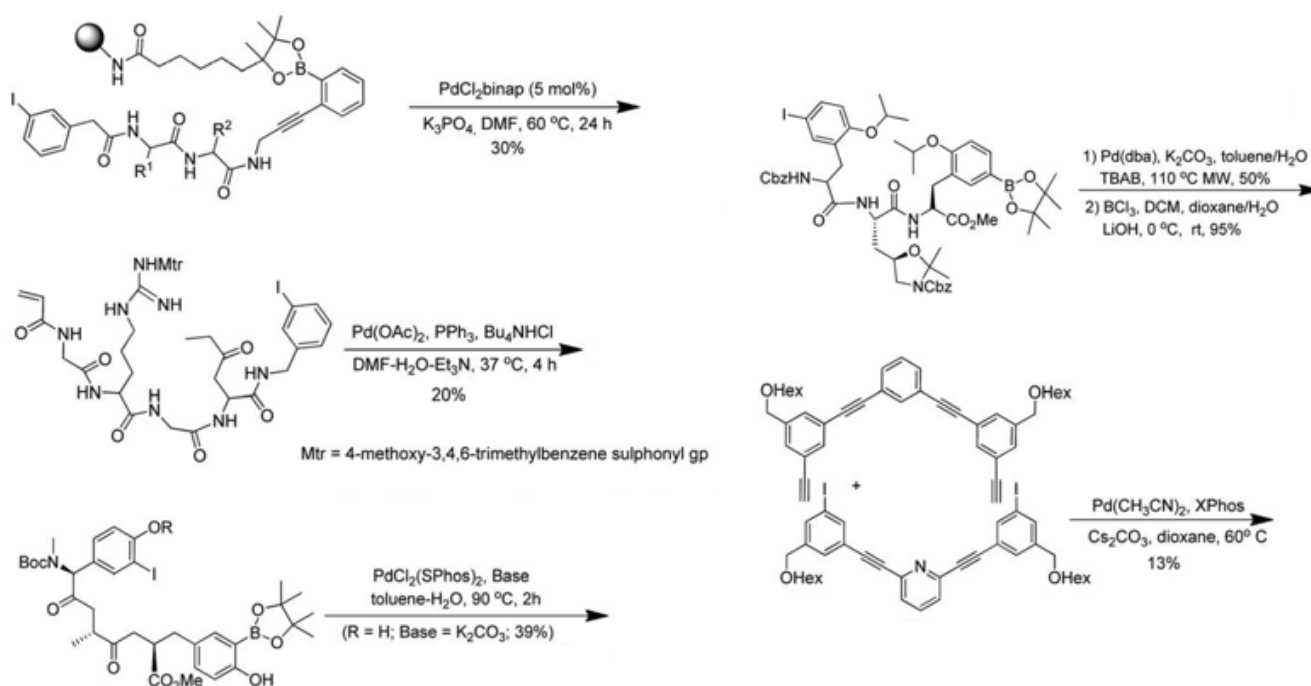
2. Какие из двух энергетических профилей соответствуют реакции в присутствии катализатора и некатализуемой реакции? Оцените значение энергии активации для каждого из путей реакции. Протекает ли реакция самопроизвольно с термодинамической точки зрения?

Особая заслуга Р. Хека, Э. Негиши и А. Сузуки состоит в том, что они осуществили реакции кросс-сочетания при sp и sp^2 -гибридизованных атомах углерода, для которых ранее, данные реакции протекали с низкой селективностью и малыми выходами. Атомы галогенов при sp и sp^2 -гибридизованных атомах углерода имеют очень низкую реакционную способность, однако, катализаторы на основе комплексов палладия (II) чрезвычайно активны по отношению ко связи $C - Hal$ и облегчают её разрыв, тем самым обеспечивая практическую целесообразность (исключительную селективность и высокие выходы) реакций кросс-сочетания.

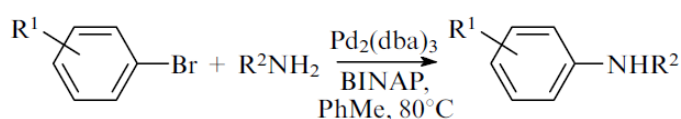
3. Изобразите в общем виде структуры всех возможных продуктов реакций кросс-сочетания при sp - и sp^2 -гибридизованных атомах углерода.

В настоящее время Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания являются доминирующим направлением синтеза *аннуленов* — циклических систем, содержащих сопряженные двойные связи. Бензаннуленовые системы являются неотъемлемым компонентом большого числа биологически активных соединений, а их синтетические аналоги разрабатываются для адресной доставки лекарств и лечения злокачественных новообразований.

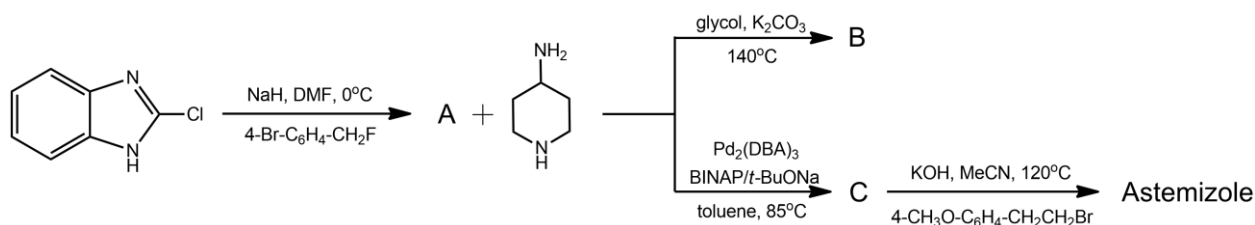
4. Приведите структурные формулы веществ, получаемых в приведенных ниже Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания:



В 1994 году американскими химиками Бухвальдом и Хартвигом был описана необычная реакция получения N-замещенных анилинов, протекающая в присутствии комплексов палладия (II):



Реакция характеризуется высокой региоспецифичностью, а ее направление и механизм существенно отличаются от обычных реакций нуклеофильного замещения. Аминирование по Бухвальду-Хартвигу в данное время является мощным инструментом для создания связей углерод-азот и, в частности, используется в синтезе антигистаминного (противоаллергического) препарата Астемизол, схема синтеза которого приведена ниже:



5. Расшифруйте цепочку превращений и приведите структурные формулы веществ А-С и препарата Астемизол.

Металлорганические комплексы палладия (II) в качестве катализаторов для реакций кросс-сочетания были впервые использованы в 70-х годах прошлого века, однако, первые некатализируемые версии реакций кросс-сочетания были известны еще во второй половине XIX века. За одну из таких реакций в 1912 году была вручена Нобелевская премия по химии.

6. Приведите не менее 2-х примеров некатализируемых реакций кросс-сочетания. Какой известный ученый удостоился Нобелевской премии в 1912 году?

Задание 6

МОНООКСИД АЗОТА



Монооксид азота (NO) является одним из представителей устойчивых соединений-радикалов. Получают его чаще всего из солей азотистой кислоты – нитритов калия или натрия. Примерами способов превращения нитритов в NO являются реакции нитрита калия с подкисленными серной кислотой растворами йодида калия (**реакция 1**) или желтой кровяной соли (**реакция 2**). Менее предпочтительна реакция с разбавленной серной кислотой в отсутствие восстановителей (**реакция 3**).

Вопросы:

1. Какие еще устойчивые при н.у. газы являются радикалами? Приведите два примера.
2. Запишите **реакции 1 – 3**. Объясните, почему **реакция 3** менее удобна для получения NO.

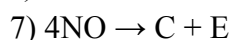
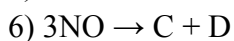
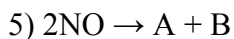
Для получения сухого газа можно использовать твердофазную реакцию оксида хрома(III) со смесью нитрата и нитрита калия в массовом соотношении $m(\text{KNO}_2) : m(\text{KNO}_3) = 2,53$ (**реакция 4**). Эта реакция проводится при нагревании.

3. Рассчитайте мольное соотношение $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3)$ в этой смеси. В дальнейшем считайте, что это соотношение соответствует стехиометрии реакции.

4. Запишите уравнение **реакции 4**, считая, что единственным газообразным продуктом является NO, а в твердой фазе остается единственное вещество.

5. Рассчитайте массу оксида хрома(III), необходимого для реакции с 10,00 г вышеупомянутой смеси нитрата и нитрита калия.

Несмотря на свою стабильность при нормальных условиях, NO неустойчив к разложению. Так, при температурах 1000 – 1200 °С он разлагается по **реакции 5**. При высоком давлении и умеренно высокой температуре происходит **реакция 6**. А при поглощении газа цеолитом – **реакция 7**. Уравнения этих реакций с коэффициентами приведены ниже:



Для **реакции 6** известны значения $\Delta_f H^\circ = -155,4 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f S^\circ = -172,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

6. Определите продукты каждой из реакций (вещества А – Е), запишите их формулы.

7. Рассчитайте константу равновесия **реакции 6** при 800 К.

В сосуде объемом 2,0 л нагревали NO до температуры 800 К, причем начальное давление NO при 800 К составляло 10 бар.

8. Рассчитайте количество NO (моль) в сосуде после окончания **реакции 6** (при наступлении химического равновесия), если объем сосуда и температура внутри него постоянны.

Если Вы не смогли решить составленное Вами уравнение, то, пожалуйста, запишите в ответ это уравнение.

9. В каком случае конечное парциальное давление NO будет больше: если реакцию проводить при постоянном давлении и температуре, или при постоянном объеме и температуре?

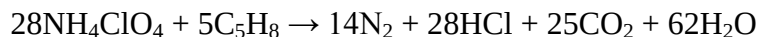
Справка: продукты и реагенты входят в выражение для K_p в виде равновесных давлений, выраженных в барах, $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$. Константа равновесия выражается через изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

РЕШЕНИЯ МЛАДШАЯ ЛИГА

Задание 1

1. Наиболее вероятные продукты окисления углеводородов перхлоратом аммония – это углекислый газ, вода, азот и хлороводород. Запишем реакцию с такими продуктами для полиизопрена в расчете на мономерное звено C_5H_8 :



Согласно такому уравнению, на окисление 1 г C_5H_8 пойдет:

$$m(NH_4ClO_4) = n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4) = \frac{28}{5} \cdot \frac{m(C_5H_8)}{M(C_5H_8)} \cdot M(NH_4ClO_4) = 9,672 \text{ г}$$

Поскольку масса перхлората аммония совпала с данной в условии задачи, то реакция окисления полиизопрена идет согласно написанному уравнению.

Значит, в реакции с полиэтиленом (мономерное звено CH_2) образуются те же продукты, и уравнение реакции с полиэтиленом имеет вид:



2. В результате реакции 6 моль NH_4ClO_4 с эквивалентным количеством полиэтилена, количество образовавшихся газов n составит:

$$n = 3 + 5 + 6 + 14 = 28 \text{ моль}$$

Их масса m равна: $m = 3 \cdot 28 + 5 \cdot 44 + 6 \cdot 36,5 + 14 \cdot 18 = 775 \text{ г}$

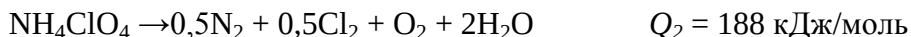
Значит, средняя молярная масса $M_{\text{ср}}$ образующейся газовой смеси равна: $M_{\text{ср}} = \frac{m}{n} = 27,7 \text{ г/моль}$

3. Для вычисления массовых долей в стехиометрической смеси, рассмотрим смесь 6 моль перхлората аммония и 5 моль полиэтилена (в расчете на мономер CH_2). Массовые доли веществ в смеси составляют:

$$w(NH_4ClO_4) = \frac{n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4)}{n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4) + n(CH_2) \cdot M(CH_2)} = \frac{6 \cdot 117,5}{6 \cdot 117,5 + 5 \cdot 14} = 0,910$$
$$w(CH_2) = 1 - w(NH_4ClO_4) = 1 - 0,910 = 0,090$$

Значит, в процентах массовые доли составляют: 91,0% для NH_4ClO_4 , 9,0% для полиэтилена.

4. Запишем реакции, для которых известны тепловые эффекты, и реакцию полиэтилена с 6 моль перхлората аммония, тепловой эффект которой необходимо рассчитать:



Как видим, последняя реакция получается сложением 5 первых реакций, 6 вторых и вычитанием 1,5 третьих реакций. Значит, по закону Гесса:

$$Q = 5Q_1 + 6Q_2 - 1,5Q_3 = 4257 \text{ кДж}$$

Полученное значение теплоты соответствует реакции 6 моль NH_4ClO_4 с 5 моль CH_2 -групп полиэтилена, то есть 4257 кДж теплоты выделяется из массы смеси m_0 , равной:

$$m_0 = 6 \cdot M(NH_4ClO_4) + 5 \cdot M(CH_2) = 775 \text{ г} = 0,775 \text{ кг}$$

Тогда тепловой эффект, выраженный в кДж на 1 кг смеси (пункт (б)), составит:

$$Q' = \frac{4257 \text{ кДж}}{0,775 \text{ кг}} = 5493 \text{ кДж на 1 кг смеси}$$

5. При образовании 3 моль N_2 , 5 моль CO_2 , 6 моль HCl и 14 моль H_2O выделяется, как выяснилось в предыдущем пункте, 4257 кДж теплоты, из которых 80% идет на нагрев выделившихся газов. Рассчитаем, исходя из этого, температуру T газов:

$$3C_{N_2} \cdot (T - 300) + 5C_{CO_2} \cdot (T - 300) + 6C_{HCl} \cdot (T - 300) + 14C_{H_2O} \cdot (T - 300) = 4257000 \cdot 0,8$$

$$T = 300 + \frac{4257000 \cdot 0,8}{3C_{N_2} + 5C_{CO_2} + 6C_{HCl} + 14C_{H_2O}} = 3371 \text{ К}$$

6. Поскольку скорость истечения $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{cp}}}$, то можно найти отношение скоростей истечения CO_2 , данной в условии, и неизвестной скорости для нашей газовой смеси:

$$\frac{v_0}{v_{CO_2}} = \sqrt{\frac{TM_{CO_2}}{T_{CO_2}M_{cp}}} = \sqrt{\frac{3371 \cdot 44}{3000 \cdot 27,7}} = 1,336;$$

$$v_0 = 1,336v_{CO_2} = 1,47 \text{ км/с}$$

7. Если масса топлива равна x тонн, то масса ракеты на старте равна $x + 20$ тонн. Значит, по формуле Циолковского:

$$\frac{x + 20}{20} = e^{\frac{5}{1,47}}$$

Решая полученное уравнение, получим $x = 580$ тонн. То есть для того, чтобы разогнаться до подобных скоростей, масса топлива должна превосходить массу корабля почти в тридцать раз!

8. Металл (алюминий, магний) вступает в сильно экзотермические реакции с окислителями, поэтому использование металлов повышает температуру газов, а, следовательно, и скорость их истечения из двигателя. Это ускоряет разгон ракеты и повышает ее скорость.

Другим объяснением и следствием экзотермичности реакций является то, что за счет реакций металлов с окислителем реакционная смесь разогревается, и реакции окисления полимера идут быстрее, что обеспечивает более эффективное выделение газов и тепла.

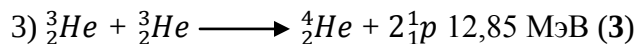
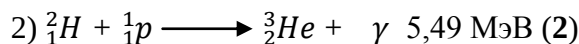
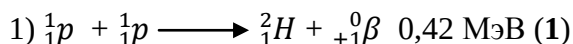
Система оценивания и разбалловка:

- | | | |
|----|--|---------|
| 1. | Верно записанные 2 уравнения реакций – по 1,5 б. | 3 балла |
| 2. | Верный расчет значения средней молярной массы | 2 балла |
| 3. | Верный расчет массовых долей компонентов в смеси – по 1,5 б. | 3 балла |
| 4. | Верный расчет значения теплового эффекта в кДж на 6 моль перхлората аммония и кДж/кг смеси – по 2 б. | 4 балла |
| 5. | Верный расчет температуры образующейся газовой смеси | 2 балла |
| 6. | Верный расчет скорости истечения газов | 2 балла |
| 7. | Верный расчет минимально необходимой массы топлива | 2 балла |
| 8. | Любое верное объяснение (достаточно одного фактора из двух) | 2 балла |

ИТОГО 20 баллов

Задание 2

1. Уравнения ядерных реакций:



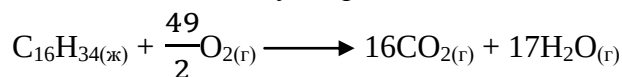
Как видно в последней стадии необходимо два 3_2He . Таким образом, получается, что первая и вторая стадии протекают по два раза. Тогда энергетический эффект всей реакции в расчете на одно ядро гелия-4:

$$E({}^4_2He) = 2E_1 + 2E_2 + E_3 = 2 * 0,42 + 2 * 5,49 + 12,85 = 24,67 \text{ МэВ}$$

2. Рассчитаем, сколько всего электрической энергии вырабатывает солнечная электростанция за год:

$$E = Pt = 1 * 10^6 * 365 * 14 * 60 * 60 = 1,84 * 10^{13} \text{ Дж}$$

Рассчитаем, теплоту сгорания цетана:



$$Q = 17Q_{обр}(H_2O_{(г)}) + 16Q_{обр}(CO_{2(г)}) - Q_{обр}(C_{16}H_{34(ж)}) = 17 * 242 + 16 * 394 - 375 = 10043 \text{ кДж} - \text{на 1 моль цетана.}$$

Найдем количество вещества цетана:

$$E = \eta Qn$$
$$n = \frac{E}{\eta Q} = \frac{1,84 * 10^{13}}{0,4 * 10043 * 10^3} = 4,6 * 10^6 \text{ моль}$$

Отсюда масса:

$$m = n * M = 4,6 * 10^6 * 226 = 1,04 * 10^9 \text{ г} = 1040 \text{ т}$$

3. Переводим МэВ в Дж:

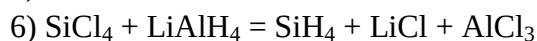
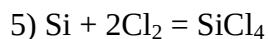
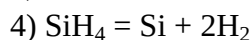
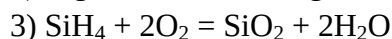
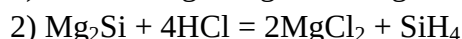
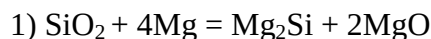
$$E({}^4_2He) = 24,67 * 1,6 * 10^{-19} * 10^6 = 3,95 * 10^{-12} \text{ Дж}$$

Найдем число ядер и количество вещества:

$$N = \frac{E}{E({}^4_2He)} = \frac{1,84 * 10^{13}}{3,95 * 10^{-12}} = 4,66 * 10^{24}$$
$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{4,66 * 10^{24}}{6,02 * 10^{23}} = 7,74 \text{ моль}$$

4. **X** – Si, **A** – SiO₂, **B** – Mg₂Si, **C** – SiH₄, **D** – SiCl₄

Уравнения реакций:



Система оценивания и разбалловка:

1.	За ядерные реакции	0,5 x 3 = 1,5 балла
	За расчет энергии	1 балл
2.	Расчет энергии за год	1 балл
	Уравнение реакции	1 балл
	Расчет Q	1 балл
	Расчет массы	1 балл
3.	Расчет количества вещества ядер	1 балл
4.	Определение веществ	0,5 x 5 = 2,5 балла
	Уравнения реакций	0,5 x 6 = 3 балла
ИТОГО		13 баллов

Задание 3

1. При реакции **X** с водой происходит выделение H_2 . Из этого можно сделать вывод о том, что это щелочной или щелочноземельный металл. При реакции **A** с водой и CO_2 происходит выделение O_2 . Поэтому **A** может быть пероксидом или надпероксидом. Далее для полной расшифровки цепочки необходимо произвести расчет периода полураспада и молекулярной массы **A**.

Период полураспада находим из основного закона радиоактивного распада:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Принимаем $A = 0,98A_0$, затем логарифмируя, получаем:

$$\ln(0,98) = -\lambda * t$$
$$\lambda = \frac{-\ln(0,98)}{t} = \frac{-\ln(0,98)}{36,4 * 10^6} = 5,55 * 10^{-10} \text{ лет}^{-1} = 1,76 * 10^{-17} \text{ с}^{-1}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{5,55 * 10^{-10}} = 1,25 * 10^9 \text{ лет} = 1,25 * 10^9 * 365 * 24 * 60 * 60 =$$
$$= 3,94 * 10^{16} \text{ с}$$

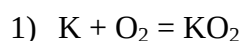
Активность выражается через λ :

$$A = \lambda N$$
$$N = n * N_A = \frac{m}{M} N_A$$
$$A = \lambda \frac{m}{M} N_A$$
$$M = \frac{\lambda m N_A}{A} = \frac{\ln 2 * m N_A}{T_{1/2} * A} = \frac{\ln 2 * 1 * 6,02 * 10^{23}}{3,94 * 10^{16} * 147 * 10^3} = 72 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Данная молекулярная масса может соответствовать только $^{40}K_2O_2$.

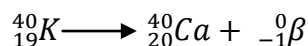
2. **X** – K, **A** – KO_2 , **B** – KOH, **C** – K_2CO_3

Уравнения реакций:



- 2) $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$
 3) $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$
 4) $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$

3. Реакция β^- -распада:



4. Удельная энергия, поглощенная телом называется поглощенной **дозой**. Она выражается следующим образом:

$$D = \frac{E}{m}$$

E – суммарная средняя энергия частиц за промежуток времени, m – масса.

$$E = 0,4 E_{\beta, \max} * N(\beta - \text{частиц за } 24\text{ч}) = 0,4 E_{\beta, \max} * At$$

$$A = \lambda N = \lambda n N_A = \lambda \frac{m \omega(K)}{M(K)} \chi N_A$$

$\omega(K)$ - массовая доля калия, χ - мольная доля калия-40

$$A = 1,76 * 10^{-17} \frac{70 * 10^3 * 0,003}{39} * 0,0117 * 10^{-2} * 6,02 * 10^{23} = 6675 \text{ Бк}$$

$$E = 0,4 E_{\beta, \max} * A * t = 0,4 * 1,31 * 10^6 * 1,6 * 10^{-19} * 6675 * 24 * 60 * 60 = \\ = 4,8 * 10^{-5} \text{ Дж}$$

$$D = \frac{4,8 * 10^{-5}}{70} = 6,9 * 10^{-7} \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$$

5. За год получается:

$$6,9 * 10^{-7} * 365 = 2,5 * 10^{-4} \text{ Зв} = 0,25 \text{ мЗв}$$

что в 4 раза меньше предельного значения.

Система оценивания и разбалловка:

1. Расчет периода полураспада	2 балла
2. Определение неизвестных веществ	1 х 4 = 4 балла
Уравнения реакций	0,5 х 4 = 2 балла
3. Реакция распада	1 балл
4. Расчет поглощенной дозы	3 балла
Название величины	1 балл
5. Расчет дозы за год	1 балл
ИТОГО	14 баллов

Задание 4

1. Системой с минимальной эвтектической точкой является система $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$ с $T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$. Поскольку все эвтектические точки лежат в узком интервале от 100 до 120°C любой выбор может быть засчитан как верный **при верном указании эвтектических точек на фазовых диаграммах.**

Составы эвтектических систем:

Мольные соотношения, %	m_{AlCl_3} , г	$m_{\text{смеси}}$, г	m_{AlCl_3} на 1 г смеси, мг
58 mol. % AlCl_3 / 42 mol. % LiCl	77,43	95,28	813
66 mol. % AlCl_3 / 34 mol. % KCl	88,11	113,44	777
75 mol. % AlCl_3 / 25 mol. % CaCl_2	100,13	127,88	783
49 mol. % AlCl_3 / 51 mol. % ZnCl_2	65,42	134,78	485

Минимальное количество AlCl_3 приходится на эвтектическую смесь $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$.

Ошибка в измерениях мольного содержания компонентов должна быть **не более 2 mol. %**.

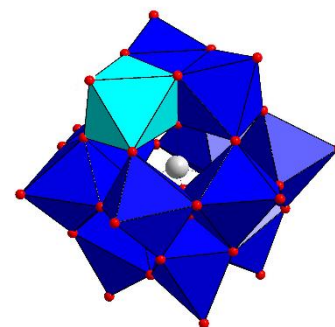
2. Исходя из формул цинковой и хромовой соли, можно установить, что фрагмент $\{\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}\}$ имеет степень окисления -8. Следовательно, степень окисления лантанида составит:

$$\text{Na}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \quad +1 \cdot 13 + x + (-8) \cdot 2 = 0. \quad \text{Отсюда, } x = +3.$$

Теперь выясним степени окисления титана и вольфрама. Вольфрам проявляет разные степени окисления от +2 до +6, однако, наиболее удовлетворительной является степень окисления W^{+6} . Тогда, степень окисления титана составит:

$$\{\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}\}^{-8} \quad y + 6 \cdot 11 + (-2) \cdot 39 = -8. \quad \text{Отсюда, } y = +4.$$

3. Кристаллическая структура аниона $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]$ устроена так, что находящийся в центре ион металла M^{n+} окружают 11 октаэдрических пакетов $[\text{WO}_6]$ и 1 тетраэдрический пакет $[\text{TiO}_4]$. Они выстраиваются так, как показано в предложенной структуре $[\text{W}_6\text{O}_{19}]$: вокруг иона переходного металла координируется 6 октаэдрических пакетов $[\text{WO}_6]$, снизу он окружен 3 октаэдрическими пакетами $[\text{WO}_6]$, а сверху – 2 октаэдрическими пакетами и 1 тетраэдрическим $[\text{TiO}_4]$.



4. В первую очередь, рассчитаем количества реагентов, ушедших на первую реакцию:

$$M(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 23 \cdot 2 + 184 + 16 \cdot 4 = 294 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 32,3/294 = 0,11 \text{ моль}$$

$$m(\text{TiCl}_4) = 1,11 \cdot 1,726 = 1,916 \text{ г}$$

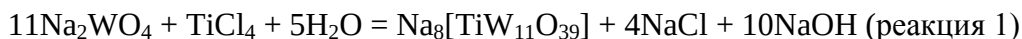
$$M(\text{TiCl}_4) = 48 + 35,5 \cdot 4 = 190 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{TiCl}_4) = 1,916/190 = 0,01 \text{ моль}$$

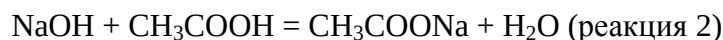
$$n(\text{Na}_2\text{WO}_4) : n(\text{TiCl}_4) = 11:1$$

С учетом того, что степени окисления вольфрама (+6) и титана (+4) не меняются, можно предположить простую ионообменную реакцию между вольфраматом натрия

и тетрахлоридом титана. Из-за неэквивалентного соотношения ионов натрия и хлорид-ионов третьим участником реакции будет вода:



Выделяющуюся в результате этой реакции щелочь нейтрализуют избытком уксусной кислоты:



Рассчитаем количества веществ, ушедших на третью реакцию:

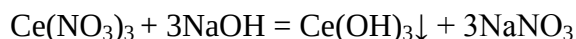
$$n(\text{Na}_8[\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}]) = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 0,005 \cdot 1 = 0,005 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_8[\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}]) : n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 2:1$$



Раствор подкисляют уксусной кислотой до pH 6 для удаления щелочи, чтобы предотвратить осаждение ионов церия из раствора:



Система оценивания и разбалловка:

1.	За выбор системы с минимальной эвтектической точкой	1 балл
	За выбор системы с минимальной эвтектической точкой	1 x 4 = 4 балла
2.	За расчет степеней окисления	1 x 3 = 3 балла
3.	За структуру $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]$	4 балла
4.	За расчет количеств реагентов	1 x 3 = 3 балла
	За уравнения реакций	1 x 3 = 3 балла
	За обоснование подкисления раствора	1 балл
ИТОГО		19 баллов

Задание 5

Опираясь на то, что газ **Y** состоит только из одного элемента, нетрудно догадаться, что речь идет о кислороде. Предположим, что оксид имеет формулу Me_xO_y :

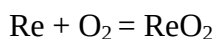
Вычислим молярную массу элемента **X** из оксида **C**. Массовая доля кислорода:

$$100/6,82=14,66\%. \quad \frac{16n}{2x+16n} = 0,1466. \quad x = \frac{13,6544n}{0,2932}$$

n	M	Металл
1	46,6	-
2	93,1	-
3	139,7	-
4	186,3	Re
5	232,9	-

При n = 4 мы вычислили x = 186,3 – это молярная масса рения.

X – это рений. Следовательно, **C** – оксид рения (IV):



$\text{ReO}_2 + 6\text{HCl} = \text{H}_2[\text{ReCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$. **D** – гексахлорренат(IV) водорода или гексахлоррениевая(IV) кислота

Под действием сильных окислителей рений окисляется до Re^{+7}

$2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HReO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. **A** – это метарениевая кислота (или гидрат оксида рения (VII))

$\text{HReO}_4 + \text{KOH} = \text{KReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. **B** – перренат калия

$\text{HReO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. **E** – перренат аммония

$2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{Re} + \text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{KNO}_3 = \text{KReO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

$\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 18\text{Na} + 13\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 13\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + 3\text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

F – наонагидридоренат(VII) натрия

$2\text{Na}_2[\text{ReH}_9] + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + 2\text{Re} + 11\text{H}_2$

$4\text{KReO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{Re} + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

3. Реакции получения вещества **A** из **X**:

$2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HReO}_4 + 7\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Re} + 7\text{HNO}_3 = \text{HReO}_4 + 7\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

4. Уравнение диссоциации вещества **D**

$\text{H}_2[\text{ReCl}_6] = 2\text{H}^+ + \text{ReCl}_6^{2-}$

$\text{ReCl}_6^{2-} = \text{Re}^{+4} + 6\text{Cl}^-$

5. Для получения перрената калия из рения, необходимо к металлическому рению прибавить концентрированный раствор щелочи:

$4\text{Re} + 4\text{KOH} + 7\text{O}_2 = 4\text{KReO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания и разбалловка:

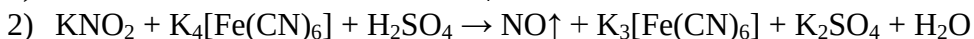
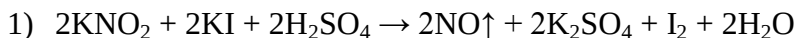
- | | | |
|----|-----------------------------------|----------------------|
| 1. | Вещества A-F, X,Y | 0,5 x 8 = 4 балла |
| 2. | За приведенные реакции | 1 x 10 =10 баллов |
| 3. | За получение A из X | 1 балл x 2 = 2 балла |
| 4. | За уравнение диссоциации | 1 балл |
| 5. | За получение B из X | 1 балл |

ИТОГО 18 баллов

Задание 6

1. Кроме NO, радикалами являются молекулы таких газов, как NO₂, ClO₂.

2. Уравнения *реакций 1 – 3*:

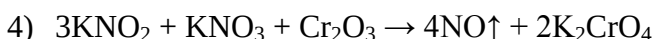


Реакция 3 наименее удобна для получения NO в связи с тем, что она ведет к получению смеси газов (NO и NO₂), и для получения чистого NO она не годится (либо требует дополнительной очистки продукта).

3. Рассчитаем мольное соотношение веществ в смеси, зная молярные массы: $M(\text{KNO}_2) = 85,1$ г/моль и $M(\text{KNO}_3) = 101,1$ г/моль:

$$n(\text{KNO}_2):n(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_2)}{M(\text{KNO}_2)} : \frac{m(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_3)} = \frac{m(\text{KNO}_2)}{m(\text{KNO}_3)} \cdot \frac{M(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_2)} = 2,53 \cdot \frac{101,1}{85,1} = 3$$

4. В *реакции 4* участвуют KNO₂, KNO₃ и Cr₂O₃. Твердым продуктом окисления Cr₂O₃ должен быть хромат калия K₂CrO₄ (дихромат калия термически неустойчив и для него нельзя уравнивать реакцию в соответствии с условием), а единственный газ по условию – это NO:



Стехиометрия этой реакции действительно соответствует соотношению $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3) = 3:1$. Значит, уравнение реакции записано верно.

5. 1 моль Cr₂O₃ ($M = 152,0$ г/моль) реагирует, согласно уравнению *реакции 4*, с 1 моль KNO₃ ($M = 101,1$ г/моль) и 3 моль KNO₂ ($M = 85,1$ г/моль). Это означает, что 152,0 г Cr₂O₃ реагируют с $101,1 + 3 \cdot 85,1 = 356,4$ г смеси KNO₂ и KNO₃. Тогда можно записать пропорцию:

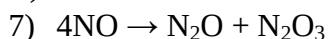
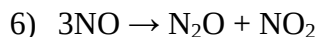
$$\frac{152,0}{356,4} = \frac{m}{10,0}$$

Где m – масса оксида хрома, необходимого для реакции с 10 г смеси нитрата и нитрита калия. Из этого уравнения получаем $m = 4,26$ г.

6. В *реакции 5*, происходящей при 1000 – 1200°C, идет разложение оксида азота на простые вещества, что подтверждается коэффициентами в этой реакции:



В *реакциях 6 и 7* идет диспропорционирование на другие оксиды азота. Выбор оксидов понятен из коэффициентов реакций:



Как видим, **С – это N₂O, D – это NO₂, E – это N₂O₃**.

7. Константа равновесия реакции рассчитывается исходя из формулы:

$$K_p = e^{\frac{T\Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ}{RT}} = e^{\frac{800 \cdot (-172,1) + 155400}{8,314 \cdot 800}} = 14,36$$

8. При постоянном объеме и температуре, давление прямо пропорционально количеству вещества, поэтому можно обозначить конечные (равновесные) давления NO_2 и N_2O за x , и тогда конечное (равновесное) давление NO будет равно $10 - 3x$. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{x^2}{(10 - 3x)^3} = 14,36 \quad (*)$$

Решением этого уравнения является значение $x = 3,045$ бар. Тогда конечное (равновесное) давление NO составит: $p(\text{NO}) = 10 - 3 \cdot 3,045 = 0,865$ бар = 86500 Па.

Количество вещества NO в положении равновесия:

$$n(\text{NO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{86500 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 800} = 0,0260 \text{ моль}$$

9. При проведении реакции 6 при постоянном давлении, конечное (равновесное) давление в системе будет равно 10 бар, а конечный объем меньше 2 л, так как в реакции количество молекул газов уменьшается. Следовательно, чтобы из равновесного положения, описанного в п.8, получить равновесное состояние, которое получится при изобарном процессе, надо уменьшить объем системы (и, соответственно, увеличить общее давление). При этом, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие сместится в сторону уменьшения числа молекул в газовой фазе, то есть в сторону разложения NO .

Это значит, что равновесное парциальное давление NO при постоянном давлении меньше равновесного парциального давления NO при проведении реакции в постоянном объеме. То есть большее парциальное давление NO достигается при проведении реакции 6 в постоянном объеме.

Система оценивания:

- | | | |
|---|---|-----------|
| 1 | Два правильных примера газов – по 1 б. | 2 балла |
| 2 | Верная запись уравнений реакций 1–3 – по 0,5 б.,
правильное объяснение о реакции 3 – 0,5 б. | 2 балла |
| 3 | Верный расчет мольного соотношения веществ в смеси | 1 балл |
| 4 | Верная запись уравнения реакции 4 | 1 балл |
| 5 | Верный расчет массы оксида хрома (III) | 1,5 балла |
| 6 | Правильное определение веществ А – Е – по 0,5 б.
за верно записанную формулу | 2,5 балла |
| 7 | Верный расчет константы равновесия реакции 6 | 1 балл |
| 8 | Верно записанное уравнение для хим. равновесия (*) – 1 б.,
правильный расчет количества NO – 2 б. | 3 балла |
| 9 | Верный ответ – 0,5 б., грамотное объяснение – 1,5 б. | 2 балла |

ИТОГО 16 баллов

РЕШЕНИЯ

СТАРШАЯ ЛИГА

Задание 1

См. задание 1 Младшая лига. (20 баллов)

Задание 2

Решение.

1. Спиртовые растворы йода окрашены в бурый цвет (принимаются варианты: коричневый, коричнево-бурый, красно-бурый). А бензольные растворы имеют фиолетовую окраску.

2. Синий раствор йода можно получить растворением йода в водном растворе крахмала (или спиртовом). Образующийся синий комплекс окрасит раствор в синий цвет.

3. Допустим, в результате экстракции в водной фазе концентрация оказалась равна c , тогда в фазе растворителя А она составила $208c$. Значит, константа распределения равна:

$$K_D (A-вода) = \frac{208c}{c} = 208$$

Для нахождения растворимости йода в растворителе А (в моль/л), переведем данную в условии растворимость йода в воде в нужные нам единицы измерения:

$$s(I_2 \text{ в воде}) = \frac{0,280 \text{ г/л}}{253,8 \text{ г/моль}} = 1,103 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

По условию, константа распределения выражается аналогичным образом как через равновесные концентрации, так и через растворимости йода в соответствующих растворителях (обозначим растворимость буквой s):

$$K_D (A-вода) = \frac{s(I_2 \text{ в А})}{s(I_2 \text{ в воде})} = 208,$$

$$s(I_2 \text{ в А}) = s(I_2 \text{ в воде}) \times K = 208 \cdot 1,103 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,2294} \text{ моль/л}$$

(допускается погрешность ± 1 в последнем знаке)

4. Пусть концентрация йода в воде после экстракции стала равна c . Тогда до экстракции концентрация йода в воде была равна $37,5c$. Общее количество йода, с учетом того, что объем водного раствора равен 0,1 л, равно: $n_{\text{общ}} = 37,5c \times 0,1 = 3,75c$.

Количество йода в водной фазе после экстракции: $n_{\text{вод}} = c \times 0,1 = 0,1c$.

Количество йода в растворе В: $n_B = n_{\text{общ}} - n_{\text{вод}} = 3,75c - 0,1c = 3,65c$.

Концентрация йода в В, с учетом того, что объем его равен 0,01 л: $c_B = 3,65c / 0,01 = 365c$.

Константа распределения йода в системе растворитель В – вода равна: $K_{D(B-вода)} = 365 \text{ c/c} = 365$.

Для определения константы распределения йода в системе растворитель В – растворитель А, запишем ее выражение через растворимости:

$$K_{D(B-A)} = \frac{s(I_{2B} B)}{s(I_{2B} A)} = \frac{s(I_{2B} B) / s(I_{2B} \text{ в воде})}{s(I_{2B} A) / s(I_{2B} \text{ в воде})} = \frac{K_{D(B-вода)}}{K_{D(A-вода)}} = \frac{365}{208} = 1,755$$

5. Растворимость йода в растворителе В равна:

$$s(I_{2B} B) = K_{D(B-вода)} \cdot s(I_{2B} \text{ в воде}) = 365 \cdot 1,103 \cdot 10^{-3} = 0,4026 \text{ моль/л}$$

(допускается погрешность ± 2 в последнем знаке)

6. 10 г йода – это $10 / 253,8 = 0,0394$ моль. Это количество полностью растворилось с образованием насыщенных растворов в трех фазах, значит:

$$s(I_{2B} B)V_B + s(I_{2B} A)V_A + s(I_{2B} \text{ в воде})V_{\text{воды}} = 0,0394$$

$$0,4026V_B + 0,2294V_A + 1,103 \cdot 10^{-3}V_{\text{воды}} = 0,0394 \quad (1)$$

Далее учтем, что суммарный объем равен 0,677 л, а объем растворителя В больше объема растворителя А на 0,010 л:

$$V_B + V_A + V_{\text{воды}} = 0,677 \quad (2)$$

$$V_B - V_A = 0,010 \quad (3)$$

Осталось решить систему из трех уравнений (1) – (3) с тремя неизвестными. После решения получаем ответ:

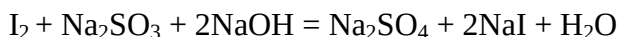
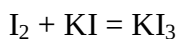
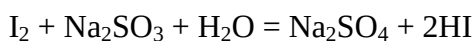
$$V_B = 0,0650 \text{ л} = 65,0 \text{ мл},$$

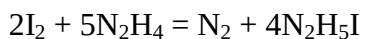
$$V_A = 0,0550 \text{ л} = 55,0 \text{ мл},$$

$$V_{\text{воды}} = 0,5570 \text{ л} = 557 \text{ мл}.$$

7. Для перевода йода в водную фазу можно получить его ионные формы: либо в отрицательной степени окисления (восстановление), либо в положительной степени окисления (реакции с щелочами, приводящие к йодадам).

Соответствующие уравнения реакций (возможные варианты):





Возможно использование ионных уравнений реакций. Также верным ответом считаются другие варианты химического связывания йода в водорастворимые формы.

Система оценивания:

- | | | |
|---|--|---------|
| 1 | Верное указание окраски спиртового и бензольного растворов йода – по 1 б. | 2 балла |
| 2 | Верное описание способа приготовления синего раствора йода | 1 балл |
| 3 | Верный расчет константы распределения йода в системе растворитель А - вода, а также растворимости йода в растворителе А – по 1 б. | 2 балла |
| 4 | Верный расчет константы распределения йода в системе растворитель В - вода | 2 балла |
| | Верный расчет константы распределения йода в системе растворитель В - растворитель А | 1 балл |
| 5 | Верный расчет растворимости йода в растворителе В | 1 балл |
| 6 | Верный расчет объемов воды, растворителя А и растворителя В – по 1 б. | 3 балла |
| 7 | Верное указание 2-х принципиально разных способов перевода йода в водную фазу – по 0,5 б.,
Верные уравнения 2-х реакций – по 0,5 б. | 2 балла |

ИТОГО: 14 баллов

Задание 3

Вещество, разлагающееся в присутствии каталазы и диоксида марганца – это перекись водорода, то есть **A** – это **H₂O₂**.

В кислоте **B** содержится 36,7% углерода, 57,1% кислорода и водород, массовая доля которого равна:

$$w(H) = 100 - 36,7 - 57,1 = 6,2\%$$

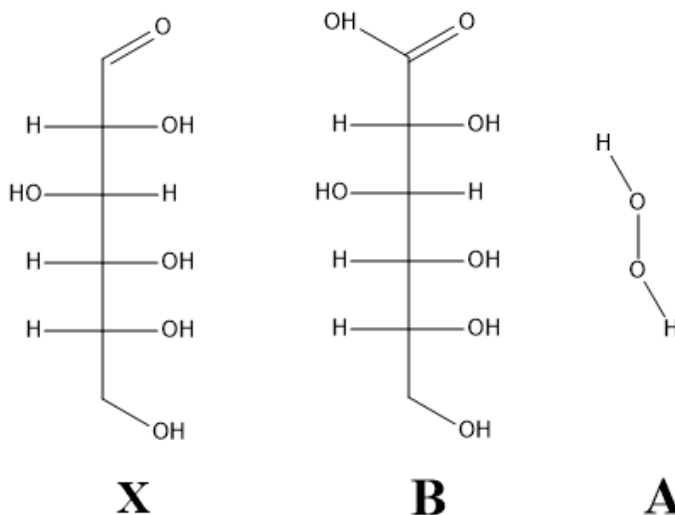
Определим мольное соотношение элементов в **B**:

$$C:H:O = \frac{w(C)}{12} : \frac{w(H)}{1} : \frac{w(O)}{16} = 3,06: 6,2: 3,57 = 6: 12: 7$$

Значит, **B** имеет формулу **C₆H₁₂O₇**. Поскольку она образуется при окислении моносахарида, то **B** – это глюконовая кислота, а **X** – это глюкоза **C₆H₁₂O₆**.

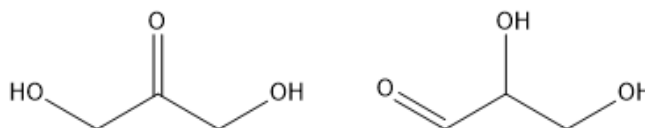
Уравнение реакции образования **A** и **B** из **X**: $C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + C_6H_{12}O_7$

Структурные формулы **A**, **B** и **X**:

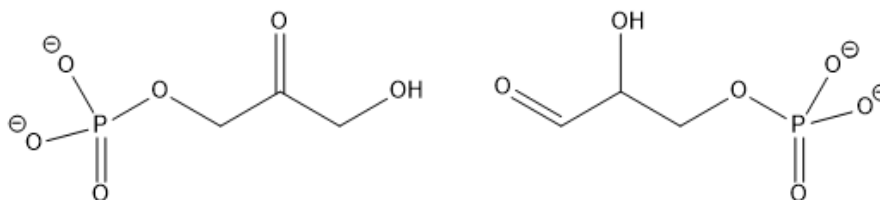


2. Два самых распространенных в меде моносахарида – это глюкоза и **фруктоза**. Соответственно, речь идет о фруктозе. И именно **фруктозы** в меде больше всего.

3. Структурные формулы дигидроксиацетона и глицеральдегида:

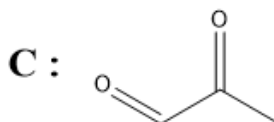


Структурные формулы фосфата дигидроксиацетона и глицеральдегид-фосфата:

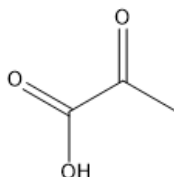


Принимаются также структуры с протонированными фосфатными группами.

4. Фосфат дигидроксиацетона и глицеральдегид-фосфат находятся в равновесии в живых организмах, поэтому С может соответствовать продукту элиминирования фосфорной кислоты из любого из этих двух веществ. Поскольку С дает реакцию серебряного зеркала, логично предположить, что С получается непосредственно из глицеральдегид-фосфата, который является альдегидом. При элиминировании из него получится неустойчивый енол, который быстро перегруппируется в метилглиоксаль, который и является веществом С:



5. Фосфат дигидроксиацетона и глицеральдегид-фосфат образуются в организме в результате **гликолиза**. Конечным продуктом гликолиза является пируват или пировиноградная кислота (принимаются названия и структуры и аниона, и кислоты):



Система оценивания и разбалловка:

1.	3 брутто-формулы – по 0,5 б.	1,5 балла
	3 структурные формулы – по 1 б.	3 балла
2.	Название фруктозы – 1 б., указание на то, что ее больше – 0,5 б.	1,5 балла
3.	4 структурные формулы по 0,5 балла	2 балла
4.	Структурная формула С	1 балл
5.	Название процесса (гликолиз)	1 балл
	Структура и название конечного продукта – по 1 б.	2 балла
ИТОГО		12 баллов

Задание 4

См. задание 3 Младшая лига. (14 баллов)

Задание 5

1. Катализ – ускорение или возбуждение химических реакций в присутствии веществ – катализаторов, которые многократно вступают в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливают после каждого цикла свой первоначальный химический состав.

Катализатор – вещество, которое будучи добавлено в реакционную смесь, способствует переводу одного или обоих компонентов реакции в активные частицы и после совершения реакции *возвращаются в исходное состояние*.

Принимаются любые варианты ответов с указанием главных особенностей явления катализа и катализатора.

2. Энергии активации соответствует величина энергетического барьера:

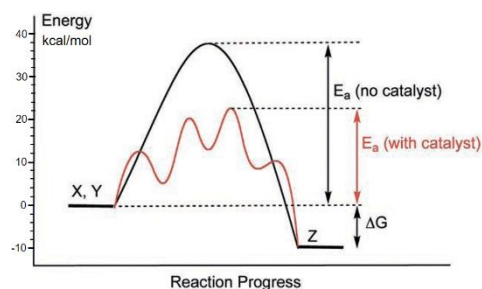
$$E_a (\text{no catalyst}) = 38 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a (\text{with catalyst}) = 22 \text{ kcal/mol}$$

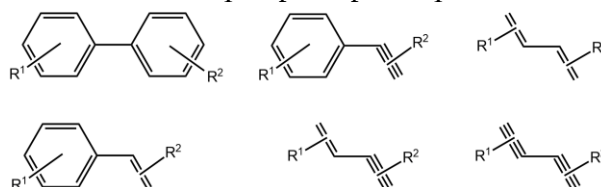
Ошибка в измерениях энергий активации должна быть **не более 2 kcal/mol**.

Самопроизвольное протекание реакции определяется энергией Гиббса, которая выражается в виде разницы энергетических состояний системы до и после реакции:

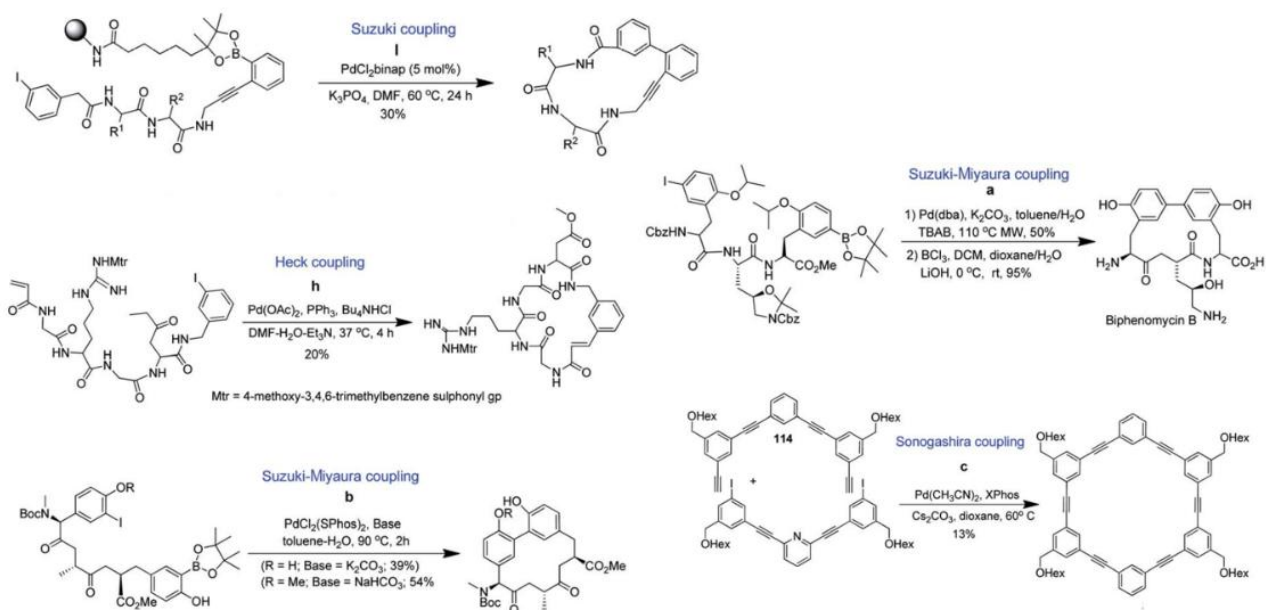
$$\Delta G = -10 \text{ kcal/mol} (\Delta G < 0) \text{ – реакция протекает самопроизвольно.}$$



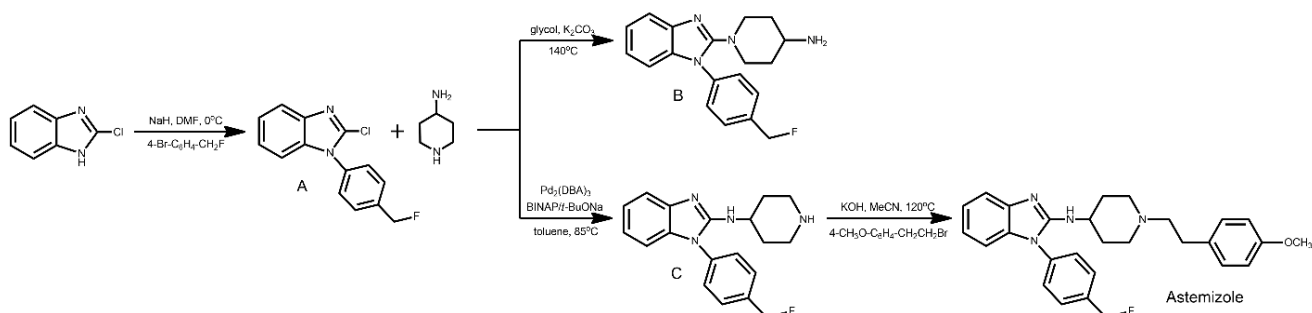
3. Продукты реакций кросс-сочетания при sp - и sp^2 -гибридизованных атомах углерода:



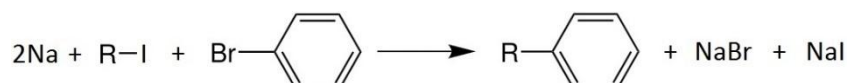
4. Уравнения приведенных реакций:



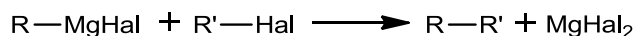
5. Схема синтеза препарата Астемизол:



6. Реакция Вюрца-Фиттига является одной из первых некатализируемых реакций кросс-сочетания:



К числу некатализируемых реакций кросс-сочетания также относится реакция алкилгалогенидов с реактивами Гриньяра, за открытие которой в 1912 году Нобелевская премия по химии была вручена французским химикам Виктору Гриньяру и Полю Сабатье:



Система оценивания и разбалловка:

1.	За определение терминов <i>катализ</i> и <i>катализатор</i>	0,5 x 2 = 1 балл
2.	За расчет энергий активации	1 x 2 = 2 балла
	За объяснение самопроизвольного протекания реакции	1 балл
3.	За общие формулы продуктов	0,5 x 6 = 3 балла
4.	За указание продуктов реакций	2 x 5 = 10 баллов
5.	За структурные формулы веществ А-С	1 x 3 = 3 балла
	За структурную формулу Астемизола	1 балл
6.	За указание двух примеров реакций	1 x 2 = 2 балла
	За указание фамилии ученого	1 балл
ИТОГО		24 балла

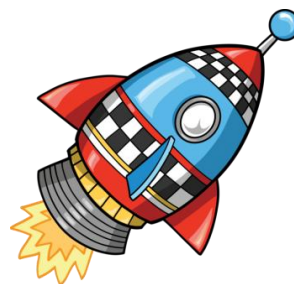
Задание 6

См. задание 6 Младшая лига. (16 баллов)

JUNIOR LEAGUE

Problem 1

ROCKET FUEL



Most space travel is carried out through the use of chemical rocket fuel. The fuel mixture must include an oxidant and reducing agent, which, as a result of the chemical reaction, releases the gaseous products that do the work and the energy that heats the released gases.

One of the most common solid oxidants used in rocket fuels is ammonium perchlorate. Organic polymers, such as polyethylene $(\text{CH}_2)_n$ or polyisoprene $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, are usually used with it as a reducing agent.

Questions:

1. Write equations of reactions which take place in a rocket engine when ammonium perchlorate is used as a oxidant and reducing agent is: a) polyethylene; b) polyisoprene. Consider that the same products are obtained in the both reactions and 9.672 g of ammonia perchlorate is necessary for oxidation of 1 g of polyethylene. It is recommended to write polymer formulas in reaction equations as monomer units for simplifying.

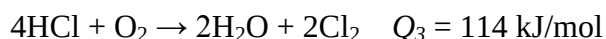
It is possible to find connection between using fuel and reachable speed of flight. To simulate a space flight, one can use the Tsiolkovsky formula, according to which the initial mass of a rocket with fuel (m_0), the mass of a rocket without fuel (m), the velocity of the gases from the rocket engine (v_0) and the maximum speed reached by the rocket (v) are related by the relation:

$$\frac{m_0}{m} = e^{\frac{v}{v_0}}$$

The rate of gas outflow is directly proportional to the square root of the ratio of the gas temperature in Kelvin to the average molar mass of the gases: $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{\text{cp}}}}$.

In other words, the success of flight (the maximum speed that a rocket is capable of developing) directly depends on the thermochemistry of the reaction between an oxidant and a reducing agent.

For example, for space travel, a mixture of ammonium perchlorate and polyethylene perchlorate in stoichiometric proportions is used as rocket fuel. Next thermochemical data are known: the heat of combustion of polyethylene in oxygen per 1 mole of CH_2 groups is equal to $Q_1 = 660 \text{ kJ / mol}$, the heat of decomposition of ammonium perchlorate into simple substances and gaseous water per one mole of salt is $Q_2 = 188 \text{ kJ / mol}$. The heat of the gas-phase reaction (based on 1 mole of oxygen) is also known:



2. Calculate the value of the average molar mass of gases M_{av} formed during the chemical reaction of ammonium perchlorate with polyethylene.

3. Calculate the mass fractions of polyethylene and ammonium perchlorate in a stoichiometric mixture corresponding to the chemical reaction taking place between them.

4. Find the thermal effect of the reaction taking place in our rocket engine and express it in units of: a) kJ per 6 moles of ammonium perchlorate, b) kJ per kilogram of the mixture.

5. Assuming that the heat capacities of gaseous HCl and nitrogen are $31 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$ (each), of gaseous water is $40 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$, of carbon dioxide is $54 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$, calculate the temperature T of gases, formed during the reaction. Proceed here from the assumption that 80% of the heat released during the reaction is expended to heat the gases that form. The initial temperature is 300 K .

6. Find the velocity v_0 of the gases outflow from the engine, knowing that the rate of escape of carbon dioxide at a temperature of 3000 K is 1.1 km/s .

7. Let the mass of the missile body without fuel equal 20 tons . Find the minimum mass of the fuel mixture, which is necessary for the rocket to reach the velocity $v = 5 \text{ km/s}$.

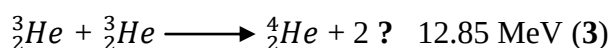
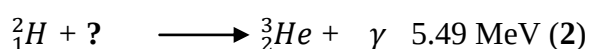
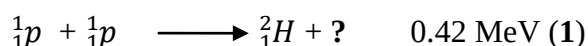
8. Often, a solid metal, for example aluminum, is added to the polymer and oxidant fuel mixtures. No gases are formed in reactions involving aluminum. Explain, what is the role of metals in such mixtures?

Problem 2

SOLAR CHEMISTRY



The sun is the closest star to Earth. Solar energy is important for life on Earth. As is known, reactions of thermonuclear fusion occur on the Sun –synthesis reactions of heavy nuclei from lighter nuclei. A huge amount of energy is released in these reactions which spread on the whole Solar system. The main chain of reactions on the Sun is the synthesis of helium nuclei from protons:

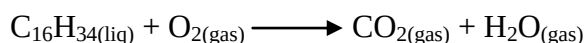


Questions:

1. Write the equations of nuclear reactions **1-3**. Calculate the total energy released on the Sun (in MeV) per one synthesized nucleus of 4_2He .

Currently there are a large amount of solar power plants in many countries which are used for supplying cities by energy and satisfy most of the need of electrical power. In far located regions of the Republic of Sakha electric energy is generated by diesel power stations. However, the biggest solar power plant beyond the Arctic Circle «Batagai» which is located in Batagai village of the Republic of Sakha was put into operation in 2015. Power of this station is 1MW.

2. Calculate how much of diesel fuel (in tonnes) in 1 year can be saved using solar power plant «Batagai». The average duration of daylight beyond the Arctic Circle is 14 hours, efficiency of diesel power station is 40%. Diesel fuel burning reaction can be shown as the reaction of cetane burning:



Reference data:

$$Q_f(H_2O_{(g)}) = 242 \text{ kJ/mol,}$$

$$Q_f(CO_{2(g)}) = 394 \text{ kJ/mol,}$$

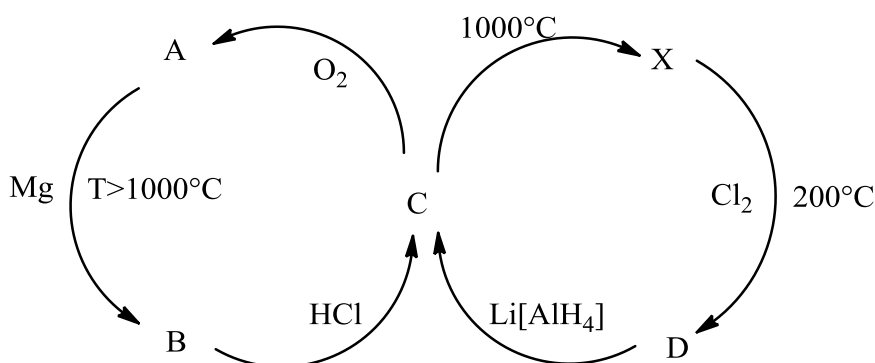
$$Q_f(C_{16}H_{34(l)}) = 375 \text{ kJ/mol,}$$

$$1W = 1J/1s.$$

$$1eV \text{ (electronvolt)} = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

3. Using the results obtained in points 1 and 2, calculate how many nuclei (in moles) should be formed on the Sun in order to release the same amount of energy as the solar power plant "Batagay" for 1 year.

Obviously, solar panels are better for environment than gas, oil and coal, because there is no any pollution produced by solar panels. However, their production costs are much more expensive than the production cost of gas or oil, in addition, the efficiency of solar cells depends heavily on the weather conditions and the number of sunny days. Element **X** is most widely used in the production of solar panels. It is the second most abundant element in the Earth's crust. Photocells based on **X** have the highest efficiency of light transformation to electric energy. That's why clearancy of substances is important. The scheme of chemical reactions with **X** shown below:



C is the gas with the relative density of gas with respect to air 1.103, **D** – colorless fuming liquid. **X** obtaining is conducted without O_2 .

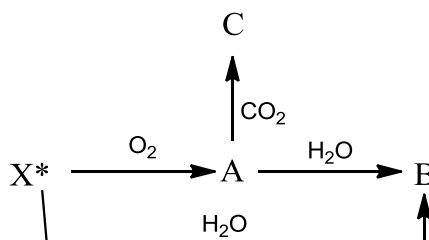
4. Determine element **X** and compounds **A-D**. Write equations of chemical reactions (6 reactions).

Problem 3



RADIOACTIVE ELEMENT

The element **X** is very important for the vital activity of human organism. The scheme below shows the reactions of a radioactive isotope **X*** of this element.



1. Calculate the half-life of radioactive isotope **X***.

The activity of 1 g of compound **A** is 147 kBq. activity decreases by 2% after 36.4 million years. H_2 is released in the reaction of formation **B** from **X***. O_2 is released in the reactions of formation **B** from **A** as well as in reaction between **A** and CO_2 . Difference in atomic masses between **X** and **X*** is 1.

2. Determine element **X** and compounds **A-C**. Write the equations of chemical reactions.

The radionuclide **X*** mainly undergoes β^- -decay with maximal energy of beta-particles $E_{\beta, \max} = 1.31$ MeV. Beta radiation is very dangerous if radionuclide is inside the body, but radioactivity of isotope **X*** is low and called «natural human radioactivity».

3. Write equation of **X*** β^- -decay.
4. Calculate the specific energy (J/kg) absorbed by human body with weight 70 kg during 24 hours of beta radiation. The mass fraction of **X** in organism – 0.3%, molar fraction of **X*** - 0.0117%. Average energy of β -particles is $0.4 E_{\beta, \max}$, neglect removal from organism. How the calculated value is called?
5. Is the calculated quantity safe for human body if the permissible limit is 1 mSv per year.

Reference data:

1Bq (Becquerel) = 1 decay/ 1sec,
 1eV (electronvolt) = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J,
 1Sv (sievert) = 1J/ 1kg for β -particles

Law of radioactive decay $A = A_0 e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$,

Activity $A = \lambda N$

A_0 – initial activity,

λ – decay constant,

$T_{1/2}$ – half-life,

N – number of radioactive particles.

Problem 4

GREEN CHEMISTRY



In recent years, the growing global environmental problems led to the emergence of a new trend in chemistry, known as "green chemistry". Green chemistry means any improvement in chemical processes that positively affects the environment. The approaches of "green chemistry" differ from the conventional methods of preventing pollutions - instead of destroying harmful by-products which are released after chemical synthesis, green chemistry implies the search for new synthetic routes with non-toxic reagents that do not harm the environment.

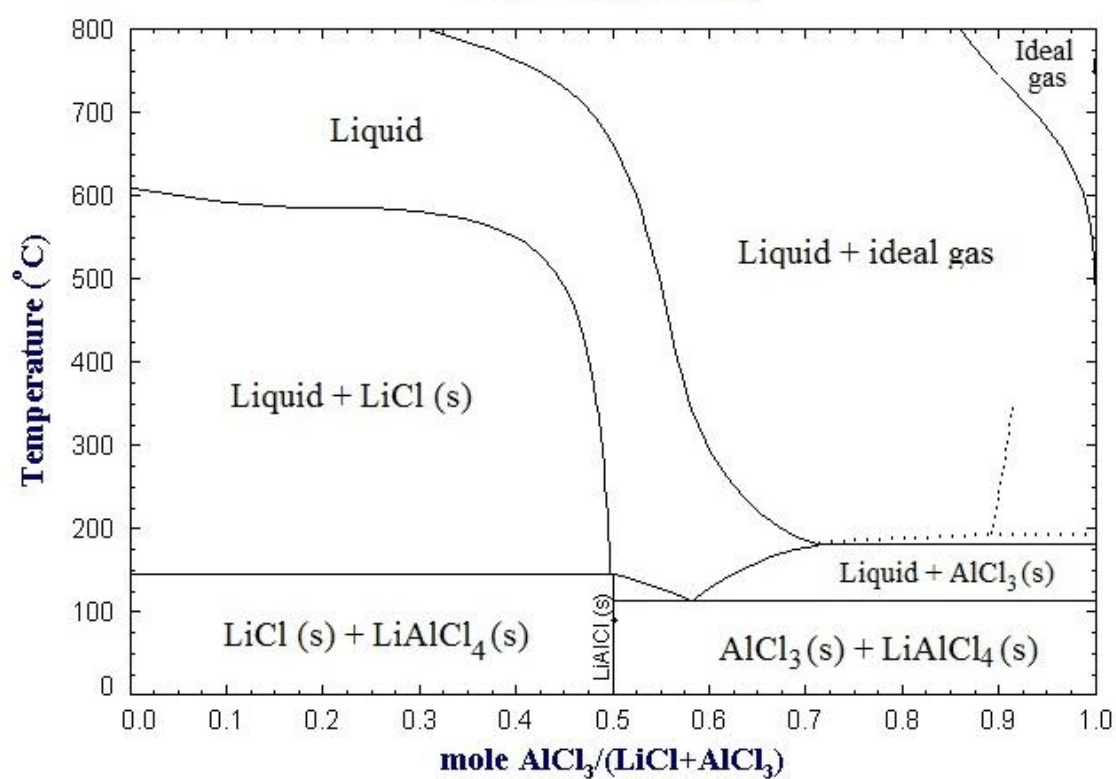
One of the main directions of "green chemistry" is the replacement of toxic and volatile organic solvents in chemical processes with *ionic liquids*. Ionic liquids are organic or inorganic salts, which consist entirely of ions in the liquid state. They remain liquid over a wide range of temperatures (from -90 to $+350$ °C), have high chemical and thermal stability, a unique solvency and they are able to dissolve even polymer materials - these unique properties attract many researchers to the study of ionic liquids.

The simplest example of an ionic liquid is a melt of sodium chloride, but the practical application of this melt is not advisable because of its high melting point (about 801°C). However, when added to some inorganic salt, sodium chloride significantly reduces its melting point, forming a eutectic mixture - a system of two or more components that melts at the lowest temperature than its individual components. Thus, for example, electrophilic substitution reactions in the aromatic series are carried out in the eutectic mixture $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ ($T_m = 104^{\circ}\text{C}$).

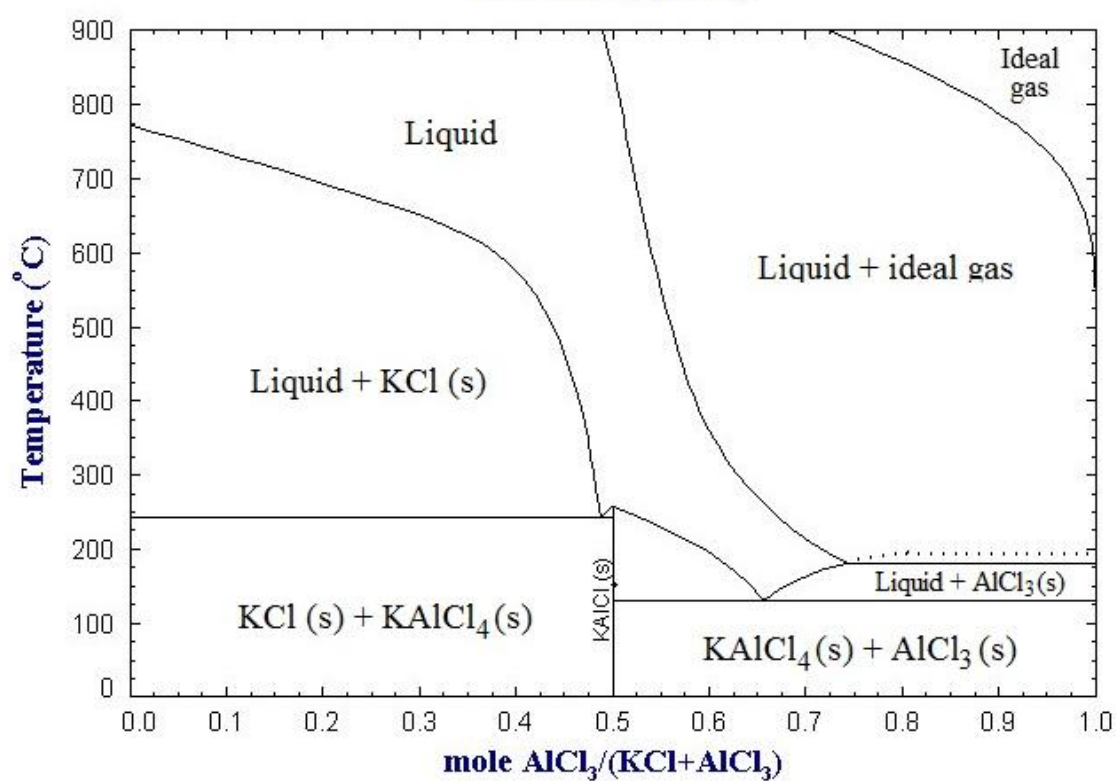
Questions:

Phase diagrams of the systems $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-CaCl}_2$ and $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$ are given below:

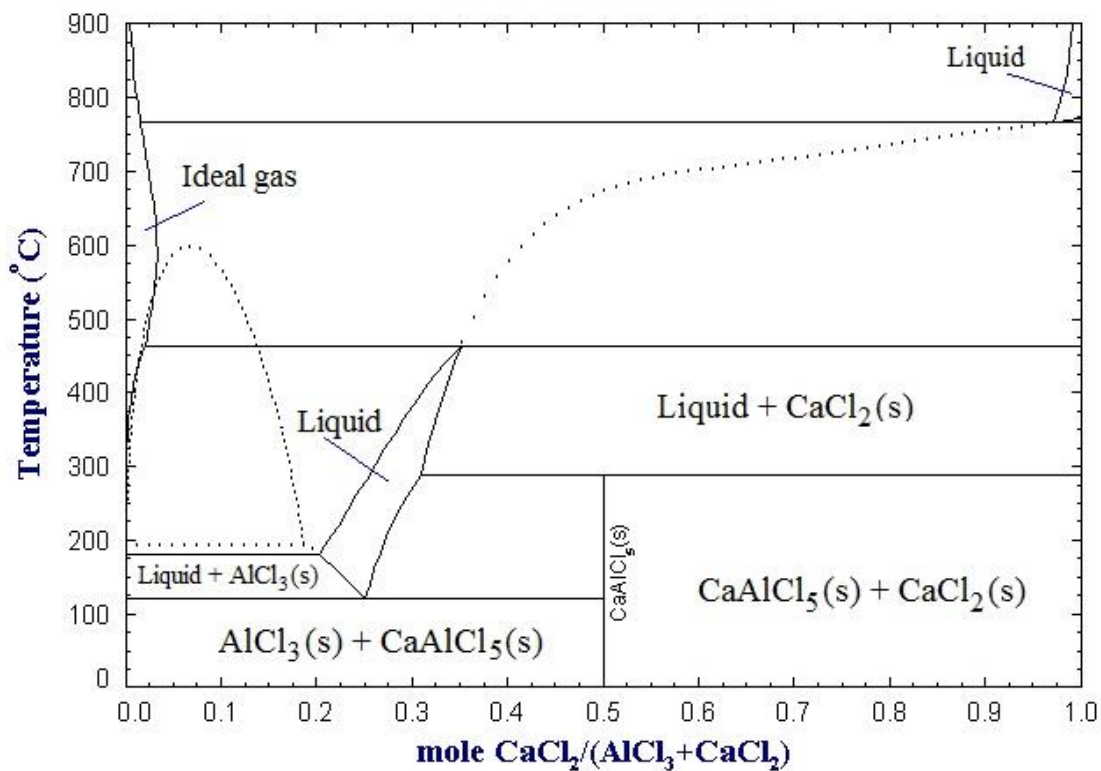
LiCl - AlCl₃ (1 bar)



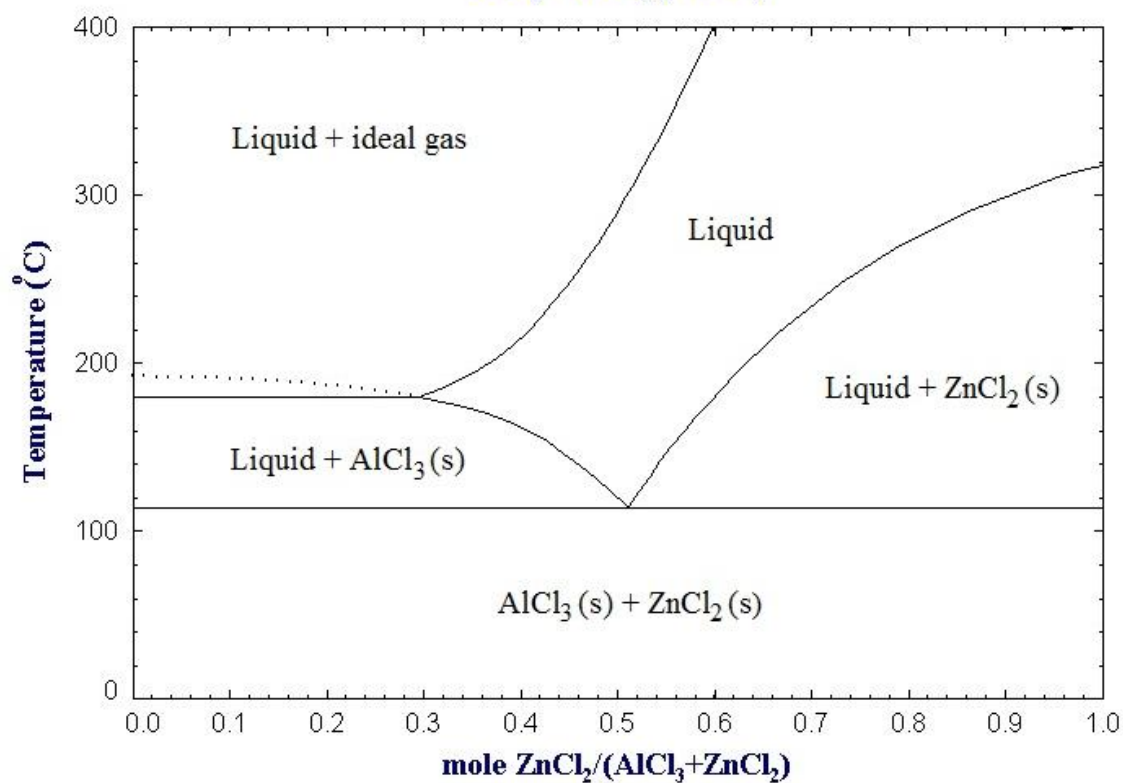
KCl - AlCl₃ (1 bar)



$\text{AlCl}_3 - \text{CaCl}_2$ (1 bar)



$\text{AlCl}_3 - \text{ZnCl}_2$ (1 bar)



1. Select a system:
 - with the minimum eutectic point;
 - with the minimum amount (in mg) of AlCl_3 per 1 g of eutectic mixture.

Nowadays, scientists pay close attention to the search for room-temperature ionic liquids, the melting points of which are below 298K (25°C). Being liquids at room temperature, they can be unique reaction media, catalytic systems or electrical-conducting materials in accordance with the purposes of application and exhibited physical and chemical properties. So, in 2004, the scientific group of J. Shan (East China Normal University, China) developed a series of ionic liquids with cations of transition metals and polyoxotungstate anions $\{\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}\}$, which have a unique property – they are practically immiscible with water at temperatures below 298K, however, at higher temperatures they dissolve unrestrictedly in it. This property caused widespread use of ionic liquids in interphase catalysis.

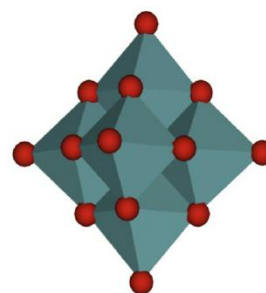
2. Determine the oxidation states of lanthanide, titanium and tungsten in an ionic liquid with the general formula $\text{Na}_{13}[\text{Ln}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, if zinc and chromium salts of the following composition are known: $\text{Na}_6[\text{ZnTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14,7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_5[\text{CrTiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 15,9\text{H}_2\text{O}$.

These ionic liquids are polyoxometallates - anionic multicenter groups. They are built from tetrahedrons $[\text{MO}_4]$ or octahedra $[\text{MO}_6]$, in the center of which atoms of transition metals are located, and the vertices are occupied by oxygen atoms. Oxygen atoms are also the transition links of all tetrahedral or octahedral structural elements, and the ion of another transition metal can be located in the center. The structure of hexatungstate anion $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ is shown on the right.

3. Draw the structure of $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]$, where M is the transition metal ion.

The procedure for the preparation of cerium salt $\text{Na}_{13}[\text{Ce}(\text{TiW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ is given below:

"1.11 ml of titanium tetrachloride ($\rho = 1.726 \text{ g/cm}^3$) is added dropwise to a solution of 32.3 g of sodium tungstate in 200 ml of water under vigorous stirring (reaction 1). The resulting solution is acidified with glacial acetic acid to pH 6 (reaction 2) and heated at 60 °C for 1.5 hours. To the hot reaction mixture, 5 ml of a 1M solution of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ is added dropwise and stirred for 2.5 hours (reaction 3). After stirring, the reaction mixture is filtered into a measuring beaker, cooled to room temperature and 50 ml of absolute ethyl alcohol are added. The product is collected at the bottom of a baker as a dark red oil ... "



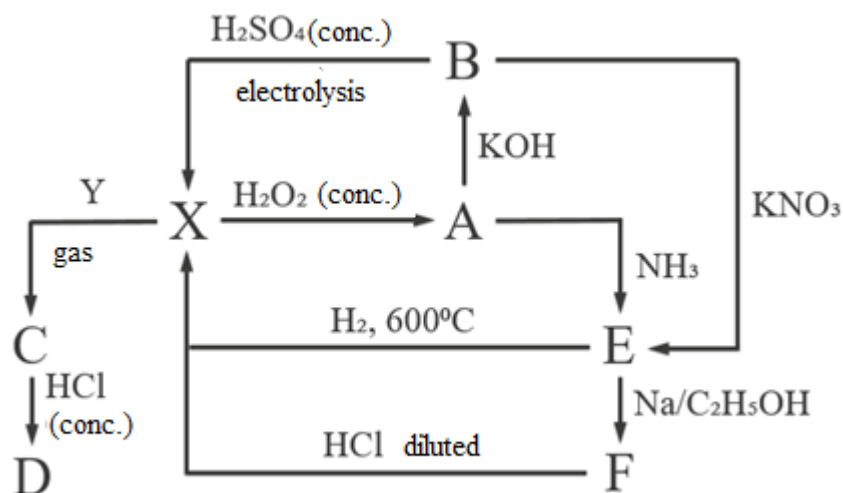
4. Write down equations of the described reactions. Why is the solution acidified with acetic acid to pH 6?

Problem 5

Tomtor is one of the largest rare earth metal deposits in Yakutia and The resources of deposits are sufficient to provide 14 out of 27 'critical' development of which is considered by the program of increasing the competitive industry. The forecast resources are 154 million tons of ore with a very high content of rare earth elements, one of which is **X**.



The scheme of transformations with element **X** is given below:



It is also known that:

X is a very rare metal, its content in the earth's crust is about $7 \cdot 10^{-8} \%$ by mass, and the molecular weight of the metal **X** exceeds 100 g/mol. The only binary compound in the scheme is substance **C**, which is dark brown crystals, and solution of **D** has a greenish-brown color. The weight percentage of the element **X** in substance **C** is 5,82 times larger than the weight percentage of the counterion, which is formed by the gas **Y**. **Y** is a simple gaseous substance without color and odor. The substance **F** is a complex compound.

Questions:

1. Decode the scheme, draw structural formulas and give names of the compounds **A-F**, **X** and **Y**.
2. Write down equations of all reactions.
3. Compound **A** can also be obtained by reaction of **X** with a) concentrated sulfuric acid on heating; b) concentrated nitric acid. Write the equations of both reactions.
4. Write the equation for the complete dissociation of the substance **D**.
5. How can substance **B** be obtained from **X**?

Problem 6

NITROGEN MONOXIDE



Nitrogen monoxide (NO) is one of stable radical compound. It is usually produced from salts of nitrous acid - potassium or sodium nitrite. Reactions between potassium nitrite and acidified with sulfuric acid potassium iodide (**reaction 1**) or yellow blood salt (**reaction 2**). Reaction with dilute sulfuric acid in the absence of reducing agents is less preferable (**reaction 3**).

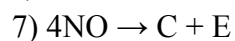
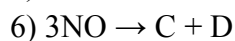
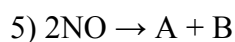
Questions:

1. Molecules of what stable at standard state gases (except NO) are radicals? Give two examples.
2. Write reactions 1 – 3. Explain why reaction 3 is less convenient for NO producing.

Solid-phase reaction between chromium (III) oxide and mixture of potassium nitrate and nitrite in mass ratio $m(\text{KNO}_2) : m(\text{KNO}_3) = 2.53$ can be used to obtain dry gas.

3. Calculate molar ration $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3)$ in this mixture. In the future, consider that this ratio corresponds to the stoichiometry of the reaction.
4. Write equation of the reaction 4, considering that the only gaseous product is NO and only one substance leave in the solid phase.
5. Calculate mass of chromium (III) oxide which is necessary for reaction with 10.00 g of mentioned above mixture of potassium nitrate and nitrite.

Despite its stability at standard state NO can decompose. It decomposes at 1000 – 1200 °C in accordance with the equation of **reaction 5**. **Reaction 6** occurs at high pressure and moderately high temperature. When gas is absorbed by zeolite, **reaction 7** occurs. Equations of these reactions with coefficients are presented below:



Values $\Delta_f H^\circ = -155.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f S^\circ = -172.1 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ are known for the **reaction 6**.

6. Determine products of each reaction (substances A – E), write their formulas.
7. Calculate equilibrium constant for **reaction 6** at 800 K.

NO was heated until 800 K in a vessel with 2 L volume. Initial pressure of NO at 800 K was 10 bar.

8. Calculate NO amount in the vessel after finishing of the **reaction 6** (at the onset of chemical equilibrium), if vessel volume and temperature in the vessel are constant.

If you could not solve the equation that you compiled, please write down this equation in solution.

9. In what case will final (equilibrium) partial pressure of NO be more: in the case of reaction 6 is conducted at constant pressure and temperature or in the case of reaction 6 is conducted at constant volume and temperature?

Note: products and reagents are included in expression for K_p as equilibrium pressures measured with unit of bar, 1 bar = 10^5 Pa. The equilibrium constant is expressed in terms of changes in the enthalpy and entropy of the reaction:

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

SENIOR LEAGUE

Problem 1

ROCKET FUEL



Most space travel is carried out through the use of chemical rocket fuel. The fuel mixture must include an oxidant and reducing agent, which, as a result of the chemical reaction, releases the gaseous products that do the work and the energy that heats the released gases.

One of the most common solid oxidants used in rocket fuels is ammonium perchlorate. Organic polymers, such as polyethylene $(\text{CH}_2)_n$ or polyisoprene $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, are usually used with it as a reducing agent.

Questions:

1. Write equations of reactions which take place in a rocket engine when ammonium perchlorate is used as a oxidant and reducing agent is: a) polyethylene; b) polyisoprene. Consider that the same products are obtained in the both reactions and 9.672 g of ammonia perchlorate is necessary for oxidation of 1 g of polyethylene. It is recommended to write polymer formulas in reaction equations as monomer units for simplifying.

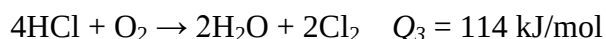
It is possible to find connection between using fuel and reachable speed of flight. To simulate a space flight, one can use the Tsiolkovsky formula, according to which the initial mass of a rocket with fuel (m_0), the mass of a rocket without fuel (m), the velocity of the gases from the rocket engine (v_0) and the maximum speed reached by the rocket (v) are related by the relation:

$$\frac{m_0}{m} = e^{\frac{v}{v_0}}$$

The rate of gas outflow is directly proportional to the square root of the ratio of the gas temperature in Kelvin to the average molar mass of the gases: $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{\text{cp}}}}$.

In other words, the success of flight (the maximum speed that a rocket is capable of developing) directly depends on the thermochemistry of the reaction between an oxidant and a reducing agent.

For example, for space travel, a mixture of ammonium perchlorate and polyethylene perchlorate in stoichiometric proportions is used as rocket fuel. Next thermochemical data are known: the heat of combustion of polyethylene in oxygen per 1 mole of CH_2 groups is equal to $Q_1 = 660 \text{ kJ / mol}$, the heat of decomposition of ammonium perchlorate into simple substances and gaseous water per one mole of salt is $Q_2 = 188 \text{ kJ / mol}$. The heat of the gas-phase reaction (based on 1 mole of oxygen) is also known:



2. Calculate the value of the average molar mass of gases M_{av} formed during the chemical reaction of ammonium perchlorate with polyethylene.
3. Calculate the mass fractions of polyethylene and ammonium perchlorate in a stoichiometric mixture corresponding to the chemical reaction taking place between them.
4. Find the thermal effect of the reaction taking place in our rocket engine and express it in units of: a) kJ per 6 moles of ammonium perchlorate, b) kJ per kilogram of the mixture.
5. Assuming that the heat capacities of gaseous HCl and nitrogen are $31 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$ (each), of gaseous water is $40 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$, of carbon dioxide is $54 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$, calculate the temperature T of gases, formed during the reaction. Proceed here from the assumption that 80% of the heat released during the reaction is expended to heat the gases that form. The initial temperature is 300 K .
6. Find the velocity v_0 of the gases outflow from the engine, knowing that the rate of escape of carbon dioxide at a temperature of 3000 K is 1.1 km/s .
7. Let the mass of the missile body without fuel equal 20 tons . Find the minimum mass of the fuel mixture, which is necessary for the rocket to reach the velocity $v = 5 \text{ km/s}$.
8. Often, a solid metal, for example aluminum, is added to the polymer and oxidant fuel mixtures. No gases are formed in reactions involving aluminum. Explain, what is the role of metals in such mixtures?

Problem 2

IODINE EXTRACTION



Often, chemists are faced with the task of extracting iodine from an aqueous solution: for purification, for separation, for demonstration of impressive experiments. One of simple methods to do it is iodine extraction with organic solvents (part of solved substance transits to organic phase after addition of organic solvent to aqueous solution).

Questions:

1. What are the color of solutions of iodine in spirit and benzene?

2. How can blue solution of iodine be obtained?

Organic phase [I _{2(org,phase)}]
Organic phase [I _{2(aq,phase)}]

Extraction process is characterized by distribution constant (equilibrium constant of transition I_{2(aqua)} → I_{2(org.)}). Distribution constant can be expressed similarly both through equilibrium iodine concentration in water and organic phases and through solubility of

iodine in appropriate solvents:

$$K_{D(\text{org. phase}-\text{water})} = \frac{[I_{2(\text{org. phase})}]}{[I_{2(\text{aq. phase})}]} = \frac{s(I_{2(\text{org. phase})})}{s(I_{2(\text{aq.phase})})}$$

After finishing extraction process with organic solvent **A** from saturated aqueous solution (under crystalline iodine), iodine concentration in water was by 208 times lower than in the solvent **A**. Iodine solubility in pure water is 0.280 g/L. Neglecting by existence of non-molecular forms of iodine and by solubility of solvents in each other, solve next tasks:

3. Calculate iodine distribution constant between solvent A and water, and solubility of iodine in solvent A (mol/L). Consider the task data fairly accurate and give answer with an accuracy of 4 significant digits.

Iodine concentration in water phase decrease by 37.5 times in comparison with initial after extraction of iodine from 100 ml of saturated aqueous solution with 10 ml of organic solvent B non-mixable with water.

4. Calculate iodine distribution constant in a system solvent B/water and iodine distribution constant in a system solvent B/solvent A, considering that solvents don't mix with each other.

5. Calculate iodine solubility in the solvent B (mol/L). Consider the task data fairly accurate and give answer with an accuracy of 4 significant digits.

10.00 g of solid iodine was put into a flask in which water, solvents A and B were poured one by one. All iodine was solved and total volume of all three solutions was 677 ml. After thorough mixing of flask content and solution layering, all three phases (solution of I_2 in A, solution I_2 in B, aqueous solution of I_2) were saturated solutions. It is known, the volume of added solvent B is greater than the volume of solvent A by 10 ml.

6. Determine volumes of water, solvents A and B in obtained three-phase system.

7. Propose two principally different chemical methods to transit much part of iodine into aqueous phase in system aqueous/solvent B (in state of any substance), assuming that B is an aromatic hydrocarbon. Write appropriate reaction equations.

Problem 3

ABOUT HONEY



Many people think that honey is one of the most useful products. Currently, honey is appreciated not only because of its unique properties for cooking, but due to its antibacterial activity.

It is believed that the antibacterial activity of honey is mainly caused by presence of low-molecular substance A. Substance A in honey is formed in result of oxygen effect on substance X (one of two main monoses in honey) in presence of enzyme X-oxidase. 1 molecule of water is absorbed and 1 molecule of acid B is released in this reaction. Acid B contains 36.73 wt.% of carbon and 57.14 wt.% of oxygen and plays role of acidity regulator establishing pH in honey which also effect on antibacterial activity.

Questions:

1. Determine structural and molecular formulas of substances A, B and X if it is known, that substance A easily decomposes to more simple products in presence of catalase enzyme or manganese dioxide and substance X give sweet taste to honey. Approve your answer by calculations. Write equations of the reactions of substances A and B formation from X.

2. What monose, besides substance X, is contained in honey in large quantities? Call it. What is the most monosaccharide in honey?

As is known, not at all kinds of honey contain considerable amounts of substance A. It was found that in this case substance C is a substance with antibacterial activity. It forms in result of slow spontaneous dehydration of dihydroxyacetone or glyceraldehyde and doesn't contain cyclic fragments. These same transformations can occur enzymatically with monophosphates of dihydroxyacetone and glyceraldehyde, which in the body are in balance with one another.

3. Give structural formulas of named above dihydroxyacetone, glyceraldehyde, monophosphate of dihydroxyacetone and monophosphate of glyceraldehyde.

4. Determine the structure of substance C, if it is known that C can produce a "silver mirror".

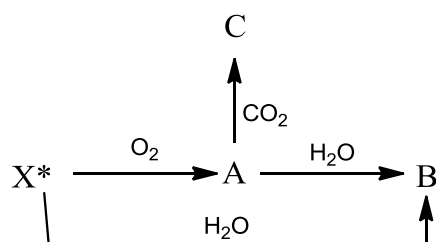
5. During what biochemical process are 1 molecule of monophosphate dihydroxyacetone and 1 molecule of glyceraldehyde phosphate formed from 1 molecule of X in a body in several stages? What substance, that has the same carbon skeleton as C, is final product of this process. Give its structural formula and name.

Problem 4



RADIOACTIVE ELEMENT

The element **X** is very important for the vital activity of human organism. The scheme below shows the reactions of a radioactive isotope **X*** of this element.



1. Calculate the half-life of radioactive isotope **X***.

The activity of 1 g of compound **A** is 147 kBq. activity decreases by 2% after 36.4 million years. H_2 is released in the reaction of formation **B** from **X***. O_2 is released in the reactions of formation **B** from **A** as well as in reaction between **A** and CO_2 . Difference in atomic masses between **X** and **X*** is 1.

2. Determine element **X** and compounds **A-C**. Write the equations of chemical reactions.

The radionuclide **X*** mainly undergoes β^- -decay with maximal energy of beta-particles $E_{\beta, \max} = 1.31$ MeV. Beta radiation is very dangerous if radionuclide is inside the body, but radioactivity of isotope **X*** is low and called «natural human radioactivity».

3. Write equation of **X*** β^- -decay.
4. Calculate the specific energy (J/kg) absorbed by human body with weight 70 kg during 24 hours of beta radiation. The mass fraction of **X** in organism – 0.3%, molar fraction of **X*** - 0.0117%. Average energy of β -particles is $0.4 E_{\beta, \max}$, neglect removal from organism. How the calculated value is called?
5. Is the calculated quantity safe for human body if the permissible limit is 1 mSv per year.

Reference data:

1Bq (Becquerel) = 1 decay/ 1sec,
 1eV (electronvolt) = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J,
 1Sv (sievert) = 1J/ 1kg for β -particles

Law of radioactive decay $A = A_0 e^{-\lambda t}$, $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$,

Activity $A = \lambda N$

A_0 – initial activity,

λ – decay constant,

$T_{1/2}$ – half-life,

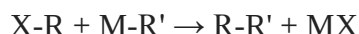
N – number of radioactive particles.

Problem 5

NOBEL REACTIONS



Cross-coupling reactions are a broad class of organic reactions that involve the interaction between two different organic substrates (most often organoelement compounds and organic halides) leading to the formation of a new carbon-carbon bond:



An important task of modern organic chemistry is the development of highly selective cross-coupling reactions that play a key role in the synthesis of complex functionalized organic molecules. In 2010, three scientists were awarded the Nobel Prize in Chemistry: Richard Heck (1931, USA), Eiichi Negishi (1935, Japan) and Akira Suzuki (1930, Japan) for the development of cross-coupling reactions catalyzed by palladium (II) organometallic complexes. Due to the low cost of palladium complexes, their exceptional selectivity to many functional groups, high yields and mild reaction conditions, Pd-catalyzed cross-coupling reactions are currently of fundamental importance in fine organic synthesis. The general reaction schemes are given below:

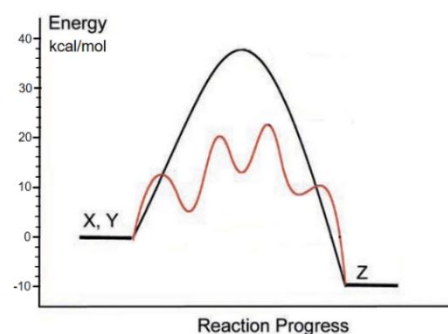
The Heck reaction $R^1X + R^2\text{CH=CH}_2 \xrightarrow{[Pd], \text{ base}} R^2\text{CH=CH}R^1$ R^1 = alkenyl, (hetero)aryl, alkyl R^2 = alkenyl, (hetero)aryl, alkyl X = Cl, Br, I, OTf, OTs, N_2^+	The Negishi reaction $R^1X + R^2ZnX \xrightarrow{[Pd]} R^1-R^2 + ZnX_2$ R^1 = alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, acyl R^2 = alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl X = Cl, Br, I, OTf, OAc
The Suzuki reaction $R^1X + R^2B(Y)_2 \xrightarrow{[Pd], \text{ base}} R^1-R^2$ R^1 = alkenyl, (hetero)aryl, alkyl R^2 = alkenyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl X = Cl, Br, I, OTf Y = alkyl, OH, O-alkyl	The Sonogashira Reaction $R^1X + R^2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{[Pd], \text{ Cu(I)-salt, base}} R^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ R^1 = alkenyl, (hetero)aryl R^2 = H, alkenyl, (hetero)aryl, alkyl X = Cl, Br, I, OTf

Questions:

1. What is the phenomenon of catalysis? What substances are called catalysts?

The figure below shows the energy profile of the schematic reaction $X + Y = Z$ without and in the presence of a catalyst.

2. Which of the two energy profiles correspond to the reaction in the presence of a catalyst and an uncatalyzed reaction? Estimate the value of the activation energy for each of the reaction paths. Is



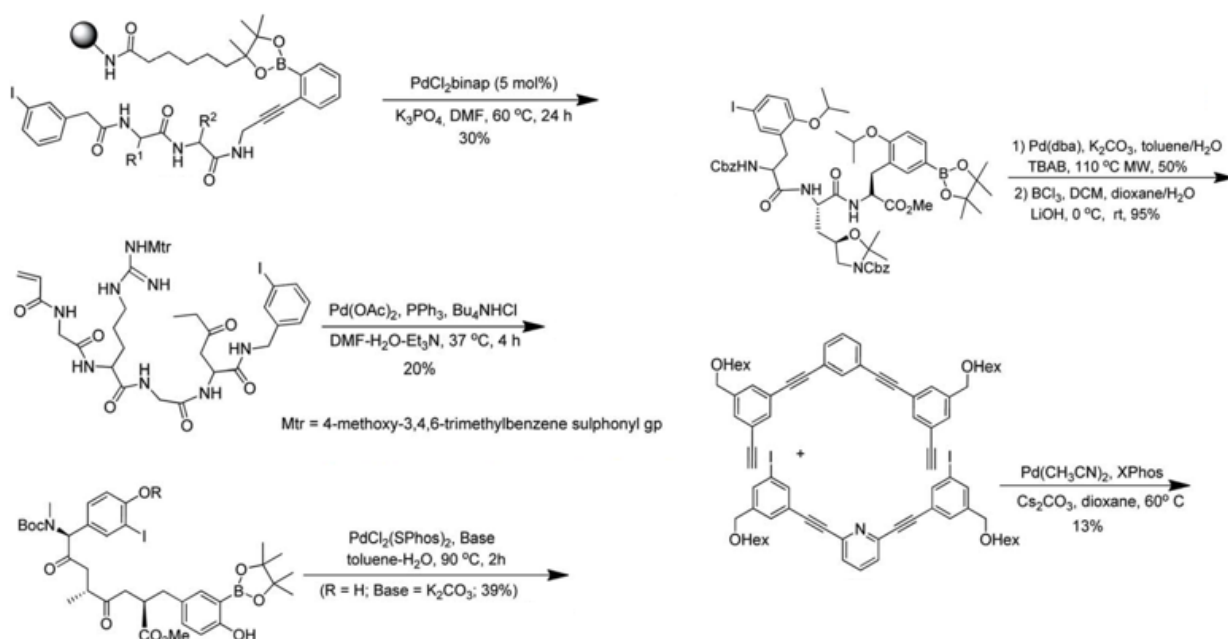
the reaction spontaneous from the thermodynamic point of view?

R. Heck, E. Negishi and A. Suzuki were the first who carried out cross-coupling reactions for sp - and sp^2 -hybridized carbon atoms, for which earlier, these reactions proceeded with low selectivity and small yields. Halogen atoms at sp - and sp^2 -hybridized carbon atoms have very low reactivity, however, catalysts based on palladium (II) complexes are extremely active to the C-Hal bond and facilitate its rupture, thereby providing practical expediency (exceptional selectivity and high yields) of cross-coupling reactions.

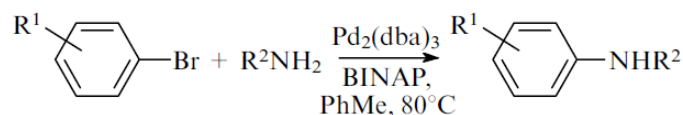
3. Draw the general structures of all possible products of cross-coupling reactions for sp - and sp^2 -hybridized carbon atoms.

Currently, Pd-catalyzed cross-coupling reactions are the dominant synthetic route of annulenes – cyclic systems containing conjugated double bonds. Benzannulenes are important components of a large number of biologically active compounds, and their synthetic analogues are developed for targeted drug delivery and anticancer therapy.

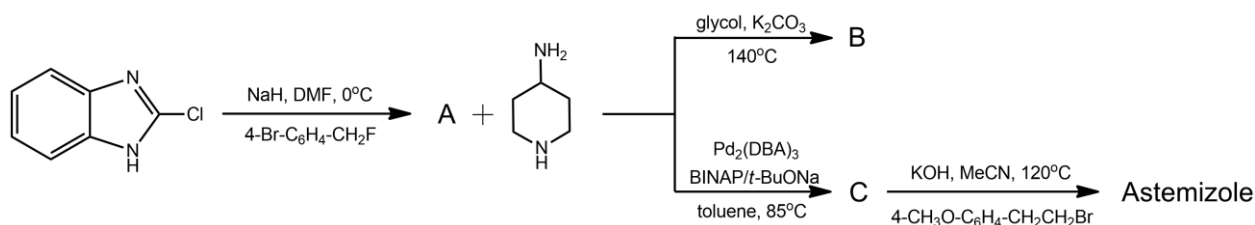
4. Give the structural formulas of products of the following Pd-catalyzed cross-coupling reactions:



In 1994, American chemists Buchwald and Hartwig described an unusual reaction for the production of N-substituted anilines in the presence of palladium (II) complexes:



The reaction is characterized by high regioselectivity and affects spatially more accessible nitrogen atoms, and direction and mechanism of its reaction differ from the usual nucleophilic substitution reactions. Buchwald-Hartwig amination is currently a powerful tool for creating carbon-nitrogen bonds and, in particular, is used in the synthesis of antihistamine (antiallergic) drug Astemizole, the synthesis scheme of which is given below:



5. Decode the scheme of Astemizole synthesis, draw structural formulas of the compounds A-C and Astemizole.

The organometallic palladium (II) complexes as catalysts for cross-coupling reactions were first used in the 1970s, however, the first non-catalyzed cross-coupling reactions were known back in the second half of the 19th century. In 1912 the Nobel Prize in Chemistry was awarded for one of these reactions.

6. Give at least 2 examples of non-catalyzed cross-coupling reactions. What famous scientist was awarded the Nobel Prize in 1912?

Problem 6

NITROGEN MONOXIDE



Nitrogen monoxide (NO) is one of stable radical compound. It is usually produced from salts of nitrous acid - potassium or sodium nitrite. Reactions between potassium nitrite and acidified with sulfuric acid potassium iodide (**reaction 1**) or yellow blood salt (**reaction 2**). Reaction with dilute sulfuric acid in the absence of reducing agents is less preferable (**reaction 3**).

Questions:

1. Molecules of what stable at standard state gases (except NO) are radicals? Give two examples.
2. Write reactions 1 – 3. Explain why reaction 3 is less convenient for NO producing.

Solid-phase reaction between chromium (III) oxide and mixture of potassium nitrate and nitrite in mass ratio $m(\text{KNO}_2) : m(\text{KNO}_3) = 2.53$ can be used to obtain dry gas.

3. Calculate molar ration $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3)$ in this mixture. In the future, consider that this ratio corresponds to the stoichiometry of the reaction.
4. Write equation of the reaction 4, considering that the only gaseous product is NO and only one substance leave in the solid phase.
5. Calculate mass of chromium (III) oxide which is necessary for reaction with 10.00 g of mentioned above mixture of potassium nitrate and nitrite.

Despite its stability at standard state NO can be unstable to decomposition under certain conditions. It decompose at 1000 – 1500 °C in accordance with the equation of **reaction 5**. **Reaction 6** occurs at high pressure and moderately high temperature. When gas is absorbed by zeolite, **reaction 7** occurs. Equations of these reaction with coefficients are presented below:

- 5) $2\text{NO} \rightarrow \text{A} + \text{B}$
- 6) $3\text{NO} \rightarrow \text{C} + \text{D}$
- 7) $4\text{NO} \rightarrow \text{C} + \text{E}$

Values $\Delta_f H^\circ = -155.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f S^\circ = -172.1 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ are known for the **reaction 6**.

6. Determine products of each reaction (substances A – E), write their formulas.
7. Calculate equilibrium constant for **reaction 6** at 800 K.

NO was heated until 800 K in a vessel with 2 L volume. Initial pressure of NO at 800 K was 10 bar.

8. Calculate NO amount in the vessel after finishing of the **reaction 6** (at the onset of chemical equilibrium), if vessel volume and temperature in the vessel are constant.

If you could not solve the equation that you compiled, please write down this equation in solution.

9. In what case will final (equilibrium) partial pressure of NO be more: in the case of reaction 6 is conducted at constant pressure and temperature or in the case of reaction 6 is conducted at constant volume and temperature?

Note: products and reagents are included in expression for K_p as equilibrium pressures measured with unit of bar, 1 bar = 10^5 Pa. The equilibrium constant is expressed in terms of changes in the enthalpy and entropy of the reaction:

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

SOLUTIONS

JUNIOR LEAGUE

Problem 1

The most likely products of the oxidation of hydrocarbons by ammonium perchlorate are carbon dioxide, water, nitrogen and hydrogen chloride. Let's write down the reaction with such products for polyisoprene with respect to the monomer unit C_5H_8 :



According to this equation, for oxidation of 1 g C_5H_8 :

$$m(NH_4ClO_4) = n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4) = \frac{28}{5} \cdot \frac{m(C_5H_8)}{M(C_5H_8)} \cdot M(NH_4ClO_4) = 9.672 \text{ g}$$

Because ammonium perchlorate mass is the same as mass given in the solution condition, the reaction occurs according to the written equation.

Thus, the same products are obtained in the reaction with polyethylene (monomeric unit is CH_2) and equation of the reaction with polyethylene looks like:



2. The reaction between 6 mol of NH_4ClO_4 equivalent amount of polyethylene releases n moles of gases:

$$n = 3 + 5 + 6 + 14 = 28 \text{ mol}$$

Their mass is equal to: $m = 3 \cdot 28 + 5 \cdot 44 + 6 \cdot 36.5 + 14 \cdot 18 = 775 \text{ g}$

Therefore, average molar mass M_{av} of released gaseous mixture is equal to: $M_{av} = \frac{m}{n} = 27.7 \text{ g/mol}$

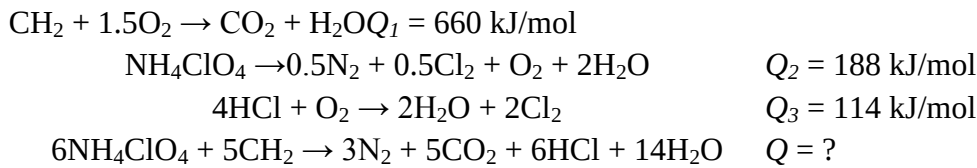
3. Let's consider a mixture of 6 moles of ammonium perchlorate and 5 moles of polyethylene (based on CH_2 monomer) to calculate the mass fractions in the stoichiometric mixture. Mass fractions of substances in the mixture are:

$$w(NH_4ClO_4) = \frac{n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4)}{n(NH_4ClO_4) \cdot M(NH_4ClO_4) + n(CH_2) \cdot M(CH_2)} = \frac{6 \cdot 117.5}{6 \cdot 117.5 + 5 \cdot 14} = 0.910$$

$$w(CH_2) = 1 - w(NH_4ClO_4) = 1 - 0.910 = 0.090$$

So, mass percentages are: 91.0% of NH_4ClO_4 , and 9.0% of polyethylene.

4. Let's write down the reactions for which thermal effects are known and the reaction of polyethylene with 6 mols of ammonium perchlorate, the heat effect of which must be calculated:



As it seen, the last reaction is obtained by adding 5 first reactions, 6 second and subtracting 1.5 third reactions. Hence, according to the law of Hess:

$$Q = 5Q_1 + 6Q_2 - 1.5Q_3 = 4257 \text{ kJ}$$

The obtained heat value corresponds to the reaction of 6 moles of NH_4ClO_4 with 5 moles of CH_2 groups of polyethylene, that is, 4257 kJ of heat is released from the mass of the mixture m_0 equal to:

$$m_0 = 6 \cdot M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) + 5 \cdot M(\text{CH}_2) = 775 \text{ g} = 0.775 \text{ kg}$$

Then the thermal effect, expressed in kJ per 1 kg of the mixture (item (b)), will be:

$$Q' = \frac{4257 \text{ kJ}}{0.775 \text{ kg}} = 5493 \text{ kJ per 1 kg of mixture}$$

5. With the formation of 3 moles of N_2 , 5 moles of CO_2 , 6 moles of HCl and 14 moles of H_2O , 4257 kJ of heat is released, 80% of which is used to heat the released gases. Let's calculate the temperature T of gases:

$$\begin{aligned} 3C_{\text{N}_2} \cdot (T - 300) + 5C_{\text{CO}_2} \cdot (T - 300) + 6C_{\text{HCl}} \cdot (T - 300) + 14C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T - 300) \\ = 4257000 \cdot 0.8 \end{aligned}$$

$$T = 300 + \frac{4257000 \cdot 0.8}{3C_{\text{N}_2} + 5C_{\text{CO}_2} + 6C_{\text{HCl}} + 14C_{\text{H}_2\text{O}}} = 3371 \text{ K}$$

6. Because outflow velocity is $v_0 \sim \sqrt{\frac{T}{M_{av}}}$, ratio between outflow velocity of CO_2 , given in the condition, and unknown velocity for our gaseous mixture can be found:

$$\begin{aligned} \frac{v_0}{v_{\text{CO}_2}} &= \sqrt{\frac{TM_{\text{CO}_2}}{T_{\text{CO}_2}M_{av}}} = \sqrt{\frac{3371 \cdot 44}{3000 \cdot 27.7}} = 1.336; \\ v_0 &= 1.336v_{\text{CO}_2} = 1.47 \text{ km/s} \end{aligned}$$

7. If fuel mass is equal to x , then the initial rocket mass is equal to $x+20$. Therefore, according to Tsiolkovsky formula:

$$\frac{x + 20}{20} = e^{\frac{5}{1.47}}$$

Solving this equation, we obtain $x = 580$ tons. That is, in order to accelerate to similar speeds, the mass of fuel should exceed the mass of the ship by almost thirty times!

8. Metal (aluminum, magnesium) strongly exothermically reacts with oxidants, so the use of metals raises the temperature of the gases, and, consequently, their outflow velocity from the engine. This increases the acceleration and speed of the rocket.

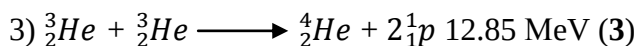
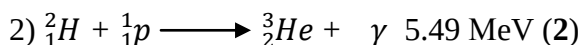
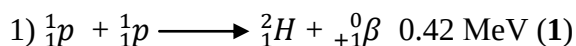
Another explanation and consequence of the exothermicity of the reactions is that due to the reactions of metals with the oxidants, the reaction mixture warms up and the oxidation reactions of the polymer go faster, which allows more efficient release of gases and heat.

Evaluation system:

1	Correct 2 reaction equations – 1.5 points per each	3 points
2	Correct calculation of the average molar mass	2 points
3	Correct calculation of the molar fractions of components in the mixture – 1.5 points per each	3 points
4	Correct calculation of the thermal effect expressed in units of kJ per 6 mol of ammonium perchlorate and of kJ per kg of the mixture – 2 points per each	4 points
5	Correct calculation of the gaseous mixture temperature	2 points
6	Correct calculation of outflow velocity	2 points
7	Correct calculation of the minimum required mass of fuel	2 points
8	Any correct explanation (one factor of two is enough)	2 points
TOTAL		20 points

Problem 2

1. Equations of nuclear reactions:



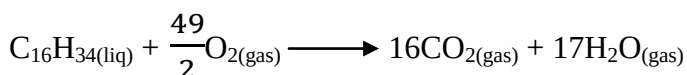
Two nuclei 3_2He take part in last step. Thus, first and second steps occur twice. Amount of energy released per helium-4 nucleus is:

$$E({}^4_2He) = 2E_1 + 2E_2 + E_3 = 2 * 0.42 + 2 * 5.49 + 12.85 = 24.67 \text{ MeV}$$

2. Let's calculate the amount of energy produced during 1 year by solar plant:

$$E = Pt = 1 * 10^6 * 365 * 24 * 60 * 60 = 1.84 * 10^{13} \text{ J}$$

Calculation of the heat released on burning of 1 mole cetane:



$$Q = 17Q_f(H_2O_{(gas)}) + 16Q_f(CO_{2(gas)}) - Q_f(C_{16}H_{34}(liq)) = 17 * 242 + 16 * 394 - 375 = 10043 \text{ kJ} - \text{per 1 mole of cetane.}$$

Let's find the mass of cetane:

$$E = \eta Qn$$

$$n = \frac{E}{\eta Q} = \frac{1.84 * 10^{13}}{0.4 * 10043 * 10^3} = 4.6 * 10^6 \text{ mol}$$

$$m = n * M = 4.6 * 10^6 * 226 = 1.04 * 10^9 \text{ g} = 1040 \text{ t}$$

3. Convert MeV to J:

$$E({}_2^4\text{He}) = 24.67 * 1.6 * 10^{-19} * 10^6 = 3.95 * 10^{-12} \text{ J}$$

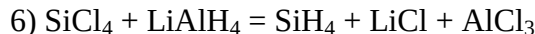
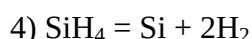
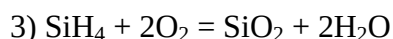
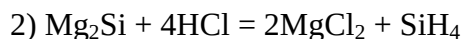
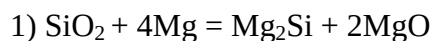
The number of nuclei and amount of helium-4:

$$N = \frac{E}{E({}_2^4\text{He})} = \frac{1.84 * 10^{13}}{3.95 * 10^{-12}} = 4.66 * 10^{24}$$

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{4.66 * 10^{24}}{6.02 * 10^{23}} = 7.74 \text{ mol}$$

4. **X** – Si, **A** – SiO₂, **B** – Mg₂Si, **C** – SiH₄, **D** – SiCl₄

Equations of chemical reactions:



Evaluation system:

- | | | |
|----|--|----------------------|
| 1. | Nuclear reactions | 0,5 x 3 = 1,5 point |
| | Calculation of energy | 1 point |
| 2. | Calculation of energy for 1 year | 1 point |
| | Equation of chemical reaction | 1 point |
| | Q calculation | 1 point |
| | Mass calculation | 1 point |
| 3. | Nuclei amount calculation | 1 point |
| 4. | Determination of compounds A-D and element X | 0,5 x 5 = 2,5 points |
| | Equations of chemical reactions | 0,5 x 6 = 3 points |

TOTAL 13 points

Problem 3

1. The reaction of **X** with water gives H₂. It can tell that **X** is alkaline or alkaline-earth metal. O₂ is released in reaction **A** with H₂O and CO₂. Thus, **A** can be peroxide or superoxide. After that calculation of half-life and molar mass of **A** is necessary to clearly determine compounds.

Half-life can be found with law of the radioactive decay:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Putting $A = 0.98A_0$ and taking logarithm:

$$\ln(0.98) = -\lambda * t$$

$$\lambda = \frac{-\ln(0.98)}{t} = \frac{-\ln(0.98)}{36.4 * 10^6} = 5.55 * 10^{-10} \text{ year}^{-1} = 1.76 * 10^{-17} \text{ s}^{-1}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{5.55 * 10^{-10}} = 1.25 * 10^9 \text{ year} = 1.25 * 10^9 * 365 * 24 * 60 * 60 =$$

$$= 3.94 * 10^{16} \text{ s}$$

Then we find the molar mass **A**.

$$A = \lambda N$$

$$N = n * N_A = \frac{m}{M} N_A$$

$$A = \lambda \frac{m}{M} N_A$$

$$M = \frac{\lambda m N_A}{A} = \frac{\ln 2 * m N_A}{T_{1/2} * A} = \frac{\ln 2 * 1 * 6.02 * 10^{23}}{3.94 * 10^{16} * 147 * 10^3} = 72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

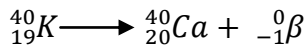
A can be only ^{40}K .

2. **X** – K, **A** – KO_2 , **B** – KOH, **C** – K_2CO_3

Equations of chemical reactions:

- 1) $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$
- 2) $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$
- 3) $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$
- 4) $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$

3. Reaction of β^- -decay:



4. Specific energy absorbed by body is called absorbed **dose**. It is expressed as follows:

$$D = \frac{E}{m}$$

E – total average energy of particles for a period of time, m – mass of the body.

$$E = 0.4 E_{\beta, \max} * N(\beta - \text{particles for 24 hours}) = 0.4 E_{\beta, \max} * A t$$

$$A = \lambda N = \lambda n N_A = \lambda \frac{m \omega(K)}{M(K)} \chi N_A$$

$\omega(K)$ - mass fraction of potassium, χ – molar fraction of potassium-40

$$A = 1.76 * 10^{-17} \frac{70 * 10^3 * 0.003}{39} * 0.0117 * 10^{-2} * 6.02 * 10^{23} = 6675 \text{ Bq}$$

$$E = 0.4 E_{\beta, \max} * A * t = 0.4 * 1.31 * 10^6 * 1.6 * 10^{-19} * 6675 * 24 * 60 * 60 =$$

$$= 4.8 * 10^{-5} \text{ J}$$

$$D = \frac{4.8 * 10^{-5}}{70} = 6.9 * 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

5. 1 year absorbed dose is:

$$6.9 \cdot 10^{-7} \cdot 365 = 2.5 \cdot 10^{-4} Sv = 0.25 mSv$$

This value is less 4 times than limit.

Evaluation system:

1. Calculation of half-life	2 points
2. Determination of unknown compounds	1 x 4= 4 points
Equations of chemical reactions	0,5 x 4= 2 points
3. Reaction of decay	1 point
4. Calculation of absorbed dose	3 points
The right name of quantity	1 point
5. Calculation of 1 year dose	1 point
TOTAL	14 points

Problem 4

Solution:

- The system with the minimum eutectic point is the system $AlCl_3$ -LiCl ($T_m = 110\text{ }^\circ\text{C}$). Since all the eutectic points lie in a narrow range from 100 to 120 $^\circ\text{C}$, any choice can be counted as correct if the eutectic points are correctly indicated on the phase diagrams.

Compositions of eutectic systems:

Molar ratio, %	m_{AlCl_3} , g	$m_{\text{смеси}}$, g	m_{AlCl_3} per 1g of mixture, mg
58 mol. % $AlCl_3$ / 42 mol. % LiCl	77,43	95,28	813
66 mol. % $AlCl_3$ / 34 mol. % KCl	88,11	113,44	777
75 mol. % $AlCl_3$ / 25 mol. % $CaCl_2$	100,13	127,88	783
49 mol. % $AlCl_3$ / 51 mol. % $ZnCl_2$	65,42	134,78	485

The system with the minimum amount of $AlCl_3$ is the system $AlCl_3$ - $ZnCl_2$. An error in measuring the molar content of the components should be no more than 2 mol. %.

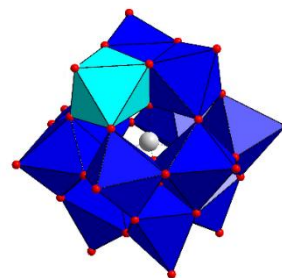
- Based on the zinc and chromium salt formulas, it can be established that the $\{TiW_{11}O_{39}\}$ fragment has an oxidation state of -8. Consequently, the oxidation state of lanthanide is:

$$Na_{13}[Ln(TiW_{11}O_{39})_2] \quad +1 \cdot 13 + x + (-8) \cdot 2 = 0. \quad \text{Hence, } x = +3.$$

Let's find out the oxidation states of titanium and tungsten. Tungsten exhibits different oxidation states from +2 to +6, however, the oxidation state of W^{+6} is most satisfactory. Then, the oxidation state of titanium is:

$$\{TiW_{11}O_{39}\}^{-8} \quad y + 6 \cdot 11 + (-2) \cdot 39 = -8. \quad \text{Hence, } y = +4.$$

- The central metal ion M^{n+} is surrounded by 11 octahedra $[WO_6]$ and 1 tetrahedron $[TiO_4]$. They are aligned as shown in the proposed structure $[W_6O_{19}]$: 6 octahedra $[WO_6]$ are coordinated around the transition metal ion, from below it is surrounded by 3 octahedra $[WO_6]$ and on top by 2 octahedra $[WO_6]$ and 1 tetrahedron $[TiO_4]$.



- First, let's calculate moles of reagents for the reaction 1:

$$M(Na_2WO_4) = 23 \cdot 2 + 184 + 16 \cdot 4 = 294 \text{ g/mol}$$

$$n(Na_2WO_4) = 32,3/294 = 0,11 \text{ mol}$$

$$m(\text{TiCl}_4) = 1,11 \cdot 1,726 = 1,916 \text{ g}$$

$$M(\text{TiCl}_4) = 48 + 35,5 \cdot 4 = 190 \text{ g/mol}$$

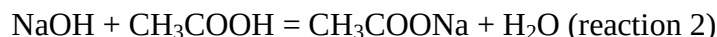
$$n(\text{TiCl}_4) = 1,916/190 = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{WO}_4) : n(\text{TiCl}_4) = 11:1$$

Because of the non-equimolar ratio of sodium ions and chloride ions, the third participant of the reaction is water:



The sodium hydroxide produced in this reaction is neutralized with an excess of acetic acid:



Let's calculate moles of reagents for the reaction 3:

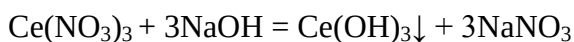
$$n(\text{Na}_8[\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}]) = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 0,005 \cdot 1 = 0,005 \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}_8[\text{TiW}_{11}\text{O}_{39}]) : n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) = 2:1$$



The solution is acidified with acetic acid to pH 6 to remove sodium hydroxide for preventing precipitation of cerium ions from the solution:



Evaluation system:

1.	For the system with minimum eutectic point	1 point
	For the calculation of amount of AlCl_3 in each system	1 x 4 = 4 points
2.	For the determination of oxidation states	1 x 3 = 3 points
3.	For the structure $[\text{MTiW}_{11}\text{O}_{39}]$	4 points
4.	For the calculation of moles of reagents	1 x 3 = 3 points
	For the reaction equations	1 x 3 = 3 points
	For the explanation of acidifying solution	1 point
TOTAL		19 points

Problem 5

1-2. Based on the fact that the gas Y consists of only one element, it is not difficult to guess that this is oxygen. Let's suppose that the oxide has the formula Me_xO_y :

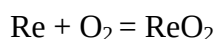
Let's calculate the molar mass of element X from oxide C. Weight percentage of oxygen:

$$100/6,82=14,66\%. \quad \frac{16n}{2x+16n} = 0,1466. \quad x = \frac{13,6544n}{0,2932}$$

n	M	Element
1	46,6	-
2	93,1	-
3	139,7	-
4	186,3	Re
5	232,9	-

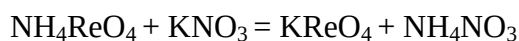
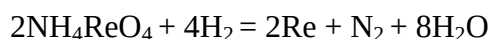
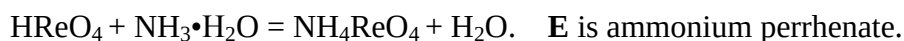
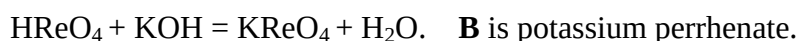
For $n = 4$, we calculated $x = 186,3$ – this is the molar mass of rhenium.

X is rhenium. Therefore, **C** is rhenium (IV) oxide:

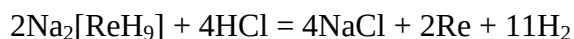


$\text{ReO}_2 + 6\text{HCl} = \text{H}_2[\text{ReCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$. **D** is hydrogen hexachlororhenate (IV) or hexachlororhenic (IV) acid.

Rhenium is oxidized to Re^{+7} by strong oxidizing agents:



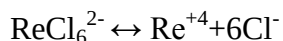
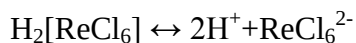
F is sodium nonahydridorhenate (VII).



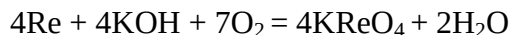
3. Reactions of producing **A** from **X**:



4. The reaction of dissociation of substance **D**:



5. To produce potassium perrhenate from rhenium, it is necessary to add a concentrated alkali solution to the metallic rhenium:



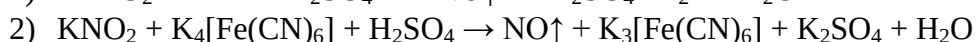
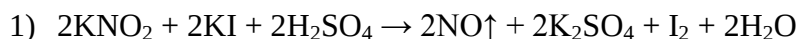
Evaluation system:

1. For formulas of compounds A-F , X and Y	0,5 points x 8 = 4 points
2. For reactions	1 point x 10 = 10 points
3. For obtainment of A from X	1 point x 2 = 2 point
4. For dissociation reaction	1 point
5. For obtainment of B from X	1 point
TOTAL	18 points

Problem 6

1. Except NO, the molecules of such gases as NO₂, ClO₂ also are radicals.

2. Equations of **reactions 1 – 3**



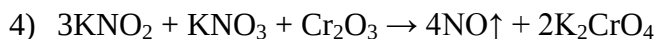
Reaction 3 is inconvenient for production of NO because it leads to obtaining of gas mixture (NO and NO₂). It is not good to produce pure NO or it need additional purification of the product.

3. Let's calculate molar ratio of substances in the mixture knowing molar masses:

$$M(\text{KNO}_2) = 85.1 \text{ g/mol} \text{ и } M(\text{KNO}_3) = 101.1 \text{ g/mol:}$$

$$n(\text{KNO}_2):n(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_2)}{M(\text{KNO}_2)} : \frac{m(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_3)} = \frac{m(\text{KNO}_2)}{m(\text{KNO}_3)} \cdot \frac{M(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_2)} = 2.53 \cdot \frac{101.1}{85.1} = 3$$

4. KNO₂, KNO₃ and Cr₂O₃ take part in in the **reaction 4**. Solid product of Cr₂O₃ oxidation must be potassium chromate K₂CrO₄ (potassium dichromate is thermally unstable and for him it is impossible to equalize the reaction in accordance with condition) and the only gas in accordance with condition is NO.



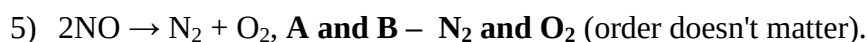
Stoichiometry of this reaction corresponds to ratio $n(\text{KNO}_2) : n(\text{KNO}_3) = 3:1$. Therefore, reaction equation is correct.

5. 1 mol of Cr_2O_3 ($M = 152.0 \text{ g/mol}$) reacts in accordance with **reaction 4** with 1 mol of KNO_3 ($M = 101.1 \text{ g/mol}$) and 3 mol of KNO_2 ($M = 85.1 \text{ g/mol}$). It means that 152.0 g of Cr_2O_3 reacts with $101.1 + 3 \cdot 85.1 = 356.4 \text{ g}$ of the mixture of KNO_2 and KNO_3 . Then next ratio can be written:

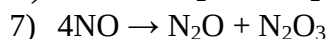
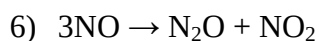
$$\frac{152.0}{356.4} = \frac{m}{10.0}$$

Where m – mass of chromium oxide which is necessary for reaction with 10 g of the mixture. From this equation we obtain $m = 4.26 \text{ g}$.

6. Nitrogen oxide decomposes to simple substances in the **reaction 5**, which occurs at $1000 - 1200^\circ\text{C}$. It is approved by coefficients:



In reactions 6 and 7, there is a disproportionation to other nitrogen oxides. The choice of oxides is understandable from the reaction coefficients:



As it seen, **C – N_2O ; D – NO_2 ; E – N_2O_3 .**

7. Equilibrium constant of the reaction is calculated from the formula:

$$K_p = e^{\frac{T\Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ}{RT}} = e^{\frac{800 \cdot (-172.1) + 155400}{8.314 \cdot 800}} = 14.36$$

8. The pressure is directly proportional to the amount of substance at the constant volume and temperature, therefore final pressures of NO_2 and N_2O can be designated as x . In this case final (equilibrium) pressure of NO is equal to $10 - 3x$. Let's write down expression for equilibrium constant:

$$K_p = \frac{x^2}{(10 - 3x)^3} = 14.36 \quad (*)$$

Solution of this equation is the value of $x = 3.045 \text{ bar}$. Then final (equilibrium) pressure of NO will be: $p(\text{NO}) = 10 - 3 \cdot 3.045 = 0.865 \text{ bar} = 86500 \text{ Pa}$.

Amount of substance NO in the equilibrium:

$$n(\text{NO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{86500 \cdot 0.002}{8.314 \cdot 800} = 0.0260 \text{ mol}$$

9. In the case of conducting **reaction 6** at the constant pressure, final (equilibrium) pressure of system will be equal to 10 bar and final volume will be less than 2 L because number of gas molecules decrease during reaction. Therefore, it is needed to decrease system volume (and, accordingly, increase total pressure) to obtain equilibrium state formed in isobaric process, from equilibrium state described in item 8. In the same time, according to the Le Chatelier principle, equilibrium will move to decrease of molecule number in gaseous phase i.e. to the NO decomposition.

It means equilibrium partial pressure of NO at the constant pressure is less than equilibrium partial pressure of NO formed in isobaric process. In other words, greater partial pressure of NO is reached at conducting reaction 6 in the constant volume.

Evaluation system:

1	Two correct examples of gases – 1 point for each	1 point
2	Correct equations of reactions 1 – 3 – 0.5 point for each Correct explanation about reaction 3 – 0.5 point	2 points
3	Correct calculation of the molar ratio of substances in mixture	1 point
4	Correct equation of the reaction 4	1 point
5	Correct calculation of chromium (III) oxide mass	1.5 points
6	Correct determination of substances A – E – 0.5 point for each formula	2.5 points
7	Correct calculation of the equilibrium constant of the reaction 6	1 point
8	Correctly written equation for chemical equilibrium (*) – 1 point Correct calculation of NO amount – 2 points	3 points
9	Correct answer – 0.5 point Competent explanation – 1.5 points	2 points
TOTAL		16 points

SENIOR LEAGUE

Problem 1

Solution of Problem 1 JUNIOR LEAGUE

TOTAL:20 points

Problem 2

Spirituous solutions of iodine are colored in brown color (variants are acceptor: fulvous, red-brown). Benzene solutions have a violet color.

2. Blue iodine solution can be obtained by dissolution of iodine in aqueous (or spirituous) solution of starch. The resulting blue complex will color the solution in blue.

3. Let concentration in aqueous phase was c in the result of extraction. Thus, concentration in the solvent A phase was $208c$. Therefore, distribution constant is equal to:

$$K_D (A\text{-aqueous}) = \frac{208c}{c} = 208$$

To find iodine solubility in solvent A (mol/L), iodine solubility in the task must be convert to need to us measurement units:

$$s(I_2 \text{ aqueous}) = \frac{0.280 \text{ g/L}}{253.8 \text{ g/mol}} = 1.103 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

According to conditions, distribution constant is expressed by the same method both through equilibrium concentration and through iodine solubility in appropriate solvents (denote solubility as s):

$$K_D (A\text{-aqueous}) = \frac{s(I_2 \text{ in } A)}{s(I_2 \text{ aqueous})} = 208,$$

$$s(I_2 \text{ in } A) = s(I_2 \text{ aqueous}) \times K = 208 \cdot 1.103 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0.2294 \text{ mol/L}}$$

(Error ± 1 is allowed in the last digit)

4. Let concentration in aqueous phase was c in the result of extraction. Thus iodine concentration in water was $37.5c$ before extraction. Total amount of iodine, taking in account that aqueous solution volume is 0.1 L, is equal to: $n_{\text{total}} = 37.5c \times 0.1 = 3.75c$.

Iodine amount in aqueous phase after extraction: $n_{\text{aqueous}} = c \times 0.1 = 0.1c$.

Iodine amount in B: $n_B = n_{\text{total}} - n_{\text{aqueous}} = 3.75c - 0.1c = 3.65c$

Iodine concentration in B, taking in account that its volume is 0.01 L: $c_B = 3.65c / 0.01 = 365c$.

Iodine distribution constant in system B/water is equal to: $K_{D(B\text{-aqueous})} = 365c/c = 365$.

Let's write iodine distribution constant expression through solubility to find it for system solvent B/solvent A:

$$K_{D(B-A)} = \frac{s(I_2 \text{ in B})}{s(I_2 \text{ in A})} = \frac{s(I_2 \text{ in B}) / s(I_2 \text{ aqueous})}{s(I_2 \text{ in A}) / s(I_2 \text{ aqueous})} = \frac{K_{D(B\text{-aqueous})}}{K_{D(A\text{-aqueous})}} = \frac{365}{208} = 1.755$$

5. Iodine solubility in solvent B is equal to:

$$s(I_2 \text{ in B}) = K_{D(B\text{-aqueous})} \cdot s(I_2 \text{ aqueous}) = 365 \cdot 1.103 \cdot 10^{-3} = 0.4026 \text{ mol/L}$$

(Error ± 2 is allowed in the last digit)

6. 10 g of iodine is $10 / 253.8 = 0.0394$ mol. This amount fully dissolved with formation of saturated solutions in three phases, therefore:

$$s(I_2 \text{ in B})V_B + s(I_2 \text{ in A})V_A + s(I_2 \text{ aqueous})V_{\text{water}} = 0.0394$$

$$0.4026V_B + 0.2294V_A + 1.103 \cdot 10^{-3}V_{\text{water}} = 0.0394 \quad (1)$$

Next, we take into account that the total volume is 0.677 liters, and the volume of solvent B is greater than the volume of solvent A by 0.010 liters:

$$V_B + V_A + V_{\text{water}} = 0.677 \quad (2)$$

$$V_B - V_A = 0.010 \quad (3)$$

It remains to solve a system of three equations (1) - (3) with three unknowns. After, we receive the answer:

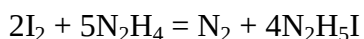
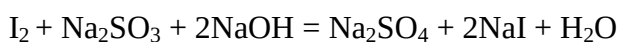
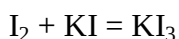
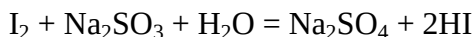
$$V_B = 0.0650 \text{ L} = 65.0 \text{ ml},$$

$$V_A = 0.0550 \text{ L} = 55.0 \text{ ml},$$

$$V_{\text{water}} = 0.5570 \text{ L} = 557 \text{ ml}.$$

7. To transfer iodine to the aqueous phase, its ionic forms can be obtained: either in a negative oxidation level (reduction) or in a positive oxidation level (reactions with alkalis leading to iodates).

Appropriate reaction equations:



Using of reaction equations in ionic form is allowed. Also, the other variants of chemical bonding of iodine into soluble forms should be considered as a correct answer.

Evaluation system:

- | | | |
|---|--|----------|
| 1 | Correct color of spirituous and benzene solutions of iodine. 1 point for each solution. | 2 points |
| 2 | Correct description of the method of blue solution preparation | 1 point |
| 3 | Correct calculation of iodine distribution constant in system solvent A/aqueous (1 point) and iodine solubility in solvent A (1 point) | 2 points |
| 4 | Correct calculation of iodine distribution constant in system B/aqueous | 2 points |
| | Correct calculation of iodine distribution constant in system B/A | 1 point |
| 5 | Correct calculation of iodine solubility in solvent B | 1 point |
| 6 | Correct calculation of the volumes of water, solvents A and B. 1 point for each volume. | 3 points |
| 7 | 2 principally different methods of iodine transferring in aqueous phase. 0.5 point for each method. | 2 points |
| | 0.5 point for each reaction equation. | |

TOTAL 14 points

Problem 3

1. Substance decomposed in presence of catalase and manganese dioxide is hydrogen peroxide, i.e. A – H₂O₂.

2. In acid B are 36.73 wt% of carbon, 57.14 wt.% of oxygen and hydrogen with mass fraction:

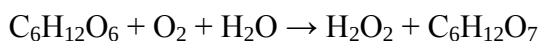
$$w(H) = 100 - 36.73 - 57.14 = 6.13 \text{ wt.}\%$$

Let's determine the molar ratio of elements in acid B:

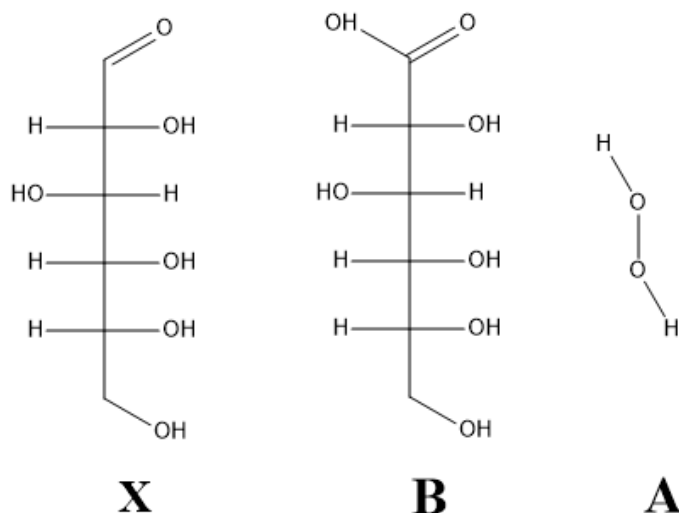
$$C:H:O = \frac{w(C)}{12} : \frac{w(H)}{1} : \frac{w(O)}{16} = 3.06:6.13:3.57 = 6:12:7$$

Therefore, acid B has molecular formula C₆H₁₂O₇. Since it is formed at the oxidation of monosaccharide, B is gluconic acid and X – glucose.

Equation of A and B formation reaction from X:

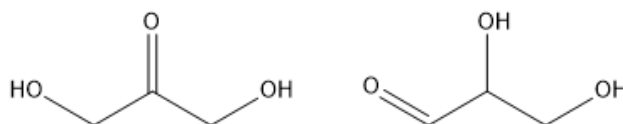


Structural formulas A, B and X:

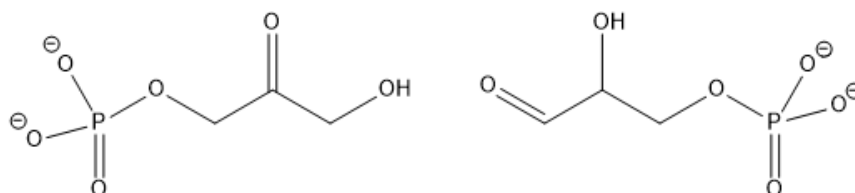


2. Two of the most monosaccharides are fructose and glucose. Accordingly, we are talking about fructose. And it is fructose in honey most.

3. Structural formulas of dihydroxyacetone and glyceraldehyde:

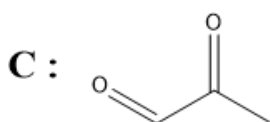


Structural formulas of the phosphates of dihydroxyacetone and glyceraldehyde (last one should be phosphorylated through the terminal hydroxyl group because only such isomer can be obtained from phosphate of dihydroxyacetone and be in equilibrium with it):

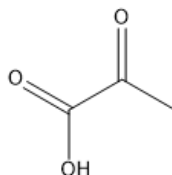


Structures with protonated phosphate groups are allowed as well.

4. Phosphates of dihydroxyacetone and glyceraldehyde are in equilibrium in living organisms, thus substance C can be corresponded to the product of elimination of phosphoric acid from both of these substances. Because substance C produces “silver mirror”, it is logical that it is produced directly from glyceraldehyde phosphate which is aldehyde. When it eliminates, enol is obtained from it, which rapidly regroups into methylglyoxal. So, methylglyoxal is the substance C.



5. Phosphates of dihydroxyacetone and glyceraldehyde are produced in an organism in the process of glycolysis. Final product of glycolysis is pyruvate or pyruvic acid (names and structural formulas of both anion and acid are allowed)



Evaluation system:

- | | | |
|---|---|------------|
| 1 | Correct determination of gross formulas of substances A, B and X (0.5 point for each substance) | 1.5 points |
| | Correct structural formulas of substances A, B and X (1 point for each formula) | 3 points |
| | Correct reactions equations of the formation of A and B from X | 0.5 point |
| 2 | Correct name of monosaccharide (fructose) – 1 point | 1.5 points |
| | An indication that fructose is contained the most in honey – 0.5 point | |
| 3 | Structural formulas of dihydroxyacetone, glyceraldehyde, phosphates of dihydroxyacetone and glyceraldehyde – 0.5 point for each formula | 2 points |
| 4 | Structural formula of the substance C | 1,5 points |
| 5 | Correct name of the process (glycolysis) | 1 point |
| | Correct structure and correct name of the final product of glycolysis – 1 point each | 2 points |

TOTAL 13 points

Problem 4

Solution of Problem 3 JUNIOR LEAGUE

TOTAL:14 points

Problem 5

1. **Catalysis** is the acceleration or excitation of chemical reactions in the presence of catalysts – substances that repeatedly enter into an intermediate chemical reaction with the participants of the reaction and restore their original chemical composition after each cycle.

Catalyst is a substance that, when added to the reaction mixture, facilitates the transfer of one or both of the reaction components to the active particles and returns to the initial state after the reaction.

Any answers with indicating the main features of the phenomenon of catalysis and catalyst are accepted.

2. Activation energy is the value of the energy barrier:

E_a (no catalyst) = 38 kcal/mol

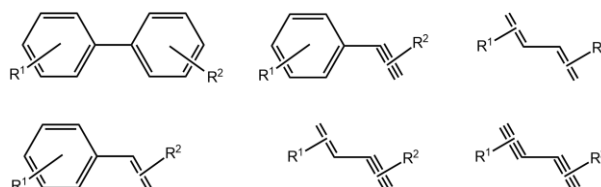
E_a (with catalyst) = 22 kcal/mol

An error in the measurement of activation energies should be no more than 2 kcal/mol.

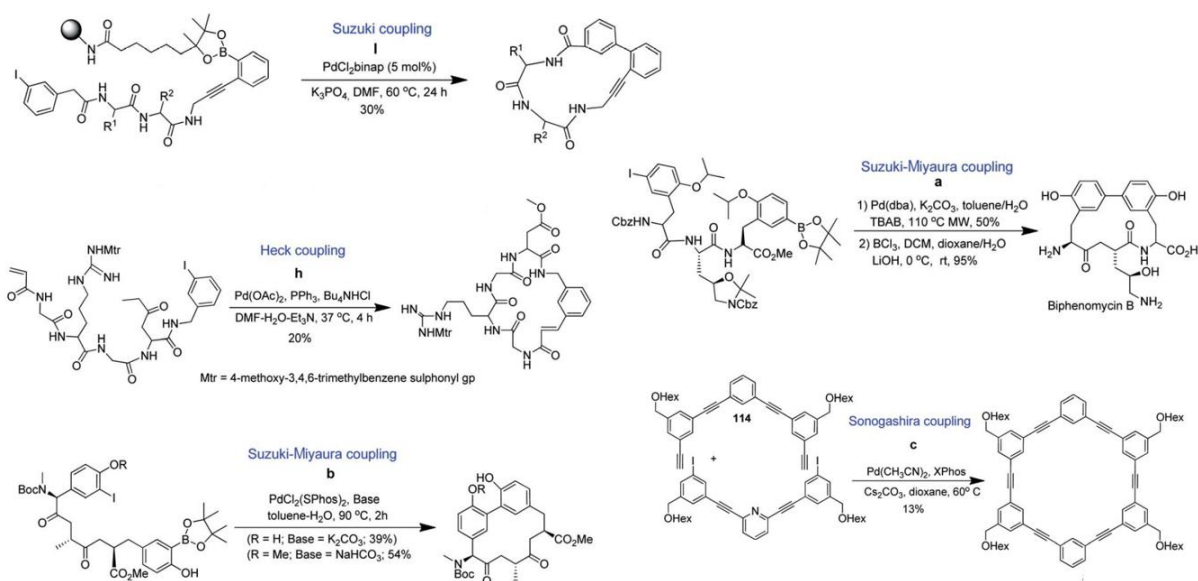
The spontaneous reaction is determined by the Gibbs energy, which is expressed as a difference in the energy states of the system before and after the reaction:

$\Delta G = -10$ kcal/mol ($\Delta G < 0$) – the reaction is spontaneous.

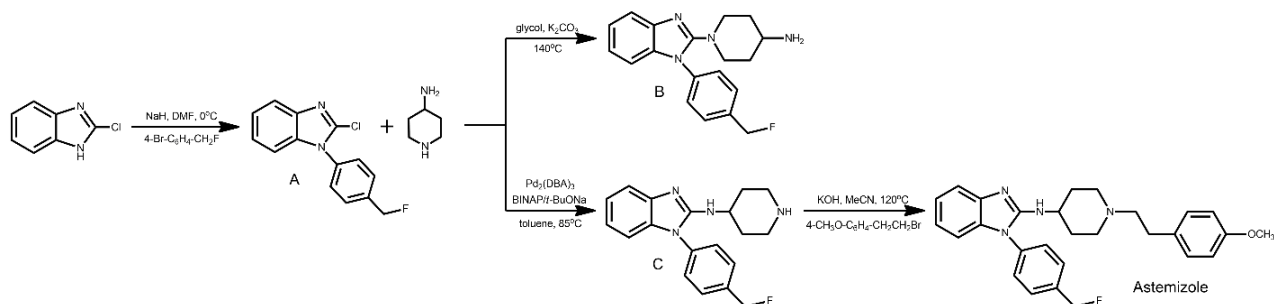
3. Products of cross-coupling reactions for sp - and sp^2 -hybridized carbon atoms:



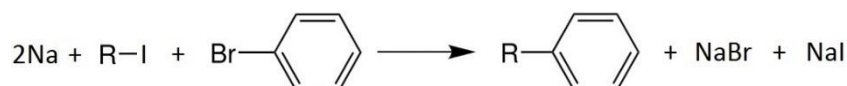
4. The structural formulas of products of cross-coupling reactions:



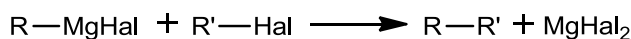
5. Scheme of synthesis of Astemizole:



6. The Wurtz-Fittig reaction is one of the first non-catalyzed cross-coupling reactions:



Among the non-catalyzed cross-coupling reactions is also the reaction of alkyl halides with Grignard reagents, for the discovery of which French chemists Victor Grignard and Paul Sabatier were awarded the Nobel Prize in Chemistry in 1912:



Evaluation system:

1. For the definitions of catalysis and catalyst	0,5 x 2 = 1 point
2. For the calculation of activation energy	1 x 2 = 2 points
For the calculation of Gibbs energy	1 point
3. For general structures of products	0,5 x 6 = 3 points
4. For structures of products	2 x 5 = 10 points
5. For the formulas of compounds A-C	1 x 3 = 3 points
For the formula of Astemizole	1 point
6. For 2 examples of reactions	1 x 2 = 2 points
For the name of scientist	1 point
TOTAL	24 points

Problem 6

Solution of Problem 6 JUNIOR LEAGUE

TOTAL:16 points