

Министерство образования и науки РС(Я)

ГАУ РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова»

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр СО РАН»



XXVI Международная олимпиада школьников «ТУЙМААДА»

в международный год Периодической таблицы
химических элементов им. Д.И. Менделеева

Химия



XXVI International school olympiad

«TUUYMAADA»

The International Year of the
Mendeleev's Periodic Table

Chemistry

AgI



2019

Состав методической комиссии международной олимпиады «Туймаада-2019» (ХИМИЯ)

1. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», профессор химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, д.т.н. – председатель;
2. Емельянов Георгий Петрович, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
3. Парфенова Сюзанна Николаевна, студент Института химии Санкт-Петербургского государственного университета – член;
4. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
5. Курамшин Булат Камилевич, студент химического института им. А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета – член;
6. Спиридонов Александр Михайлович, старший преподаватель химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член.

Состав жюри международной олимпиады «Туймаада-2019» (ХИМИЯ)

1. Охлопкова Айталиня Алексеевна, д.т.н., профессор, руководитель ОП «Фундаментальная и прикладная химия» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, действительный член Академии наук Республики Саха (Якутия), д.т.н. – председатель;
2. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», профессор химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, д.т.н. – заместитель председателя;
3. Степанова Альбина Васильевна, инженер-исследователь учебно-научно-технологической лаборатории «Механохимические биотехнологии» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – секретарь;
4. Стручкова Татьяна Семеновна, к.т.н., доцент химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член, к.т.н.;
5. Никифоров Леонид Александрович, к.т.н., инженер-исследователь учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокмполитов» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член, к.т.н.;
6. Спиридонов Александр Михайлович, старший преподаватель химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
7. Гизатуллин Амир Ильдарович, студент химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета – член;
8. Мещеряков Николай Вадимович, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
9. Голиков Алексей Николаевич, аспирант лаборатории органического синтеза Университета Мендзи, Южная Корея – член;
10. Парфенова Сюзанна Николаевна, студент института химии Санкт-Петербургского государственного университета – член;
11. Решетников Виктор Петрович, студент факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член.

Авторы заданий: Курамшин Б.К., Голиков А.Н., Емельянов Г.П., Гизатуллин А.И., Мещеряков Н.В., Парфенова С.Н., Павлов С.Н., Решетников В.П.

Methodological commission structure of the International Olympiad «Tuymaada-2019» in Chemistry

1. Sokolova Marina Dmitriyevna, Doctor of Engineering, the Director of Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, the professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University - chairman;
2. Emelyanov Georgiy Petrovich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University;
3. Parfenova Suzanna Nikolaevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University;
4. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University
5. Kuramshin Bulat Kamilevich, a student of the Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University;
6. Spiridonov Alexander Mikhaylovich, a senior teacher of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University.

Jury structure of the International Olympiad «Tuymaada-2019» in Chemistry

1. Okhlopko Aytalina Alekseevna, Doctor of Engineering, the professor, the chairman of the Educational Programs in «Fundamental and Applied Chemistry», North-Eastern Federal University, member of The Academy of Science of the Republic of Sakha (Yakutia), – chairman;
2. Sokolova Marina Dmitriyevna, Doctor of Engineering, the director of Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, the professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University - vice-chairman;
3. Stepanova Albina Vasilyevna, a leading ingeneer of ESTL "Mechanobiotechnology", North-Eastern Federal University;
4. Struchkova Tatyana Semenovna, PhD in Technical Sciences, the associate professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University;
5. Nikiforov Leonid Aleksandrovich, PhD in Technical Sciences, a leading engineer of ESTL "Technology of Polymer Nanocomposites", North-Eastern Federal University;
6. Spiridonov Alexander Mikhaylovich, a senior teacher of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University;
7. Gizatullin Amir Ildarovich, a student of the Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University;
8. Mescheryakov Nikolay Vadimovich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University;
9. Golikov Aleksei Nikolaevich, PhD student of the Chemistry Department, Myongji University (South Korea);
10. Parfenova Suzanna Nikolaevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University;
11. Reshetnikov Victor Petrovich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University.

Support Staff of the International Olympiad «Tuymaada-2019» in Chemistry

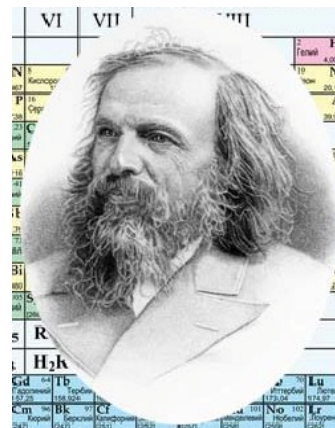
1. Sidorova Rozaliya Nikolaevna, a head of the laboratory of Organic Chemistry, North-Eastern Federal University – Senior Assistant;
2. Filippova Alena Pavlovna, a laboratory assistant of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University;
3. Pavlova Valeriya Valerievna, PhD student of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – a laboratory assistant.

Authors of problems: Kuramshin B.K., Golikov A.N., Emelyanov G.P., Gizatullin A.I., Mescheryakov N.V., Parfenova S.N., Pavlov S.N., Reshetnikov V.P.

МЛАДШАЯ ЛИГА

Задание 1

2019 год - Международный год Периодической таблицы химических элементов



150 лет назад, в 1869 году, Дмитрий Иванович Менделеев опубликовал свою Периодическую таблицу элементов. В отличие от своих предшественников, стремившихся классифицировать только изученные элементы, Менделеев исходил из допущения того, что могут существовать еще не открытые на тот момент элементы. Поэтому для них были оставлены в таблице пустые ячейки и были предсказаны их свойства.

Первоначально были описаны свойства еще не открытых на тот момент трех элементов: “экаалюминия”, “экабора” и “экасилиция”.

“Экасилиций” при сжигании в кислороде образует вещество **A**, содержащее 30.59% кислорода (*реакция 1*). Также существует несколько способов растворить экасилиций. Первым из них является растворение в смеси азотной и соляной кислот (*реакция 2*), при этом образуется вещество **B**. Вторым способом является растворение в смеси гидроксида калия и пероксида водорода (*реакция 3*), при этом образуется вещество **C**.

Вопросы:

1. Укажите современное название “экасилиция”, определите вещества **A-C**.

“Экаалюминий” является металлом с одной из самых низких температур плавления. Реагируя с хлором, он образует вещество **D**, содержащее 60.40% хлора (*реакция 4*). **D** при нагреве вместе с экаалюминием образует вещество **E**, которое содержит 50.42% хлора (*реакция 5*).

2. Укажите современное название “экаалюминия”, определите вещества **D-E**.

“Экабор” по свойствам очень похож на алюминий и имеет те же основные степени окисления, что и алюминий. Соль **F**, полученная при растворении экабора в соляной кислоте (*реакция 6*), реагирует с карбонатом натрия с образованием вещества **G**, содержащего 52.47% кислорода (*реакция 7*).

3. Укажите современное название “экабора”, определите вещества **F-G**.

4. Напишите уравнения *реакций 1-7*.

Задание 2

Томтор - арктическая кладовая для всей планеты

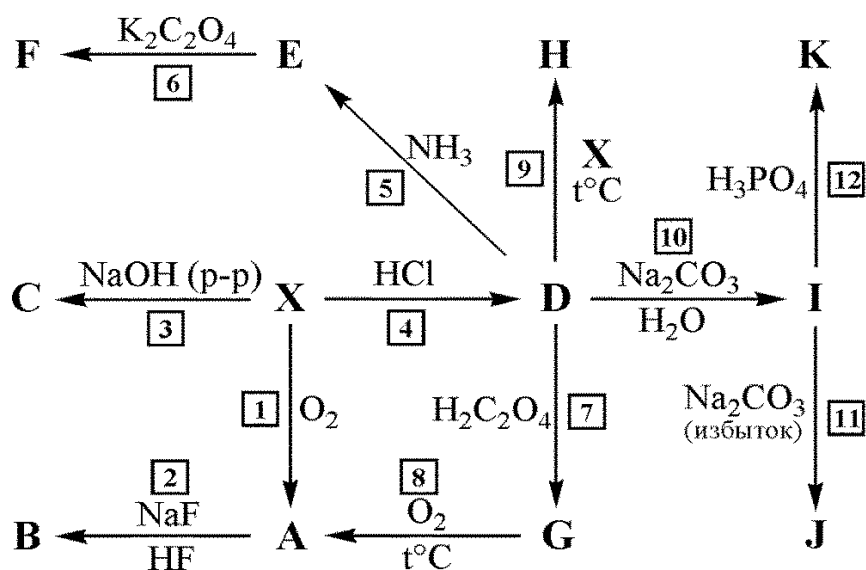


На севере Российской Федерации в пределах Оленёкского района Республики Саха (Якутия) находится Томторское месторождение. По мнению специалистов, запасы ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ) данного объекта превосходят запасы мировых лидеров – Араша в Бразилии и Баян-Обо в Китае, дающих в настоящее время 90% всего мирового рынка. Академик Николай Похиленко уверен, что в будущем этот горно-геологический комплекс российской Арктики может оказаться «кладовой для всей планеты».

РЗМ – стратегическое минеральное сырье и основа современного высокотехнологического производства, продукция которого имеет огромный потенциал в аэрокосмической, транспортной и энергетической отраслях. С развитием микроэлектроники (быстродействующие системы памяти) и других новейших областей техники особенно пристальное внимание исследователей-материаловедов начал привлекать металл **X**, один из основных компонентов Томторского месторождения. Нет сомнений, что по мере совершенствования технологии получения **X** и удешевления его производства области применения этого d-металла существенно расширятся.

Простое вещество **X** – легкий металл серебристого цвета с характерным желтым отливом. Относится к РЗМ, обладает высокой температурой плавления ($t_{\text{пл}} = 2450^\circ\text{C}$). Был предсказан в 1870 г. Д.И. Менделеевым, а открыт в 1879 г. шведским химиком Л. Нильсоном.

Ниже представлена схема превращений соединений, содержащих в своем составе элемент **X**:



Дополнительная информация:

Вещество	В	Г	Д	Е	Ж	З
$\omega(\text{X}), \%$	19.73	7.59	42.52	36.86	11.24	13.38

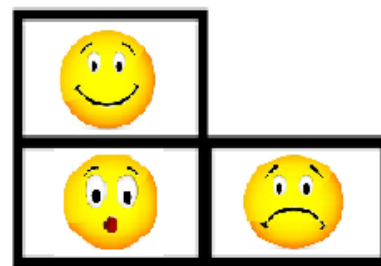
- координационный полиэдр аниона в соединении **В** – октаэдр;
- известно, что **Д** содержит кластер, в котором атомы **Х** расположены в вершинах октаэдра;
- в составе вещества **Е** содержится два различных типа анионов;
- вещества **В, Г, Ж, З** являются комплексными соединениями;
- количество лигандов в составе веществ **Г** и **Ж** одинаковое;
- все массовые доли металла **Х** даны в пересчете на безводные соединения;
- при вычислениях используйте молярные массы элементов с точностью до сотых г/моль.

Вопросы:

1. Назовите элемент **Х**, если вещество **А** содержит 34,80% кислорода.
2. Расшифруйте цепочку превращений, напишите уравнения всех реакций и укажите неизвестные вещества **А – К**. Ответ подтвердите расчётами.
3. Изобразите строение аниона **Д**.

Задание 3

Такие похожие – и такие разные



Элементы **Х, Y, Z** образуют кристаллогидраты хлоридов **X₁, Y₁, Z₁**. Несмотря на то, что они в короткопериодной версии таблицы Менделеева образуют «уголок» (см. рисунок), свойства элементов и хлоридов заметно различаются.

Так, растворы **X₁, Y₁, Z₁** при взаимодействии с раствором гидрокарбоната натрия дают осадки **X₂, Y₂ и Z₂** соответственно (**реакции 1 – 3**). **X₂** и **Y₂**, состоящие из 4 элементов, при внесении в раствор соляной кислоты растворяются с выделением бесцветного газа, тогда как **Z₂** растворяется без выделения газов (**реакции 4 – 6**). Объем газа, выделяющийся при растворении навесок 1.00 г **X₂** и **Y₂** в избытке соляной кислоты, при н.у. равен 200 мл и 162 мл, соответственно. Осадки **X₂** и **Z₂**, в отличие от **Y₂**, растворимы в концентрированном растворе карбоната натрия с образованием комплексных ионов, содержащих различные лиганды (**реакции 7 – 8**).

Совместное нагревание осадков **X₂** и **Z₂** в нужном соотношении приводит к образованию вещества **А** (**реакция 9**), а осадков **Y₂** и **Z₂** – к образованию вещества **В**

(реакция 10). **A** и **B** – двойные оксиды, имеющие структуру шпинели (структурный тип $M_1^{+2}(M_2^{+3})_2O_4$).

Есть, однако, у этих элементов и что-то общее: гидраты **X**₁, **Y**₁, **Z**₁ при нагревании образуют оксиды элементов **X**, **Y**, **Z** (реакции 11 – 13). При этом потеря массы составляет 83.54, 80.17 и 78.88% соответственно.

Вопросы

1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и формулы веществ **X**₁, **X**₂, **Y**₁, **Y**₂, **Z**₁, **Z**₂, **A**, **B**.
Ответ подтвердите расчетом.

2. Запишите уравнения реакций 1 – 13. Учтите, что в реакции растворения **X**₂ в растворе карбоната натрия образуется комплексный ион $[X_4O(CO_3)_6]^{n-}$.

3. Нарисуйте структурную формулу иона $[X_4O(CO_3)_6]^{n-}$.

4. Как получить безводный хлорид элемента **Z** а) из **Z**, б) из гидрата **Z**₁, в) из оксида элемента **Z**? Приведите уравнения трех реакций.

Задание 4

Золото Румынии



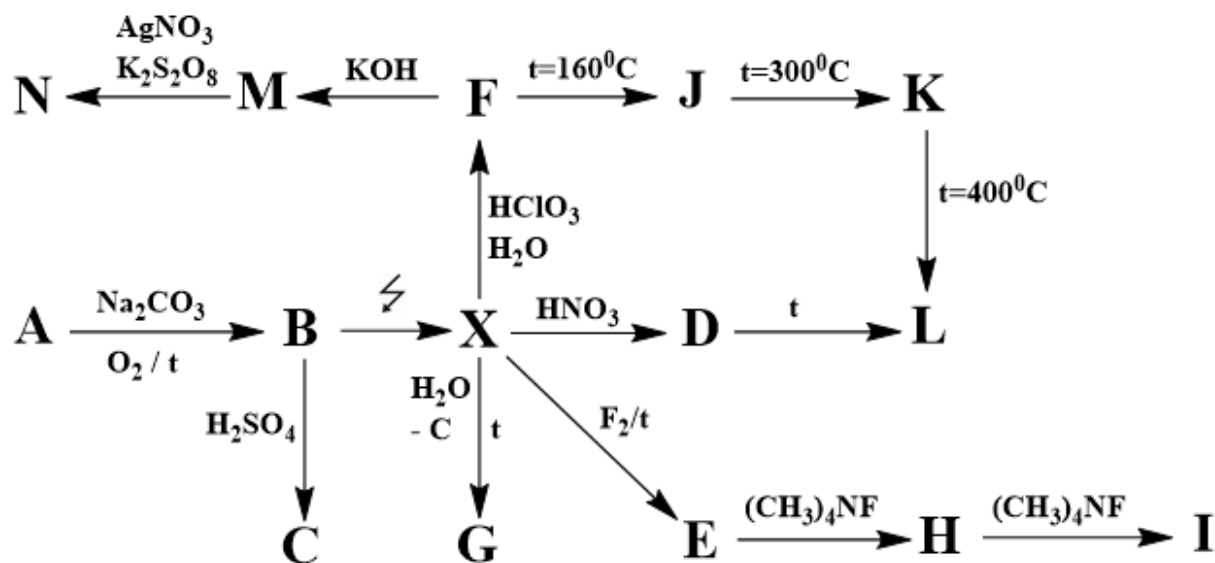
Элемент **X** впервые был найден в 1782 году в золотоносных рудах Трансильвании. Его содержание в земной коре очень невелико, а его минералы присутствуют в основном в виде примесей. Также **X** встречается и в самородном виде как примесь к элементу **Y**, однако из-за низкого содержания получать его таким способом неэффективно.

Главным источником получения **X** служат остатки (шламы) после электролитической очистки меди. Основной компонент шламов, содержащий в себе элемент **X**, вещество **A** ($\omega(X) = 50.12\%$), подвергают окислительному обжигу с кристаллической содой при 650°C (реакция 1). Затем выщелачивают и отделяют от нерастворимого осадка. Из получившегося раствора вещества **B** электролитически восстанавливают простое вещество **X** (реакция 2). Если же на соединение **B** подействовать концентрированной серной кислотой, то выпадает белый осадок кислоты **C** (реакция 3).

Химические свойства элемента **X** весьма разнообразны. При действии различных окислителей, например HNO_3 , F_2 или водного раствора $HClO_3$, образуются вещества **D**, **E** и **F** соответственно (реакции 4-6). Дополнительно известно, что в последних двух веществах **X** имеет одну и ту же степень окисления, а **D** содержит 3.66% N и 66.77% X по массе. Также **X** при нагревании реагирует с водой (реакция 7) с образованием **C** и газа **G** с плотностью по воздуху 4.47. Соединение **E** способно последовательно реагировать с начала с одним (реакция 8), а затем еще с одним (реакция 9) эквивалентом фторида

триметиламмония с образованием **Н** и **И** соответственно. Если нагревать вещество **Ф**, то оно постепенно превращается в кислоту **Ж** (реакция 10), а потеря массы составляет 15.68%. После повышения температуры из **Ж** образуется оксид **К** (реакция 11). Последний при продолжении нагревания образует оксид **Л** (реакция 12), который можно получить в одну стадию нагреванием вещества **Д** (реакция 13).

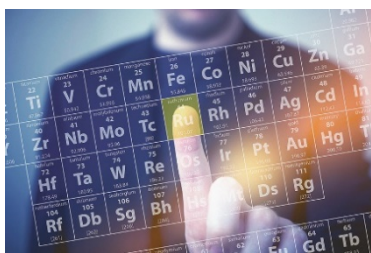
На титрование аликвоты 20.00 мл 5 г раствора **Ф** в 200 мл уходит 8.71 мл 0.5000 М раствора KOH (реакция 14). После добавления к образовавшемуся при этом раствору соединения **М** нитрата серебра и персульфата калия образуется соединение **Н** (реакция 15), содержащее 6.48% К, 42.38% Х и 17.93% Ag в несвойственной для него степени окисления. Краткая схема всех превращений представлена ниже.



Вопросы:

1. Определите вещества **А – Н**, **Х** и **У**, ответ подтвердите расчётами. Составьте и запишите уравнения реакций **1 - 15**.
2. Изобразите структуры веществ **Е** и **Ф**, а также анионов соединений **Н**, **И** и **Н**.
3. Объясните, какая из кислот (**Ж** или **С**) сильнее и почему?

Задание 5



Новые элементы и возраст мамонта



Синтез новых, тяжелых и сверхтяжелых элементов это одна из сложнейших задач современной химии и физики. Поиск таких элементов - это не просто занимательная физика и химия, а фундамент новых, прорывных технологий.

В результате многолетней и интенсивной работы учеными были синтезированы несколько новых химических элементов, которые получены бомбардировкой мишени тяжелого элемента легким изотопом. Для синтеза последних 7 элементов таблицы Менделеева использовался изотоп легкого элемента **X** (массовая доля нейтронов в ядре 58,33%). Он интересен тем, что имеет на 8 нейтронов больше, чем самый распространенный изотоп элемента **X**. Последний открытый элемент – **Оганесон** (Og, 118-ый по счету) назван в честь советского и российского ученого, академика РАН, научного руководителя лаборатории ядерных реакций Объединенного Института ядерных исследований Юрия Оганесяна.

У любого химического элемента есть хотя бы несколько радиоактивных изотопов, в то же время далеко не у всех элементов есть хотя бы один стабильный изотоп; так, все известные изотопы всех элементов, которые в таблице Менделеева расположены после свинца, радиоактивны. Человечество в настоящее время использует явление радиоактивности в энергетике, медицине, археологии, сельском хозяйстве и т.д. и постоянно области применения расширяются.

Интересным применением радиоактивности является метод датирования археологических и геологических находок по концентрации радиоактивных изотопов. Наиболее часто используется радиоуглеродный метод датирования. Изотоп ^{14}C постоянно образуется в основном в верхних слоях атмосферы на высоте 12-15 км при столкновении вторичных нейтронов от космических лучей с ядрами атмосферного азота. Растения и другие организмы потребляют углерод из воздуха, и в них накапливаются оба изотопа в той же пропорции, как и в воздухе. После гибели растений они перестают потреблять углерод и нестабильный изотоп в результате распада постепенно превращается в азот. Путем точного измерения относительной концентрации радиоактивного углерода в останках древних организмов можно определить время их гибели.

Вопросы:

1. Определите изотоп элемента **X**.

2. Напишите ядерную реакцию получения ${}_{118}^{294}\text{Og}$, если известно, что также образуется три нейтрона.

3. Заполните пустые клетки таблицы, если названия элементов № 113-117: Флерóвий, Теннессíн, Ливермóрий, Московий, Нихоний (названия указаны не последовательно).

Номер элемента	Первоначальное латинское название	Название, утвержденное IUPAC,
113	Унунтрий	?
114	Унунтетрий	?
115	Унунпентий	?
116	Унунгексий	?
117	Унунсептий	?
118	?	Оганесон

4. Назовите российский город, в котором расположен Институт ядерных исследований. Элемент Оганесон назван в честь ученого при его жизни, таких элементов всего два. Назовите второй такой элемент.

5. Напишите ядерную реакцию, при которой образуется ${}^{14}\text{C}$ в атмосфере и реакцию его распада (β -распад).

6. Постройте график распада ${}^{14}\text{C}$ (Период полураспада для ${}^{14}\text{C}$ равен 5700 лет. Живая ткань, находящаяся в активном контакте с атмосферой, имеет активность 15,3 расп./мин в расчете на 1 г углерода).

7. На территорию Якутии приходится около 80 % всех находок останков мамонтов в мире и других ископаемых животных с сохранившимися мягкими тканями. Вычислите возраст мамонта, останки которого найдены на якутской реке Алдан, если известно, что в них β -активность составляет 6,5 расп./мин в расчете на 1 г углерода.

Задание 6

Миссия невыполнима



Химику Айталу дали задание построить кривую титрования. Для этого ему дали 20 мл раствора 0,1М мышьяковой кислоты, который необходимо протитровать 0,1М раствором NaOH. Константы кислотности трех нейтрализующихся кислот:

$$k_1 = 5.98 \cdot 10^{-3}, k_2 = 1.05 \cdot 10^{-7}, k_3 = 3.89 \cdot 10^{-12}.$$

1. Напишите уравнение электронейтральности.
2. Выразите константы электролитической диссоциации k_1 , k_2 , k_3 .
3. Напишите уравнения реакции нейтрализации для каждой ступени.

4. Рассчитайте значение рН до начала титрования, учитывая то, что диссоциация многоосновной кислоты по второй и третьей ступеням ничтожно мала по сравнению с первой ступенью.

5. Найдите значения рН во всех трех точках эквивалентности. Какие индикаторы и почему подошли бы для титрования (метилоранж, метиловый красный, нейтральный красный, фенолфталеин, тимоловый синий)?

6. Рассчитайте рН по формуле для буферных растворов (1) с учетом k и накопления в растворе солей с 0 мл титранта.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{соли}}} \quad (1)$$

По полученным данным постройте кривую титрования рН от V_{NaOH} и заполните таблицу. На графике укажите точки эквивалентности.

V_{T} , мл	f_{T}	$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	рН
0	?	?	?
5	?	?	?
10	?	?	?
15	?	?	?
18	?	?	?
19.8	?	?	?
20	?	?	?
20.2	?	?	?
22	?	?	?
30	?	?	?
35	?	?	?
38	?	?	?
40	?	?	?

f – степень оттитрованности

$$f = \frac{n_{\text{титранта}}}{n_{\text{определяемое вещество}}} = \frac{C_{\text{T}} V_{\text{T}}}{C_0 V_0}$$

7. Какие соли образуются в точках эквивалентности?

Примечание:

Логарифмом положительного числа b по основанию a называется показатель степени, в которую надо возвести число a , чтобы получить b , т.е. $\log_a b = c \Leftrightarrow a^c = b$ ($a > 0$ и $a \neq 1$). Например, $\log_2 64 = 6$, т.к. $2^6 = 64$. Десятичный логарифм — это логарифм по основанию 10, т.е. $\lg b = \log_{10} b$.

Задание 1

Томтор - арктическая кладовая для всей планеты

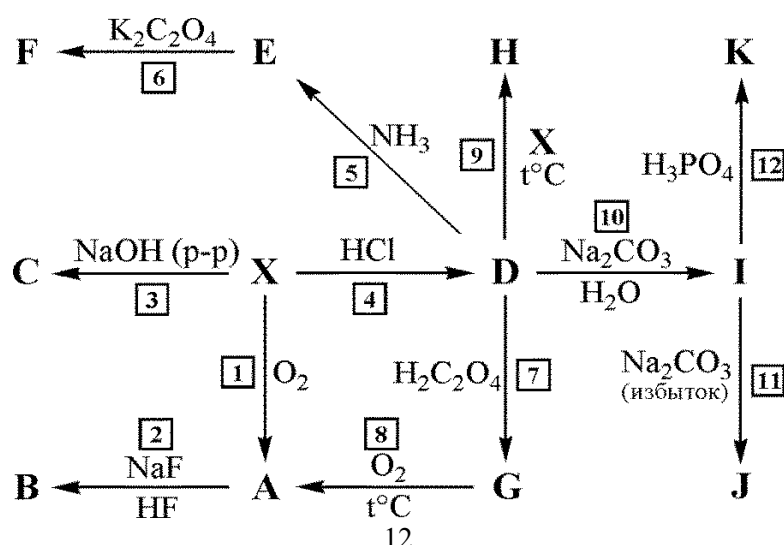


На севере Российской Федерации в пределах Оленёкского района Республики Саха (Якутия) находится Томторское месторождение. По мнению специалистов, запасы ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ) данного объекта превосходят запасы мировых лидеров – Араша в Бразилии и Баян-Обо в Китае, дающих в настоящее время 90% всего мирового рынка. Академик Николай Похиленко уверен, что в будущем этот горно-геологический комплекс российской Арктики может оказаться «кладовой для всей планеты».

РЗМ – стратегическое минеральное сырье и основа современного высокотехнологического производства, продукция которого имеет огромный потенциал в аэрокосмической, транспортной и энергетической отраслях. С развитием микроэлектроники (быстродействующие системы памяти) и других новейших областей техники особенно пристальное внимание исследователей-материаловедов начал привлекать металл **X**, один из основных компонентов Томторского месторождения. Нет сомнений, что по мере совершенствования технологии получения **X** и удешевления его производства области применения этого d-металла существенно расширятся.

Простое вещество **X** – легкий металл серебристого цвета с характерным желтым отливом. Относится к РЗМ, обладает высокой температурой плавления ($t_{\text{пл}} = 2450\text{ }^{\circ}\text{C}$). Был предсказан в 1870 г. Д.И. Менделеевым, а открыт в 1879 г. шведским химиком Л. Нильсоном.

Ниже представлена схема превращений соединений, содержащих в своем составе элемент **X**:



Дополнительная информация:

Вещество	В	Г	Д	Е	Ж	З
$\omega(\text{X}), \%$	19.73	7.59	42.52	36.86	11.24	13.38

- координационный полиэдр аниона в соединении **В** – октаэдр;
- известно, что **Д** содержит кластер, в котором атомы **Х** расположены в вершинах октаэдра;
- в составе вещества **Е** содержится два различных типа анионов;
- вещества **В, Г, Ж, З, К** являются комплексными соединениями;
- количество лигандов в составе веществ **Г** и **Ж** одинаковое;
- все массовые доли металла **Х** даны в пересчете на безводные соединения;
- при вычислениях используйте молярные массы элементов с точностью до сотых г/моль.

Вопросы:

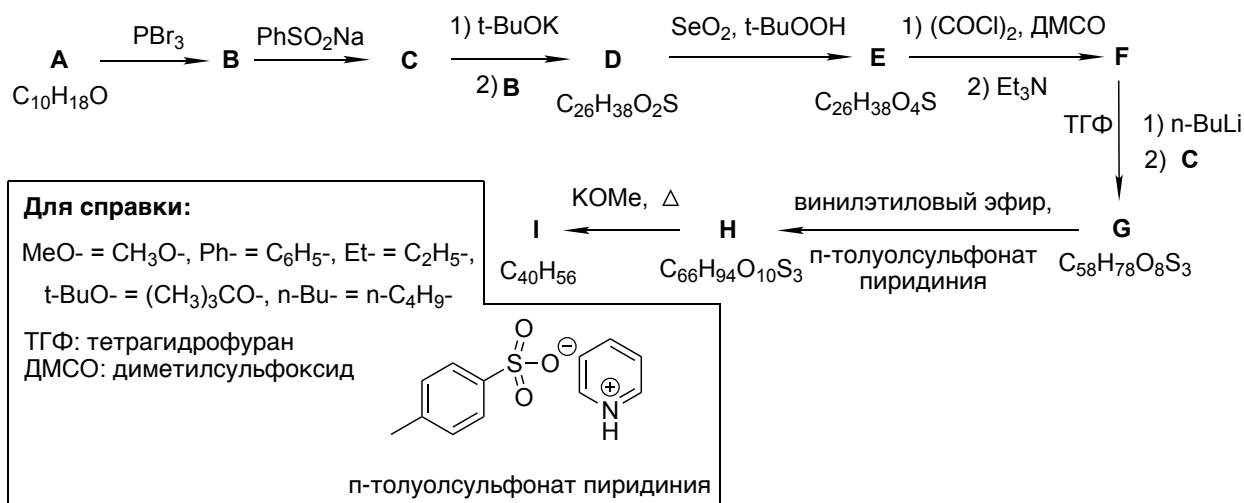
1. Назовите элемент **Х**, если вещество **А** содержит 34,80% кислорода.
2. Расшифруйте цепочку превращений, напишите уравнения всех реакций и укажите неизвестные вещества **А – К**. Ответ подтвердите расчётами.
3. Изобразите строение аниона **Д**.

Задание 2

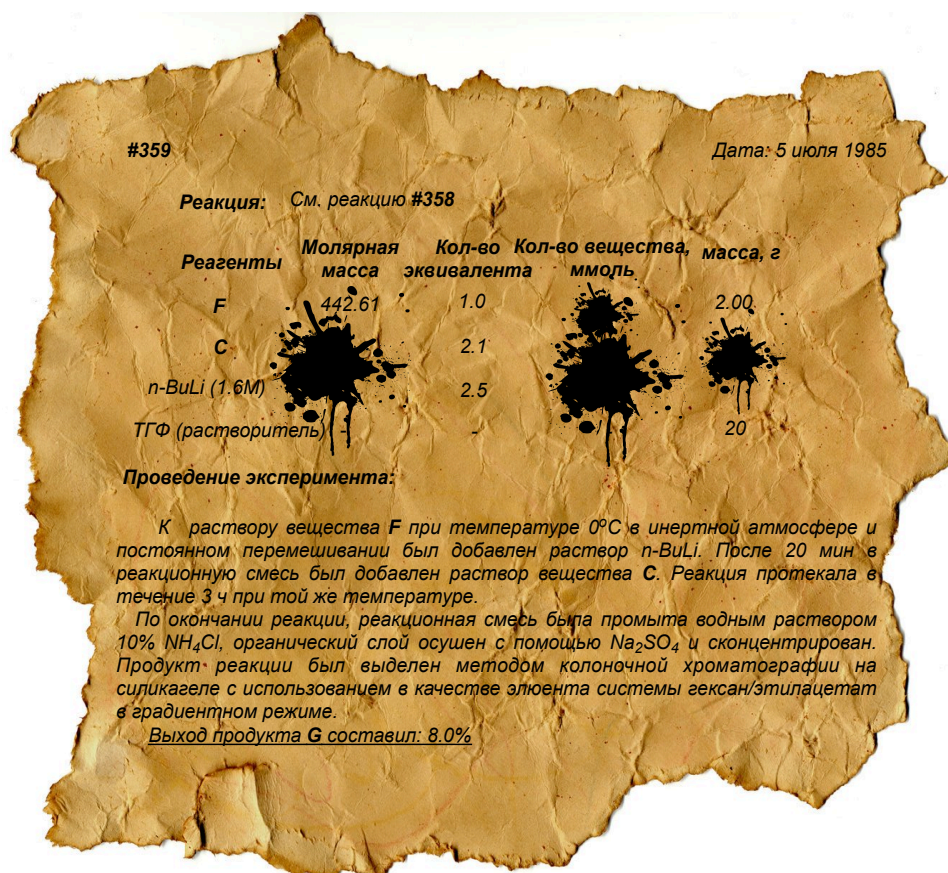
Что может быть общего у плодов томата и манго?



Юный химик пытался провести синтез вещества **И**, обуславливающего красный цвет плодов томата, из бесцветной жидкости **А**, относящейся к душистым маслам и имеющей характерный запах роз. Ниже приведена схема превращений:



Юный химик не знал, как получить вещество **G** из **F**, однако, он нашел кусок пожелтевшей страницы лабораторного журнала Старого химика, который приведен ниже:



Вопросы:

1. Приведите структурные формулы веществ **A** - **I** (стереохимией можно пренебречь), если известны данные спектра ЯМР ¹H * ациклического вещества **A** (25 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 5.46 (т, 1H), 5.09 (т, 1H), 4.16 (д, 2H), 3.65 (уш. с, 1H), 2.15 (м, 2H), 2.07 (м, 2H), 1.70 (с, 6H), 1.61 (с, 3H). При этом вещество **F** имеет несимметричную молекулу, а в спектре ЯМР ¹H данного вещества присутствуют два характерных синглетных сигнала при δ = 9.36 и 9.38 м.д. В веществах **G**, **H**, **I** главная цепь состоит из 32 атомов углерода. Вещество **I** является алифатическим полиеном, у которого терминальные атомы углерода в состоянии sp³ гибридизации, а две двойные связи не сопряжены с другими.

* Сокращения, используемые в данных ЯМР: с - синглет, д - дублет, т - триплет, м - мультиплет, уш. с – уширенный синглет.

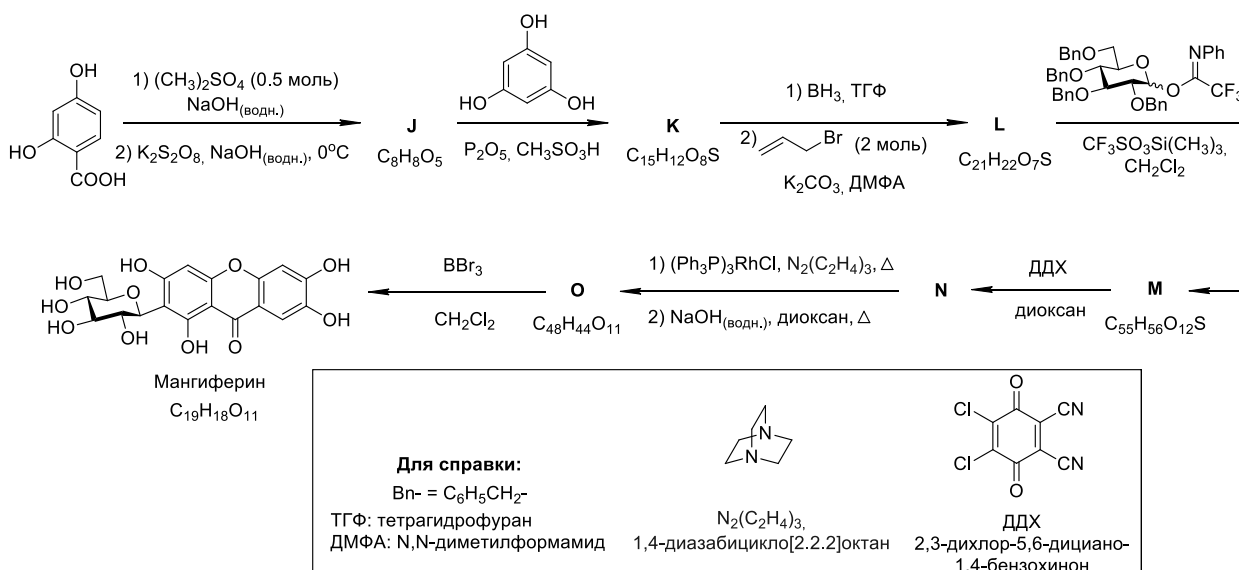
2. Рассчитайте, сколько вещества **C** (в граммах) использовал Старый химик в реакции #359?

3. Исходя из данных лабораторного журнала Старого химика, объясните, с чем может быть связан столь низкий выход продукта **G**.

4. Объясните, почему вещество **I** придает томатам красный цвет?

Однако, вещество **I** содержится не только в томате, но и в гуаве, арбузе и даже в манго. Последний фрукт также примечателен тем, что содержит в своем составе **мангиферин** -

ксантоновый гликозид, который выполняет практически те же функции, что и вещество **I** в томатах. Ниже приведена схема его синтеза:



5. Приведите структурные формулы веществ **J** - **O** (стереохимией можно пренебречь), если известно, что вещество **J** является пара-дифенолом. В спектре ЯМР ¹³C вещества **K** присутствует сигнал с $\delta = 178.4$ м.д, а одно из его бензольных колец не содержит гидроксильных групп.

6. Напишите, какую схожую функцию выполняют вещество **I** и мангиферин в плодах растений? Исходя из структуры веществ, объясните каким образом они ее выполняют.

Задание 3

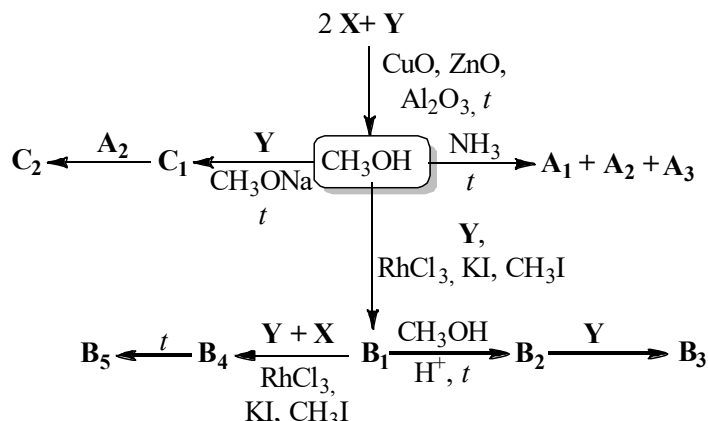
Метанол в промышленности



Метанол, получаемый в промышленности в основном из смеси газов **X** и **Y**, имеет большой синтетический потенциал для промышленного органического синтеза. Продемонстрировать это можно следующей схемой получения веществ **A₁ – A₃**, **B₁ – B₅**, **C₁, C₂**, про которые дополнительно известно:

- 1) молярная теплота сгорания увеличивается в ряду **A₁, A₂, A₃**;
- 2) **C₂** – распространенный растворитель;
- 3) в ¹H-ЯМР спектре соединения **B₄** обнаруживается 3 сигнала: дуплет (3H), квадруплет (1H), синглет (6H);

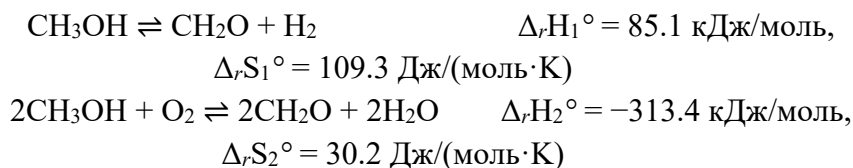
- 4) **B₅** – мономер, использующийся для получения сополимеров-клеев;
- 5) **B₃** при гидролизе дает только **B₁**.



Вопросы:

1. Напишите структурные формулы неизвестных веществ **A₁ – A₃**, **B₁ – B₅**, **C₁**, **C₂**, **X**, **Y**.

Около 40 % производимого в мире метанола сегодня расходуется на производство формальдегида. Один из основных способов осуществления этого превращения – окислительное дегидрирование метанола, в ходе которого смесь метанола и кислорода пропускают через серебряный катализатор. При этом протекают две реакции, для которых известны изменения энтальпии и энтропии:



Реакция проходит при постоянном давлении в адиабатическом реакторе, то есть вся выделяющаяся или поглощающаяся теплота идет на изменение температуры системы, поэтому очень важно верно смоделировать теплообмен в реакторе так, чтобы температура в нем почти не изменялась.

2. Считая, что обе реакции проходят до конца, найдите мольные доли кислорода и метанола в газовой смеси, которую необходимо использовать, чтобы температура реактора оставалась постоянной.

На самом деле одна из реакций обратима, что необходимо учитывать в подобном расчете. В реактор вводят смесь метанола и кислорода общим давлением 1.0 атм при температуре 600 °С. В ходе реакции давление поддерживается постоянным.

3. Рассчитайте константы равновесия и сделайте вывод, какая из этих реакций обратима.

4. Найдите мольные доли в смеси метанола и кислорода, которую необходимо ввести в реактор в описанных условиях для того, чтобы температура в реакторе оставалась постоянной.

5. Определите выход формальдегида за один цикл в описанных условиях.

Задание 4

Миссия невыполнима



Химику Айталу дали задание построить кривую титрования. Для этого ему дали 20 мл раствора 0,1М мышьяковой кислоты, который необходимо протитровать 0,1М раствором NaOH. Константы кислотности трех нейтрализующихся кислот:

$$k_1 = 5.98 \cdot 10^{-3}, k_2 = 1.05 \cdot 10^{-7}, k_3 = 3.89 \cdot 10^{-12}.$$

1. Напишите уравнение электронейтральности.
2. Выразите константы электролитической диссоциации k_1, k_2, k_3 .
3. Напишите уравнения реакции нейтрализации для каждой ступени.
4. Рассчитайте значение pH до начала титрования, учитывая то, что диссоциация многоосновной кислоты по второй и третьей ступеням ничтожно мала по сравнению с первой ступенью.
5. Найдите значения pH во всех трех точках эквивалентности. Какие индикаторы и почему подошли бы для титрования (метилоранж, метиловый красный, нейтральный красный, фенолфталеин, тимоловый синий)?
6. Рассчитайте pH по формуле для буферных растворов (1) с учетом k и накопления в растворе солей с 0 мл титранта.

$$pH = pK_{HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{соли}} \quad (1)$$

По полученным данным постройте кривую титрования pH от V_{NaOH} и заполните таблицу. На графике укажите точки эквивалентности.

$V_T, \text{мл}$	f_T	$\frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$	pH
0	?	?	?
5	?	?	?
10	?	?	?
15	?	?	?
18	?	?	?
19.8	?	?	?
20	?	?	?
20.2	?	?	?
22	?	?	?
30	?	?	?
35	?	?	?
38	?	?	?
40	?	?	?

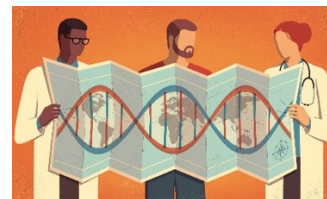
f – степень оттитрованности

$$f = \frac{n_{\text{титранта}}}{n_{\text{определяемое вещество}}} = \frac{C_T V_T}{C_0 V_0}$$

7. Какие соли образуются в точках эквивалентности?

Задание 5

Читаем гены



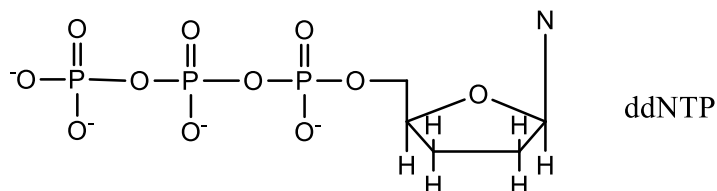
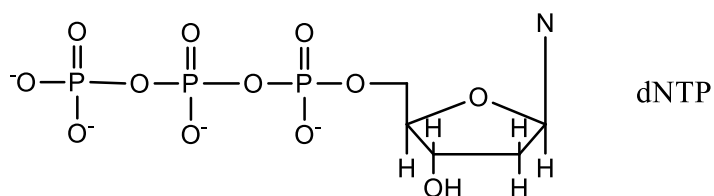
Молекула ДНК состоит из комплементарных последовательностей нуклеотидов. Комплементарными парами оснований являются А-Т (аденин-тимин) и G-С (гуанин-цитозин). Для определения нуклеотидной последовательности ДНК можно использовать следующий метод, который называется «секвенирование по Сэнгеру»:

1) К фрагменту одноцепочечной ДНК добавляют праймер - затравку для синтеза, который представляет собой олигонуклеотид, присоединяющийся к фрагменту одноцепочечной ДНК комплементарно, например:



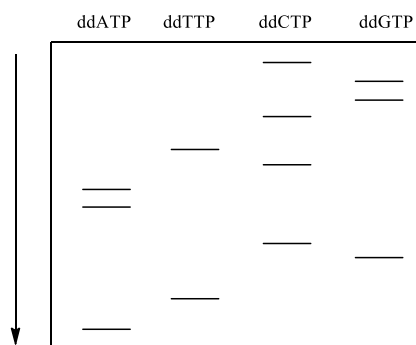
В данном примере 5'-TAG-3' является праймером.

2) Добавляют смесь молекул dNTP (дезоксинуклеозидтрифосфат) и одного из ddNTP (дидезоксинуклеозидтрифосфат), где N – азотистое основание (A, T, G, C). ddNTP модифицированы флуоресцентной меткой.



3) Добавляют фермент ДНК-полимеразу, который катализирует комплементарное присоединение нуклеотидов к растущей цепи. Синтез новой цепи происходит в направлении от 5'- к 3'-концу, пока есть свободный 3'-конец. Получают фрагменты ДНК разной длины, проводят разделение фрагментов в геле электрофорезом в денатурирующих условиях.

В результате проведения секвенирования неизвестного фрагмента ДНК по Сэнгеру, получили следующую картину распределения полос в геле в зависимости от добавленной молекулы ddNTP, направление движения полос показано стрелкой, каждая полоса соответствует фрагменту ДНК определенной длины:



Вопросы:

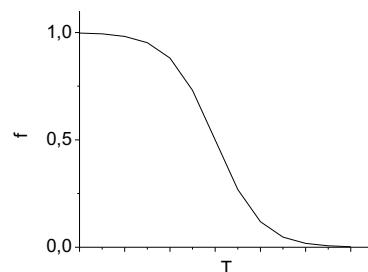
1. Напишите химическую реакцию, которую катализирует ДНК-полимераза. К чему приводит присоединение ddNTP?
2. Определите неизвестную последовательность нуклеотидов секвенированного фрагмента ДНК (без учета праймеров), если короткие фрагменты движутся в геле быстрее длинных. Укажите 5' и 3' концы.

Один из перспективных методов секвенирования основан на изучении денатурации ДНК при повышении температуры. Так, смесь фрагментов разной длины, полученных при секвенировании по Сэнгеру, подвергают денатурации. За процессом следят по изменению интенсивности флуоресценции. В этом эксперименте ddNTP имеют разные флуоресцентные метки. Данный процесс можно описать схемой:



где, D – двухцепочечная ДНК, S_1 – одноцепочечная ДНК, S_2^* – одноцепочечная ДНК, содержащая флуоресцентную метку. При этом температурой плавления T_m называют температуру, при которой 50% ДНК денатурировано. Пусть f – доля равновесной концентрации формы D от ее начальной концентрации C_0 .

3. Используя выражение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$, выведите зависимость температуры плавления T_m от ΔH° и C_0 и дайте ответ на вопрос: как зависит T_m от длины S_2^* ?



4. Теоретическая кривая денатурации имеет следующий вид. Нарисуйте качественно на одном графике вид теоретических кривых денатурации $f(T)$ продуктов секвенирования по Сэнгеру для фрагмента ДНК с неизвестной последовательностью нуклеотидов из п. 2. Разборчиво обозначьте линии, соответствующие разным флуоресцентным меткам.

Задание 6

Непростая кинетика



Интереснейшее химическое явление – колебательные реакции, самым известным примером которых является реакция Белоусова-Жаботинского, в которой происходит окисление малоновой кислоты броматом калия, катализируемое ионами церия(III) в серноокислой среде.

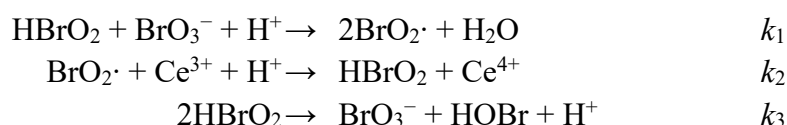
Для детального изучения механизма этой реакции необходимо знание механизма реакции окисления ионов церия(III) бромат-ионами. Такая работа была проведена Нойесом, Филдом и Томпсоном в 1971 году.

Как выяснилось, в условиях избытка ионов церия(III) и в сильноокислой среде стехиометрия окисления такова: для окисления 4 ионов церия(III) необходим 1 бромат-ион.

Вопросы:

1. Напишите ионное уравнение реакции взаимодействия бромат-ионов с ионами церия(III), соответствующее данной стехиометрии.

Для реакции в условиях избытка церия(III) был предложен следующий механизм, описывающий экспериментальные данные о порядках реакции по реагентам:



где, k_i – константа скорости соответствующей стадии.

Для частиц $\text{BrO}_2\cdot$ и HBrO_2 применимо квазистационарное приближение, то есть скорость изменения их концентрации можно считать равной нулю.

2. Примените квазистационарные приближения для частиц $\text{BrO}_2\cdot$ и HBrO_2 и:

- получите выражения для стационарных концентраций этих частиц;
- выведите кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации бромат-ионов. Полученное вами выражение может содержать только константы скорости и концентрации реагентов (H^+ , BrO_3^- и Ce^{3+}).

3. Определите порядок реакции по бромат-иону и церию(III).

По данным экспериментов, $k_3 = 4.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Для определения константы скорости k_1 была проведена реакция нитрата церия(III) с броматом калия в азотной кислоте. Известны начальные концентрации реагентов: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.0050 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 0.100 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.250 \text{ M}$. Через 500 с концентрация церия(IV) составила $[\text{Ce}^{4+}] = 0.0056 \text{ M}$.

4. Определите концентрацию BrO_3^- через 500 с после начала реакции. Считайте, что концентрации интермедиатов ($\text{BrO}_2\cdot$, HBrO_2) малы по сравнению с концентрациями реагентов.

5. Определите константу скорости k_1 . Считайте, что $[\text{H}^+]$ постоянна. Для решения воспользуйтесь результатом п. 2.

МЛАДШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЯ

Задание 1

1. Рассчитаем состав вещества А. Пусть оно имеет вид X_2O_n , тогда $w(O) = \frac{8n}{M(X)+8n}$, из этого следует, что $M(X) = 18.15n$, перебрав различные значения n , найдем подходящий элемент.

№	M(X)	X
1	18.15	-
2	36.3	-
3	54.45	-
4	72.6	Ge
5	90.75	Zr (не подходит)
6	108.9	-
7	127.05	-
8	145.2	Pm (не подходит)

Значит, вещество А – GeO_2 , “экасилиций” – германий. Тогда растворение германия в смеси соляной и азотной кислот даст нам В – $H_2[GeCl_6]$, а растворение германия в щелочи с перекисью даст нам С – K_2GeO_3 .

2. Рассчитаем состав вещества В. Пусть оно имеет вид XCl_n , тогда $w(Cl) = \frac{35.453n}{M(X)+35.453n}$, из этого следует, что $M(X) = 23.24n$, перебрав различные значения n , найдем подходящий элемент.

№	M(X)	X
1	23.24	-
2	46.48	-
3	69.72	Ga
4	92.96	Nb
5	116.2	-

Подходят, соответственно, галлий и ниобий, но так как ниобий имеет мало чего общего с алюминием, то D – $GaCl_3$, “экаалюминий” – галлий.

Рассчитаем состав Е:

$$n(Ga) : n(Cl) = \frac{w(Ga)}{M(Ga)} : \frac{w(Cl)}{M(Cl)} = \frac{49.58}{69.723} : \frac{50.42}{35.453} = 0.711 : 1.422 = 1 : 2$$

Значит, Е – $GaCl_2$.

3. По свойствам больше всего подходят под экабор элементы 3 и 13 групп, но, если заметить, что элементы с приставкой “эка-“ находятся ровно на 1 период ниже в периодической таблице (галлий ниже алюминия, германий ниже кремния (силиция)), то

можно понять, что экабор не в 13 группе, так как это место уже занято алюминием. Значит, “экабор” находится в 3 группе, и это – скандий.

Тогда F – ScCl_3 , и при добавлении карбоната натрия, скорее всего, выпал основной карбонат состава $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot x\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$.

$$\text{Тогда } w(\text{O}) = \frac{15.999 \cdot 3 + 15.999 \cdot 9x}{95.977 + 269.936x}$$

Решение уравнения дает нам, что $x = 1$, а это значит, что G – $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$.

4. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$
- 2) $3 \text{Ge} + 4 \text{HNO}_3 + 18 \text{HCl} = 3 \text{H}_2[\text{GeCl}_6] + 4 \text{NO}\uparrow + 8 \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Ge} + 2 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{GeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 4) $2 \text{Ga} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{GaCl}_3$
- 5) $2 \text{GaCl}_3 + \text{Ga} = 3 \text{GaCl}_2$
- 6) $2 \text{Sc} + 6 \text{HCl} = 2 \text{ScCl}_3 + 3 \text{H}_2\uparrow$
- 7) $2 \text{ScCl}_3 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 6 \text{NaCl}$

Система оценивания:

1. За современное название “экасилиция” – 0.5 балла , за вещества A, C – 1 балл , за вещество B – 1.5 балла .	4 балла
2. За современное название “экаалюминия” – 0.5 балла , за вещества D-E – 1 балл .	2.5 балла
3. За современное название “экабора” – 0.5 балла , за вещества F-G – 1.5 балла .	3.5 балла
4. За каждую реакцию – 1 балл .	7 баллов
ИТОГО	17 баллов

Задание 2

1. Условная формула оксида - X_2O_n $\omega(\text{X}) = \frac{16n}{2M(\text{X}) + 16n}$.

Получаем $M(\text{X}) = 14,989n$. При $n = 3$, $M(\text{X}) = 44,97$ г/моль, это соответствует молярной массе скандия (**X** – **Sc**), значит **A** – **Sc_2O_3** . Этот металл является редкоземельным.

2. Взаимодействие скандия с кислородом даёт нам вещество **A** – **Sc_2O_3** . Действительно, самая устойчивая степень окисления у скандия +3. Далее при

взаимодействии Sc_2O_3 со смесью NaF и HF образуется комплексное соединение **B** – $\text{Na}_3[\text{ScF}_6]$ – гексафтороскандат (III) натрия ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{22.99 \cdot 3 + 44.96 + 19.00 \cdot 6} = 0.1973$).

Реакция скандия с водным раствором NaOH протекает с образованием комплекса **C** – $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксоскандат (III) натрия.

При взаимодействии скандия с HCl мы получаем его хлорид **D** – ScCl_3 . Далее при взаимодействии ScCl_3 с щавелевой кислотой образуется осадок средней соли **G** – $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ – оксалат скандия (III).

При обжиге $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ мы получаем оксид **A** – Sc_2O_3 , при этом выделяется углекислый газ.

При добавлении раствора аммиака образуется осадок **E** – $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – гидроксид скандия (III). Пусть комплекс **F** – мооядерный, тогда его молярная масса равна $M(\text{F}) = \frac{44.96}{0.0759} = 592.36$ г/моль. Молярная масса остатка без скандия равняется 547.40 г/моль. Вероятнее всего, что она соответствует сумме молярных масс неизвестного числа оксалат-ионов и ионов калия. Составим уравнение: $39.10n + (12.01 \cdot 2 + 16.00 \cdot 4)m = 547.40$. Данное уравнение необходимо решить в целых числах. Получаем, что единственным целочисленным решением является пара чисел $n = 5$ и $m = 4$. Следовательно, комплекс **F** – $\text{K}_5[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ – тетраоксалатоскандат (III) калия ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{39.10 \cdot 5 + 44.96 + (12.01 \cdot 2 + 16.00 \cdot 4) \cdot 4} = 0.0759$).

Далее при восстановлении ScCl_3 скандием при высокой температуре происходит его неполное восстановление до вещества **H** – $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$: $\omega(\text{Cl}) = 1 - 0.4252 = 0.5748 = \frac{35.45n}{35.45n + 44.96m}$, $n = 1.7145m$ (Sc_mCl_n), при $m = 7$ получаем $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$. Так как атомы скандия расположены на вершинах октаэдрического полиэдра, можно сделать вывод, что во внешней сфере находится ион Sc^{3+} , а во внутренней сфере – $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Таким образом, **H** – $\text{Sc}^{3+}[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$.

При добавлении в раствор ScCl_3 водного раствора карбоната натрия образуется основная соль **I** – $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$ ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{44.96 + 1.01 + 16.00 \cdot 4 + 12.01} = 0.3686$).

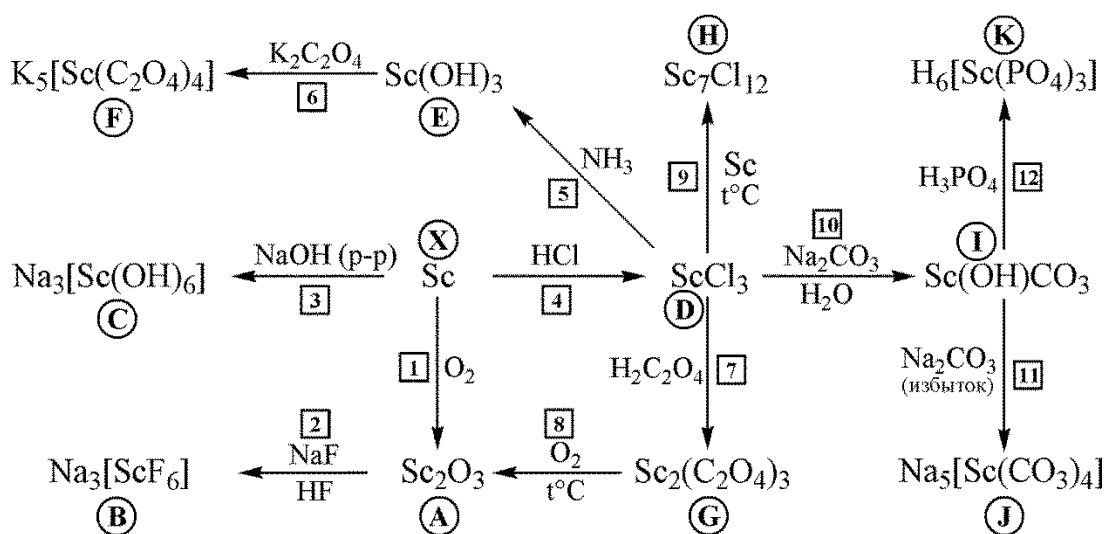
При добавлении избытка водного раствора карбоната натрия осадок основной соли растворяется и образуется комплекс **J** – $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$. Ответ подтвердим расчётом. Пусть комплекс **J** – мооядерный, тогда его молярная масса равна $M(\text{J}) = \frac{44.96}{0.1124} = 400.00$ г/моль. Молярная масса остатка без скандия равняется 355.04 г/моль. Вероятнее всего, что она соответствует сумме молярных масс неизвестного числа карбонат-ионов и ионов натрия. Составим уравнение: $22.99n + (12.01 + 16.00 \cdot 3)m = 355.04$. Из условий задачи известно, что количество лигандов в комплексах **F** и **J** одинаковое, откуда следует, что $m = 4$. Тогда $n = 5$. Следовательно, комплекс **J** – $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ – тетракарбонатоскандат (III) натрия ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{22.99 \cdot 5 + 44.96 + (12.01 + 16.00 \cdot 3) \cdot 4} = 0.1124$).

При добавлении раствора фосфорной кислоты на $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$ получаем комплекс **K** – $\text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3]$. Ответ так же подтвердим расчетом. Пусть комплекс **K** – мооядерный,

тогда его молярная масса равна $M(K) = \frac{44.96}{0.1338} = 336.02$ г/моль. Молярная масса остатка без скандия равняется 291.06 г/моль. Вероятнее всего, что она соответствует сумме молярных масс неизвестного числа фосфат-ионов и протонов. Составим уравнение: $1.01n + (30.97 + 16.00 \cdot 4)m = 291.06$. Данное уравнение необходимо решить в целых числах. Получаем, что единственным целочисленным решением является пара чисел $n = 6$ и $m = 3$. Следовательно, комплекс **K** – $H_6[Sc(PO_4)_3]$ – трифосфатоскандат (III) водорода ($\omega(Sc) = \frac{44.96}{1.01 \cdot 6 + 44.96 + (30.97 + 16 \cdot 4) \cdot 3} = 0.1338$).

Уравнения реакций:

- 1) $4Sc + 3O_2 \rightarrow 2Sc_2O_3$
- 2) $Sc_2O_3 + 6NaF + 6HF \rightarrow 2Na_3[ScF_6] + 3H_2O$
- 3) $2Sc + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Sc(OH)_6] + 3H_2\uparrow$
- 4) $2Sc + 6HCl \rightarrow 2ScCl_3 + 3H_2\uparrow$
- 5) $ScCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow Sc(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$
- 6) $Sc(OH)_3 + 4K_2C_2O_4 \rightarrow K_5[Sc(C_2O_4)_4] + 3KOH$
- 7) $2ScCl_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Sc_2(C_2O_4)_3\downarrow + 6HCl$
- 8) $2Sc_2(C_2O_4)_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2Sc_2O_3 + 12CO_2\uparrow$
- 9) $4ScCl_3 + 3Sc \xrightarrow{t^\circ C} Sc_7Cl_{12}$
- 10) $2ScCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2Sc(OH)CO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 6NaCl$
- 11) $Sc(OH)CO_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Na_5[Sc(CO_3)_4] + NaOH$
- 12) $Sc(OH)CO_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow H_6[Sc(PO_4)_3] + CO_2\uparrow + 2H_2O$



Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Верное определение элемента X – 1 балл	1 балл
2.	За каждую из реакций 1-12 по 0,5 баллов, за каждое верно определенное вещество A – K по 1 баллу	17 баллов
3.	Строение аниона H – 2 балла	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

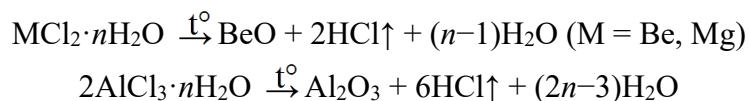
Задание 3

1. Нам известно, что X_1 , Y_1 , Z_1 дают осадки с гидрокарбонат-анионом, причем X_2 и Y_2 состоят из 4 элементов и эти же осадки, в отличие от Z_2 , выделяют газ при реакции с HCl . Осадки, образующиеся при реакции гидрокарбонат-ионами – это либо карбонат, либо основной карбонат, либо гидрат карбоната. Таким образом, X_2 и Y_2 – либо основные карбонаты ($xM(OH)_2 \cdot yMCO_3$), либо гидраты карбонатов ($MCO_3 \cdot xH_2O$), а Z_2 – гидроксид Z , образовавшийся за счет гидролиза, что характерно для трехзарядных катионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и т.д.). Это подтверждается тем, что при спекании как X_2 , так и Y_2 с Z_2 в образующейся шпинели есть трехзарядный и двухзарядные катионы, то есть X и Y имеют степень окисления +2, а Z – +3. Это согласуется с расположением элементов в таблице Менделеева «уголком».

Образование четырехъядерных комплексов с карбонат-ионами, на которое указывается в п. 2, характерно для бериллия. Тогда X – Be, Y – Mg, Z – Al.

Точный состав X_2 и Y_2 можно расшифровать, воспользовавшись данными по реакции с соляной кислотой. Для X_2 , содержащего 1 карбонат-ион, молярная масса за вычетом молярной массы карбонат-аниона будет составлять: $M = \frac{1 \cdot 22.4 \cdot 1000}{200} - 60 = 52$ г/моль, что не подходит для кристаллогидрата, но подходит для основного карбоната состава $Be(OH)_2 \cdot BeCO_3$ ($52 = 9 \cdot 2 + 17 \cdot 2$). Для Y_2 $M = \frac{1 \cdot 22.4 \cdot 1000}{162} - 60 = 78.27$ г/моль, что соответствует составу: $Y_2 = MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Реакция получения оксидов из кристаллогидратов проходит по следующим уравнениям:



Если принять, что масса исходного кристаллогидрата составляла 100 г, а потерю массы в граммах обозначить за b , то получим, что $\frac{100}{M_{MCl_2 \cdot nH_2O}} = \frac{100-b}{M_{ox}}$ и схожее выражение для алюминия, тогда:

$$X_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{BeO}}{100 - 83.54} - M_{BeCl_2}}{M_{H_2O}} = 4; \quad Y_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{MgO}}{100 - 80.17} - M_{MgCl_2}}{M_{H_2O}} = 6;$$

$$Z_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{Al_2O_3}}{2 \cdot (100 - 78.88)} - M_{AlCl_3}}{M_{H_2O}} = 6$$

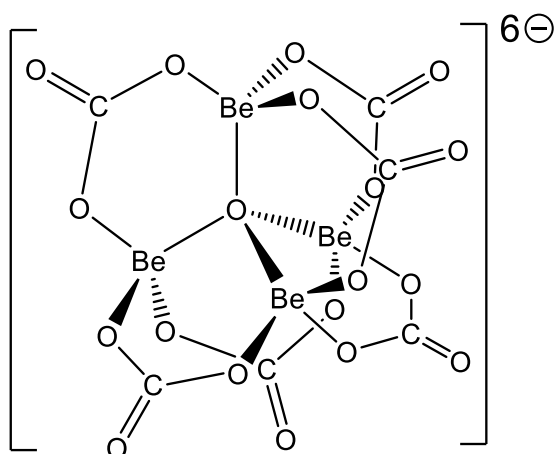
X – Be	X₁ – BeCl₂·4H₂O	X₂ – (BeOH)₂CO₃	A – BeAl₂O₄
Y – Mg	Y₁ – MgCl₂·6H₂O	Y₂ – MgCO₃·3H₂O	B – MgAl₂O₄
Z – Al	Z₁ – AlCl₃·6H₂O	Z₂ – Al(OH)₃	

2. Уравнения реакций:

- $2BeCl_2 \cdot 4H_2O + 4NaHCO_3 \rightarrow (BeOH)_2CO_3\downarrow + 4NaCl + 3CO_2\uparrow + 5H_2O$
- $MgCl_2 \cdot 6H_2O + 2NaHCO_3 \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O\downarrow + 2NaCl + CO_2\uparrow + 4H_2O$

- 3) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- 4) $(\text{BeOH})_2\text{CO}_3 \downarrow + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{BeCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $2(\text{BeOH})_2\text{CO}_3 \downarrow + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_6[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 2\text{CO}_2 \uparrow$
- 9) $4\text{Al}(\text{OH})_3 + (\text{BeOH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{BeAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$
- 10) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow \xrightarrow{t^\circ} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{BeO} + 2\text{HCl} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{MgO} + 2\text{HCl} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$
- 13) $2\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$

3. В структуре иона $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ атомы бериллия образуют тетраэдр, в центре которого расположен атом кислорода. Все атомы бериллия попарно связаны мостиковыми карбонат-ионами.



4. Получить AlCl_3 можно из алюминия реакцией хлора с алюминием, из $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по реакции с SOCl_2 , а из оксида действием смеси CO и Cl_2 , углерода и Cl_2 или по реакции с фосгеном при нагревании:

- 1) $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$
- 2) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 + 6\text{SO}_2 \uparrow + 12\text{HCl} \uparrow$
- 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{AlCl}_3 \uparrow + 3\text{CO} \uparrow$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{AlCl}_3 \uparrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{COCl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{AlCl}_3 \uparrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

Система оценивания:

1. Определение элементов X, Y, Z и формул веществ A, B, X ₁ , X ₂ , Y ₁ , Y ₂ , Z ₁ , Z ₂ по 1 баллу	11 баллов
2. Уравнения реакций 1-13 по 13 x 0.5 балла	6.5 баллов
3. Структурная формула иона $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$	1.5 балла
4. Три уравнения реакций получения безводного хлорида алюминия по 1 баллу	3 балла
ИТОГО	22 балла

Задание 4

Расчет элемента **X** стоит начать с соединения **D**, так как в нем известны массовые доли сразу двух элементов. Допустим, что в **D** присутствует лишь один азот. Тогда $M(D) = 14/0.0366 = 382.51$ г/моль. Следовательно, если в **D** только 1 элемент **X**, его $M = 382.51 \cdot 0.6677 = 255.4$ г/моль, а если два, то $M(X) = 255.4/2 = 127.7$ г/моль. Последнее число соответствует молярной массе теллура, а вещество **D** - известному оксонитрату $Te_2O_3(OH)NO_3$. Данные из описания элемента в начале задачи также подтверждают, что **X** - именно теллур: этот элемент находится в одном периоде с серой, которая часто встречается в самородном виде и действительно содержит примеси самородного теллура (элемент **Y** - сера).

Далее рассмотрим вещество **A**. Логично предположить, что в нем присутствует медь, ведь это вещество остаётся после её электролитической очистки. Расчёт массовой доли теллура в соединении **A** позволяет подтвердить это и однозначно вывести формулу Cu_2Te : $M(A) = 127.7/0.5012 = 254.8$ г/моль. При обжиге с содой этого соединения помимо других продуктов образуется теллурит натрия. Это также подтверждается реакцией этого соединения с сильной кислотой, в результате которой выпадает нерастворимая теллуристая кислота (гидратированный оксид теллура IV). Далее, как несложно догадаться из условия задачи, раствор соли **B** восстанавливают электролитически до теллура.

Реакция теллура с водой достаточно легко предсказывается, если вспомнить про групповое сходство этого элемента с серой: как и в случае с последней протекает диспропорционирование до уже известной нам кислоты **C** и теллуридоводорода **G**, формулу которого подтверждает приведенная плотность этого газа по воздуху. $M(G) = 4.47 \cdot 29 = 129.63$ г/моль.

При реакции теллура с фтором первоначально образуется TeF_4 , который, однако, при нагревании диспропорционирует на TeF_6 и Te . Следовательно соединение **E** - гексафторид теллура. Как известно, теллур в высоких степенях окисления способен демонстрировать высокие координационные числа, и реакция **E** с фторидом тетраметиламмония протекает легко с образованием сначала $[Me_4N][TeF_7]$ (в-во **H**), а затем $[Me_4N]_2[TeF_8]$ (в-во **I**).

Водный раствор хлорноватой кислоты окисляет теллур до теллуровой кислоты, степень окисления теллура в которой такая же, как и в TeF_6 , что соответствует условию задачи. Логично предположить, что при нагревании H_6TeO_6 будет терять лишнюю воду. Произведя расчёты: $229.7 \cdot 0.1568 = 36$ г/моль, получаем, что полученная молярная масса соответствует двум молекулам воды, следовательно **J** - H_2TeO_4 . После дальнейшего повышения температуры протекает окончательная дегидратация с образованием высшего оксида теллура - соединения **K**, который при продолжении нагревания диспропорционирует на TeO_2 (в-во **L**) и кислород. Последний вышеупомянутый оксид также образуется при разложении $Te_2O_3(OH)NO_3$, что подтверждает найденное решение.

Осталось разгадать всего два соединения. Реакция **F** с гидроксидом калия - типичная реакция нейтрализации, однако из-за многоосновности кислоты **F** не очевидно,

сколько эквивалентов щелочи вступает в реакцию. Это помогают определить данные титрования: $C(H_6TeO_6) = 5/(229.7 \cdot 0.2) = 0.1088M$. Если щелочи всего 1 эквивалент, то $C(H_6TeO_6) = 8.71 \cdot 0.5/20 = 0.2178M$, что не соответствует данным задачи.

Если щелочи 2 эквивалента, то $C(H_6TeO_6) = 8.71 \cdot 0.5/20 \cdot 2 = 0.1088M$. Следовательно реакция проходит в два эквивалента гидроксида калия, а итоговый продукт - $K_2H_4TeO_6$. Вещество **N** наглядно демонстрирует свойство солей многоосновных кислот (таких как теллуровая или йодная) стабилизировать металлы в несвойственно высоких для них степенях окисления. Персульфат калия окисляет серебро до +3, а теллуриат связывается с ним в устойчивый хелатный комплекс. Исходя из КЧ 4 для серебра в высоких степенях окисления, вещество **N** - это $KAg(H_4TeO_6)_2$. Массовые доли элементов в этом сложном комплексе подтверждают правильность ответа: из-за маленькой массовой доли калия в искомом соединении можем предположить, что он в нём всего один. $M(N) = 39/0.0648 = 601.85$ г/моль. Следовательно $M(Te) = 601.85 \cdot 0.4238 = 255$ г/моль, что соответствует двум теллурам. $M(Ag) = 601.85 \cdot 0.1793 = 107.9$ г/моль, значит в соединении **N** присутствует одно серебро. Оставшаяся молярная масса равна $601.85 - 255 - 39 - 108 = 199.85$ г/моль и в неё отлично укладываются 8 H и 16 O, что соответствует сохранению структуры аниона соли в продукте реакции.

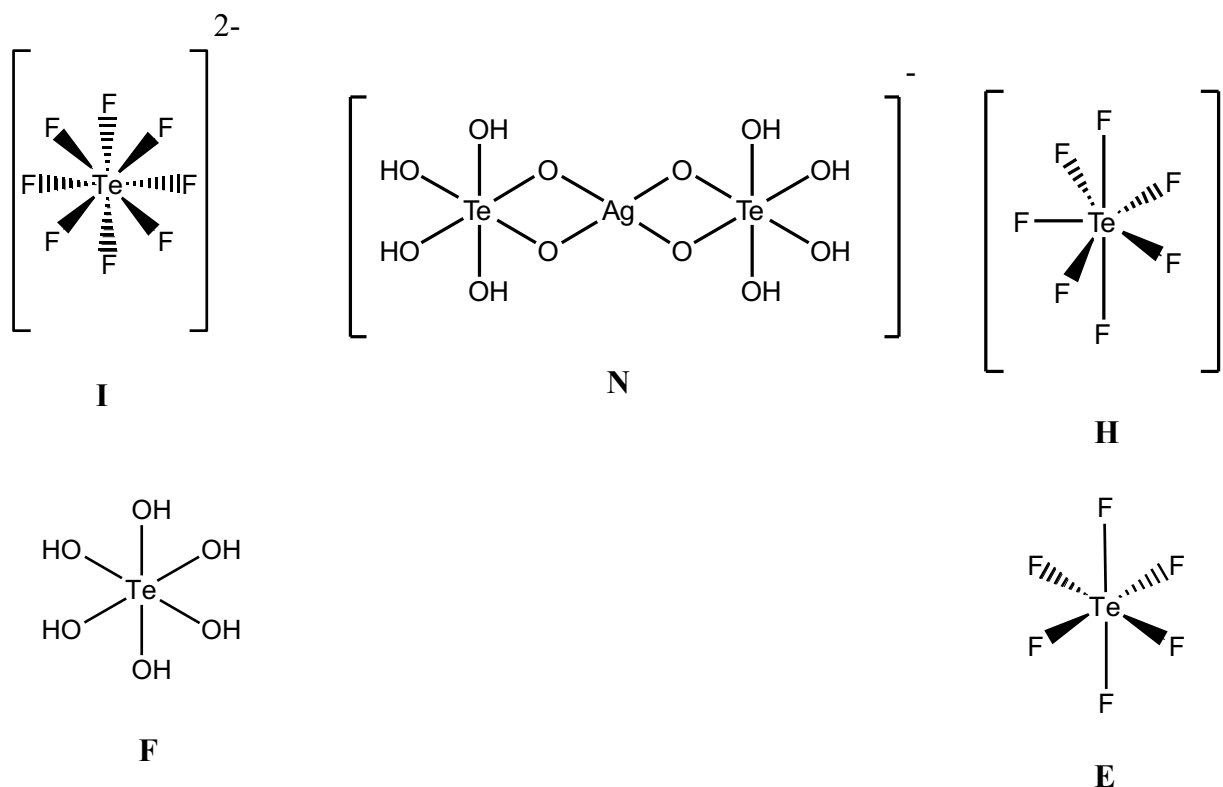
Уравнения реакций:

- $Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2O_2 = 2CuO + Na_2TeO_3 + CO_2$
- $Na_2TeO_3 + H_2O = Te + 2NaOH + O_2$
- $Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + TeO_2 \cdot H_2O$
- $2Te + 9HNO_3 = Te_2O_3(OH)NO_3 + 8NO_2 + 4H_2O$
- $Te + 3F_2 = TeF_6$
- $5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$
- $3Te + 3H_2O = TeO_2 \cdot H_2O + 2H_2Te$
- $TeF_6 + [Me_4N]F = [Me_4N][TeF_7]$
- $[Me_4N][TeF_7] + [Me_4N]F = [Me_4N]_2[TeF_8]$
- $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$
- $H_2TeO_4 = TeO_3 + H_2O$
- $2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2$
- $Te_2O_3(OH)NO_3 = 2TeO_2 + HNO_3$
- $H_6TeO_6 + 2KOH = K_2H_4TeO_6 + 2H_2O$
- $2K_2H_4TeO_6 + AgNO_3 + K_2S_2O_8 = KAg(H_4TeO_6)_2 + 2K_2SO_4 + KNO_3$

Вещества:

X – Te	E - TeF_6	J - H_2TeO_4	Y - S
A - Cu_2Te	F - H_6TeO_6	K - TeO_3	
B - Na_2TeO_3	G - H_2Te	L - TeO_2	
C - $TeO_2 \cdot H_2O$	H - $[Me_4N][TeF_7]$	M - $K_2H_4TeO_6$	
D - $Te_2O_3(OH)NO_3$	I - $[Me_4N]_2[TeF_8]$	N - $KAg(H_4TeO_6)_2$	

2) Структуры:



3) H_2TeO_4 сильнее, чем H_2TeO_3 из-за наличия в ней дополнительного атома кислорода, который стягивает электронную плотность с теллура, который, в свою очередь забирает её у кислорода гидроксильных групп, способствуя увеличению лёгкости отрывания от них протона.

Система оценивания:

1. Верные уравнения реакций с расставленными коэффициентами - 0.5 балла за каждую реакцию	7 баллов
2. Верно определенные вещества – 0.5 балла за верно определенное вещество (без расчётов - 0 баллов за вещество)	8 баллов
3. Верные структурные формулы – за каждую по 1 баллу	5 баллов
4. Дан верный ответ с обоснованием - 2 балла (без обоснования – 0 баллов)	2 балла
ИТОГО	22 балла

Задание 5

1. Известно, что X – легкий элемент. Для наиболее распространенных изотопов легких элементов количество протонов и нейтронов в ядре одинаково с небольшой погрешностью или вовсе одинаково. Искомый изотоп имеет на 8 нейтронов больше. Запишем массовую долю нейтронов в искомом изотопе:

$$\omega(n) = \frac{x + 8}{2x + 8} = 0,5833$$

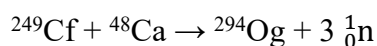
где x – количество нейтронов в распространенном изотопе.

Получаем $x = 20$. Т.к. количество нейтронов и протонов одинаковое, получаем кальций.

Ответ: ^{48}Ca .

2. По закону сохранения заряда и массы, находим, что мишенью является ^{249}Cf .

Уравнение ядерной реакции:

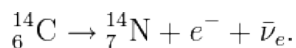
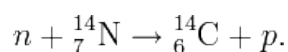


3.

Номер элемента	Первоначальное латинское название	Название, утвержденное IUPAC,
113	Унунтрий	Нихоний
114	Унунтетрий	Флерóвий
115	Унунпентий	Московский
116	Унунгексий	Ливермóрий
117	Унунсептий	Теннессíн
118	Унуноктий	Оганесон

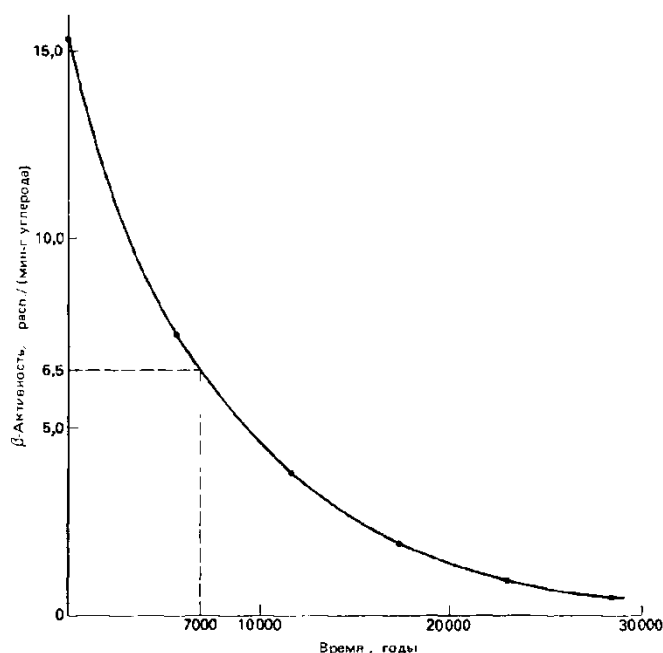
4. Город Дубна, ученый – американский физик-ядерщик Гленн Теодор Сиборг (19.04.1912 — 25.02.1999) – Элемент Сиборгий ^{106}Sg (1993 г.).

5.



6.

Число периодов полураспада	Время, годы	Активность, расп./мин·г
0	0	15,3
1	5700	7,6
2	114000	3,8
3	17100	1,9
4	22800	1,0
5	28500	0,5

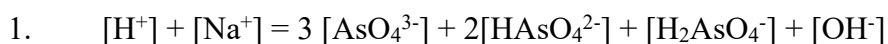


7. Возраст мамонта можно определить при помощи полученного графика – примерно 7000 лет. Вычисление с помощью формулы ядерного распада дает аналогичный ответ.

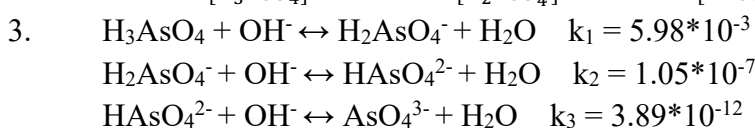
Система оценивания:

1. Определение изотопа элемента X	3 балла
2. Написание ядерной реакции получения $^{294}_{118}\text{Og}$	1 балл
3. Каждое правильное название – 0,5 баллов x 6	3 балла
4. Правильное название города	1 балл
Правильное указание ученого	1 балл
5. За каждую реакцию – 1 балл.	2 балла
6. Построение графика	3 балла
7. Правильный расчет возраста мамонта	1 балла
ИТОГО	15 баллов

Задание 6



2. $k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}, k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}, k_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}$



4. Так как в условии написано, что диссоциация многоосновной кислоты по второй и третьей ступеням ничтожно мала по сравнению с первой ступенью, то можем выразить $[\text{H}]^+$ через константу кислотности первой стадии:

$$[H^+]^2 = k_1 C_0 - k_1 [H^+]$$

Решая квадратное уравнение, находим: $[H^+] = 0.02165M$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(0.02165) = 1.66$$

5. Значение pH в первой точке эквивалентности:

$$pK_1 = -\lg k_1 = -\lg 5.98 \cdot 10^{-3} = 2.22$$

$$pK_2 = -\lg k_2 = -\lg 1.05 \cdot 10^{-7} = 6.98$$

$$pH_{э1} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} (2.22 + 6.98) = 4.6$$

Так как метиловый красный изменяет свой цвет при изменении pH в скачке титрования в диапазоне от 4.4 (красный) до 6.2 (желтый), то он подходит для измерения pH в первой точке эквивалентности.

Значение pH во второй точке эквивалентности:

$$pK_3 = -\lg k_3 = -\lg 3.89 \cdot 10^{-12} = 11.41$$

$$pH_{э2} = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2} (6.98 + 11.41) = 9.2$$

Фенолфталеин изменяет свой цвет при изменении pH в скачке титрования в диапазоне от 8.4 (бесцветный) до 10.0 (малиновый), то он подходит для измерения pH во второй точке эквивалентности.

Значение pH в третьей точке эквивалентности:

$$pH_{э3} = 7 + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C_3 = 7 + \frac{1}{2} \cdot 11.41 + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 12.205,$$

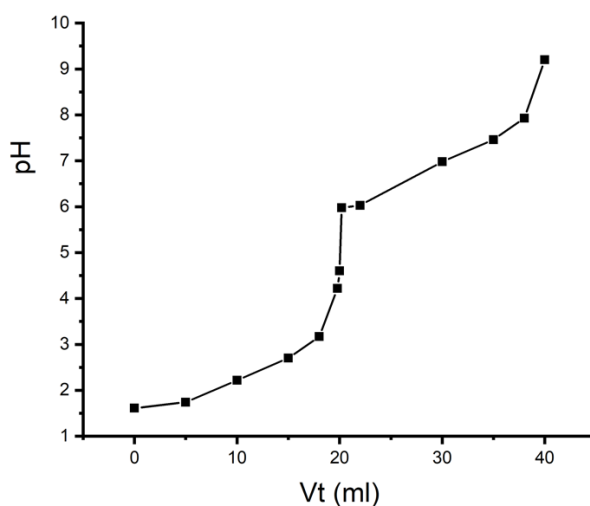
то есть третья точка лежит вне области изменения фенолфталеина и поэтому ни с одним из указанных индикаторов нельзя оттитровать H_3AsO_4 , как трехосновную кислоту.

6.

$V_T, \text{мл}$	f_T	$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	pH
0	0	-	$[H^+] = -\lg \sqrt{KC} = -\lg \sqrt{5.98 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1} = 1.61$
5	0.25	$\frac{0.75}{0.25} = 3$	$pH = pK_{HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{соли}} = 2.22 - \lg 3$ $= 2.22 - 0.48 = 1.74$
10	0.50	$\frac{0.5}{0.5} = 1$	$pH = 2.22 - \lg 1 = 2.22$
15	0.75	$\frac{0.25}{0.75} = 0.33$	$pH = 2.22 - \lg 0.33 = 2.70$
18	0.90	$\frac{0.10}{0.90} = 0.11$	$pH = 2.22 - \lg 0.11 = 3.17$
19.8	0.99	$\frac{0.01}{0.99} = 0.01$	$pH = 2.22 - \lg 0.01 = 4.22$
20	1.00	-	$pH_{э1} = \frac{1}{2} (2.22 + 6.98) = 4.6$
20.2	1.01	$\frac{0.99}{0.01} = 9.9$	$pH = 6.98 - \lg 9.9 = 5.98$
22	1.10	$\frac{0.90}{0.10} = 9$	$pH = 6.98 - \lg 9 = 6.03$
30	1.50	$\frac{0.5}{0.5} = 1$	$pH = 6.98 - \lg 1 = 6.98$

35	1.75	$\frac{0.25}{0.75} = 0.33$	$pH = 6.98 - \lg 0.33 = 7.46$
38	1.90	$\frac{0.10}{0.90} = 0.11$	$pH = 6.98 - \lg 0.11 = 7.93$
40	2.00	-	$pH_{\text{э2}} = \frac{1}{2}(6.98 + 11.41) = 9.2$

В соответствии с этим на кривой титрования должны находиться три точки эквивалентности. Но третьего скачка на графике не будет видно, т.к. k_3 можно пренебречь.



7. В первой точке эквивалентности образуется NaH_2AsO_4 , во второй – Na_2HAsO_4 .

Система оценивания:

1. Верно написано уравнение электронейтральности;	2 балла
2. Верно выражены константы электролитической диссоциации k_1, k_2, k_3 ;	1,5 балла
3. Верно написаны уравнения реакции нейтрализации для каждой ступени	1,5 балла
4. Верно рассчитано значение pH до начала титрования;	1 балл
5. Верно найдены значения pH во всех трех точках эквивалентности;	3 балла
6. Верно рассчитаны значения pH, заполнена таблица и проанализирован график;	3 балла
Верно приведен графический вид кривой титрования pH от V_{NaOH} ;	1 балл
7. Верно приведены соли, образующиеся в точках эквивалентности	1 балл
ИТОГО	14 баллов

СТАРШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЯ

Задание 1. См. решение задания 2 младшей лиги (20 баллов)

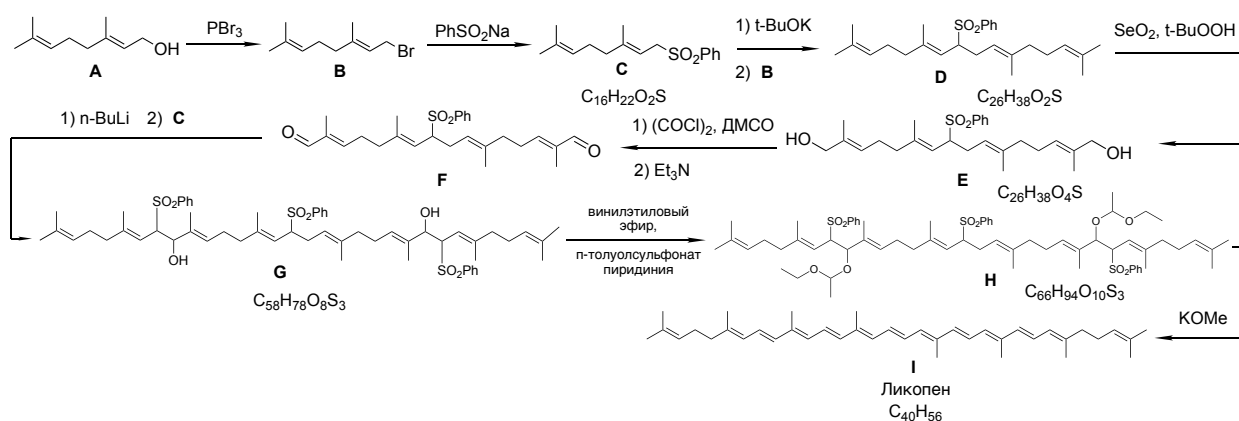
Задание 2

1. Исходя из формулы вещества **A**, можно определить, что степень ненасыщенности равна 2, что может означать наличие двух двойных или одной тройной связи. По данным ЯМР ^1H можно убедиться, что в соединении содержатся две двойные связи ($\delta = 5.46$ и 5.09 м.д.), у которых есть заместители, а также значения $\delta = 3.65$ (уш с, 1H) и $\delta = 4.16$ (д, 2H) м.д указывает на наличие фрагмента $-\text{CH}_2\text{OH}$. Таким образом вещество **A** - гераниол.

Вещество **E** в отличие от вещества **D** обладает двумя гидроксильными группами, находящихся в аллильном терминальном положении, благодаря действию SeO_2 и $t\text{-BuOOH}$. О крайнем положении гидроксильных групп также можно догадаться исходя из спектральных данных вещества **F**, который является диальдегидом, а не дикетоном.

По химической формуле вещества **I** определяем, что в нем содержится 13 двойных связей. Исходя из условия, можно сделать вывод, что вещество **I** содержит 11 сопряженных двойных связей и две несопряженные.

Структурные формулы веществ приведены ниже:



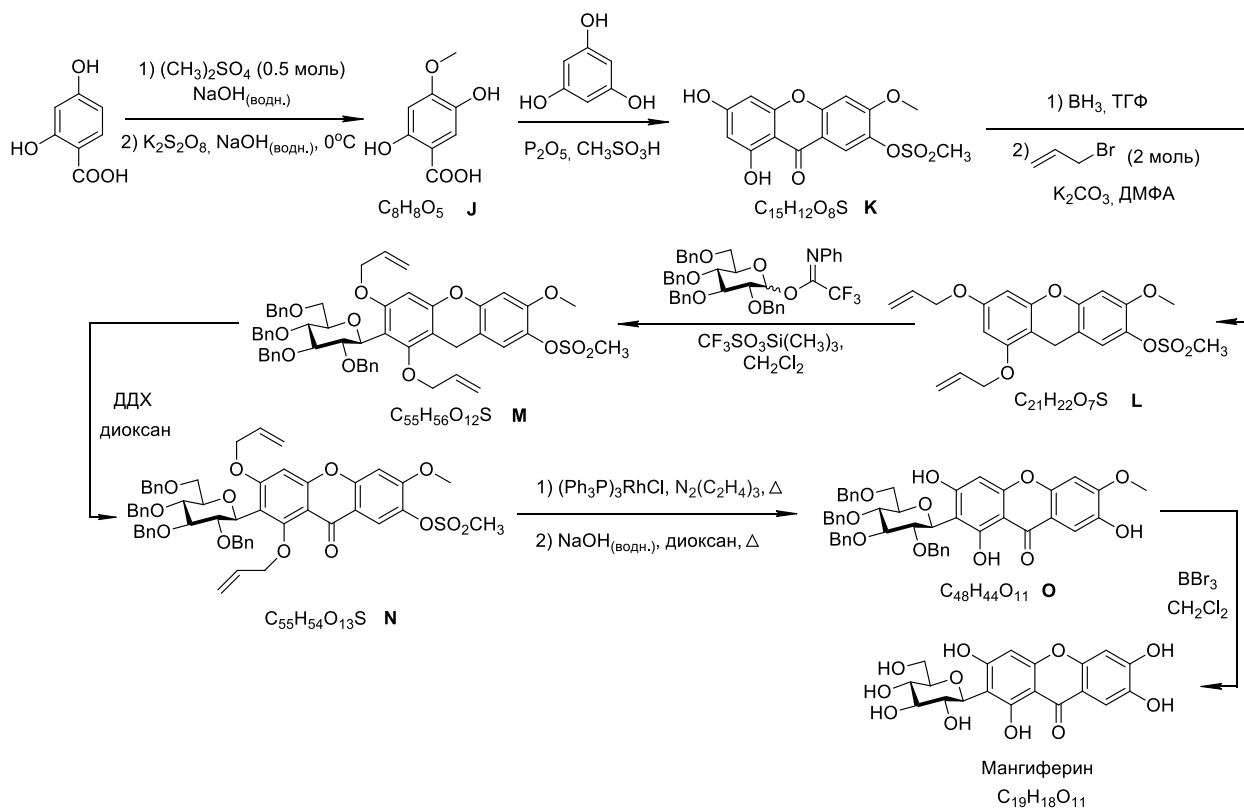
2. Исходя из условия, найдем количество вещества **F**: $2.00/442 \times 10^3 = 4.52$ ммоль. Затем, учитывая количество эквивалента вещества **C** находим, что его количество в реакции #359 составляет $4.52 \times 2.1 = 9.49$ ммоль. Исходя из этого, рассчитаем массу вещества **C**, добавленного в реакцию: $9.49 \times 10^{-3} \times 278 = 2.64$ г.

3. Малый выход продукта может быть связан с тем, что температура проведения реакции была недостаточно низкой и реакция начала протекать по термодинамическому пути, а не по кинетическому. Обычно такая реакция альдольного присоединения проводится с использованием сильного основания при температуре -78°C . Кроме этого, избыток $n\text{-BuLi}$ также может привести к уменьшению выхода продукта, из-за возможности протекания реакции в первую очередь с альдегидом **F**, а не с нуклеофилом.

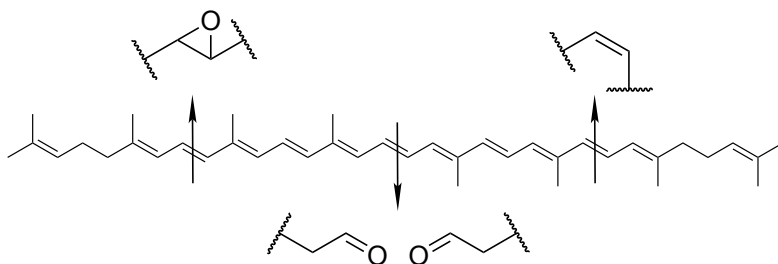
4. Вещество **I** - ликопен. Красный цвет ликопена обусловлен многочисленными сопряженными двойными связями. Каждая двойная связь уменьшает энергию,

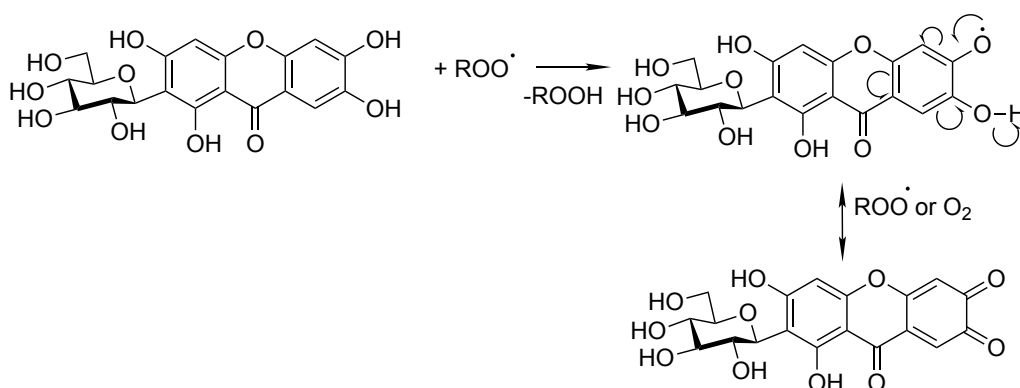
необходимую для перехода электронов в более высокие энергетические состояния, позволяя молекуле поглощать большую часть видимого спектра, поэтому кристаллы ликопена красного цвета.

5. Вещество **J** получается в ходе селективного метилирования и затем дальнейшего окисления по Эльбсу, которое обычно приводит к получению пара-дифенола. Сигнал в спектре ЯМР ^{13}C вещества **K** при $\delta = 178.4$ м.д свидетельствует о наличии карбонильной группы, находящейся в сопряжении с соседними бензольными кольцами.



6. Оба вещества в плодах растений выполняют функцию антиоксидантов. Наличие 11 сопряженных двойных связей обуславливает высокую антиоксидантную активность ликопена, защищая растение от прямого воздействия солнечного света. В случае мангиферина основную роль выполняют гидроксильные группы бензольного кольца, что делает его сильным антиоксидантом. Механизмы действия могут быть изображены следующим образом:





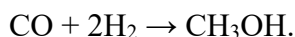
Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1) Верные структурные формулы веществ A-I
(независимо от стереохимии) | 1 балл x 9 = 9 баллов |
| 2) Правильный расчёт массы вещества C в реакции #359 | 1 балл |
| 3) Верное объяснение низкого выхода продукта G
в реакции #359 | 1 балл |
| 4) Правильное объяснение красной окраски вещества I | 1 балл |
| 5) Верные структурные формулы веществ J-O
(независимо от стереохимии) | 1 балл x 6 = 6 баллов |
| 6) Правильное указание функции, которую вещество I и
мангиферин выполняют в плодах растений | 1 балл |
| Грамотное объяснение механизмов выполнения данной
функции для вещества I и мангиферина | 1 балл |

ИТОГО – 20 баллов

Задание 3

1. Метанол в промышленности получают из синтез-газа – смеси угарного газа и водорода:



Значит, **Y** – это **CO**, **X** – это **H₂**.

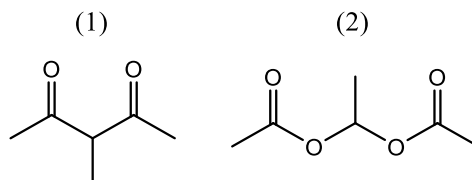
При реакции аммиака с метанолом образуется три соединения – три замещенных метиламина. Теплота сгорания увеличивается в ряду метиламин – диметиламин – триметиламин, тогда **A₁** – **CH₃NH₂**, **A₂** – **(CH₃)₂NH**, **A₃** – **(CH₃)₃N**.

C₂ – распространенный растворитель, образующийся при реакции **C₁** с диметиламином. Единственный распространенный растворитель, содержащий фрагмент –**N(CH₃)₂**, – диметилформамид. Он может образоваться из эфиров муравьиной кислоты. Тогда **C₁** – **HCOOCH₃**, **C₂** – **HCON(CH₃)₂**.

B₁ образуется при реакции метанола с **CO**, реагирует с метанолом в кислой среде при нагревании. Значит, **B₁** – **CH₃COOH**, **B₂** – **CH₃COOCH₃**. **B₂** при реакции с **CO** дает **B₃**,

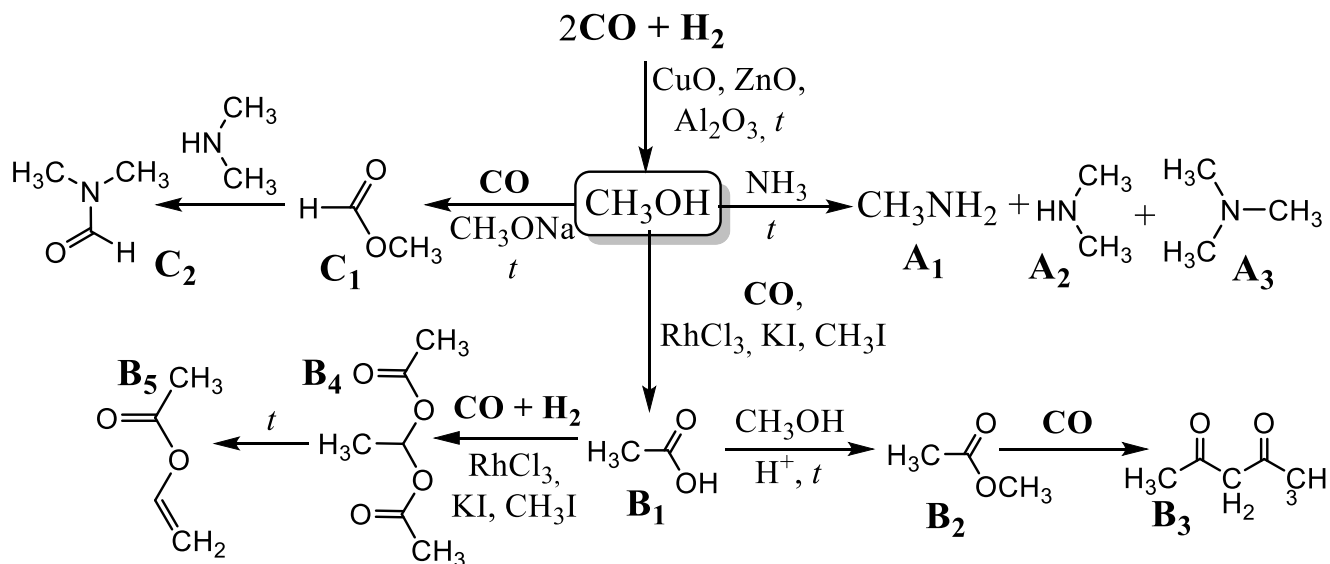
который при гидролизе дает только уксусную кислоту. Очевидно, **B₃** – (CH₃CO)₂O, уксусный ангидрид.

Используем данные ¹H-ЯМР спектроскопии для определения структуры **B₄**. Синглет с интенсивностью 6H может принадлежать двум метильным группам ацетильных групп (поскольку **B₄** получается из уксусной кислоты). Дублет с интенсивностью 3H и квадруплет с интенсивностью 3H соответствуют этилиденовому фрагменту (CH₃CH=). В итоге получим два варианта структурной формулы **B₄**:



B₅ – мономер для получения клеев. Очевидно, речь о винилацетате. Он может образоваться при элиминировании уксусной кислоты из соединения (2), но не представляется возможным образование винилацетата из (1) при нагревании. Значит, **B₄** – CH₃CH(OCOSCH₃)₂, **B₅** – CH₂=CHOCOSCH₃.

В итоге имеем следующую схему превращений.



2. Для постоянства температуры необходимо, чтобы суммарная теплота процесса была равна нулю. Пусть в реакторе произошло *x* первых реакций и *y* вторых реакций.

$$Q = -(x \cdot \Delta_r H_1 + y \cdot \Delta_r H_2) = 0$$

$$x = \frac{-\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} y = \frac{313.4}{85.1} y = 3.68y$$

$$n(\text{O}_2) = y$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 2y + x = 5.68y$$

Мольные доли метанола и кислорода:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{y}{y + 5.68y} = 0.150 = 15.0\%$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - x(\text{O}_2) = 0.850 = 85.0\%$$

3. Найдем константы равновесия первой и второй реакции, чтобы определить, какую из них можно считать необратимой, а обратимость какой необходимо учитывать.

$$K_1 = e^{-\frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R}} = 4.14$$

$$K_2 = e^{-\frac{\Delta_r H_2^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_2^\circ}{R}} = 2.14 \cdot 10^{20}$$

Из величин констант равновесия видно, что вторая реакция может считаться необратимой и проходящей количественно, а вот первая реакция должна считаться обратимой.

4. Итак, пусть в реактор ввели x моль CH_3OH и y моль O_2 . Поскольку вторая реакция проходит количественно, то равновесие будет устанавливаться между $(x - 2y)$ моль CH_3OH , $2y$ моль CH_2O и y моль H_2O , которая, впрочем, в первой реакции не участвует, поэтому ее присутствие в реакторе можно не учитывать. Пусть в ходе первой реакции количество метанола уменьшилось на z моль.

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = x - 2y - z$$

$$n(\text{CH}_2\text{O}) = 2y + z$$

$$n(\text{H}_2) = z$$

$$n_{\text{общ}} = x - 2y - z + 2y + z + z = x + z$$

Выразим константу равновесия через молярные доли компонентов.

$$K_1 = \frac{p(\text{CH}_2\text{O})p(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2) \cdot p^2}{x(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p} = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_3\text{OH})} \cdot p,$$

где p – общее давление в реакторе, равное 1 атм.

$$K_1 = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_3\text{OH})} \cdot p = \frac{n(\text{CH}_2\text{O})n(\text{H}_2)}{n(\text{CH}_3\text{OH})n_{\text{общ}}} \cdot p = \frac{(2y + z)z}{(x - 2y - z)(x + z)} \cdot 1 = 4.14 (*)$$

Кроме того, используем условие постоянства температуры: $Q = 0$.

$$z \cdot \Delta_r H_1 + y \cdot \Delta_r H_2 = 0$$

$$z = \frac{-\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} y = 3.68y$$

Подставим полученное выражение в (*).

$$\frac{(2y + 3.68y) \cdot 3.68y}{(x - 2y - 3.68y)(x + 3.68y)} = 4.14$$

$$\frac{20.9024y^2}{(x - 5.68y)(x + 3.68y)} = 4.14$$

Это уравнение преобразуется к квадратному относительно x :

$$4.14x^2 - 8.28xy - 107.438y^2 = 0$$

Единственным положительным решением этого уравнения является $x = 6.191y$.

Молярные доли метанола и кислорода:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{y}{x + y} = 0.139 = 13.9\%$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - x(\text{O}_2) = 0.861 = 86.1\%$$

Как видим, учет обратимости первой реакции вносит лишь незначительные коррективы в оценочный расчет из п.2.

5. Выход формальдегида составляет:

$$\eta = \frac{2y + z}{x} = \frac{2y + 3.68y}{6.191y} = 91.7\%$$

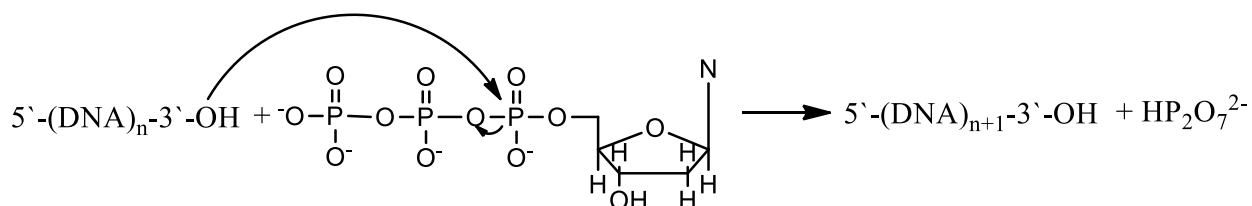
Система оценивания:

1. 12 соединений по 1 баллу	12 баллов
2. Мольные доли метанола и кислорода – по 1 баллу	2 балла
3. Константы равновесия двух реакций – по 1 баллу	2 балла
4. Уравнение, связывающее x и y – 2 балла	2 балла
Мольные доли метанола и кислорода – по 1 баллу	2 балла
5. Расчет выхода – 2 балла	2 балла
ИТОГО	22 балла

Задание 4. См. решение задания 6 младшей лиги (14 баллов)

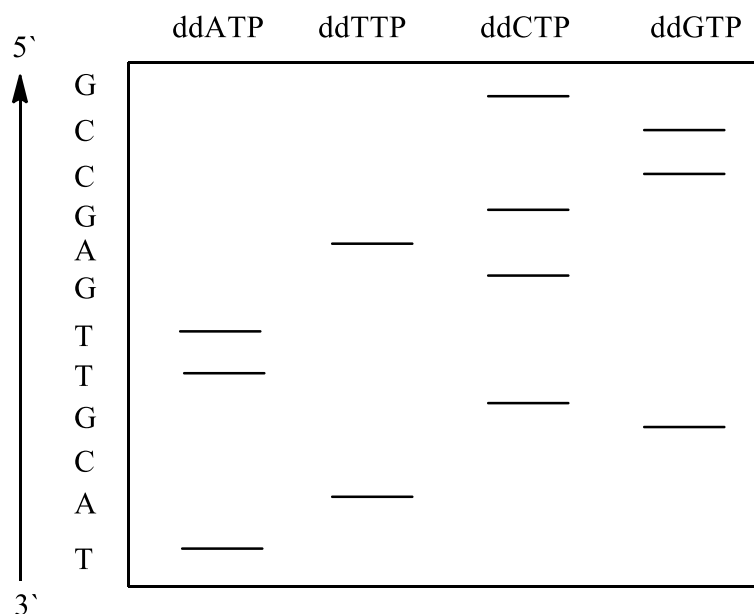
Задание 5

1. ДНК-полимераза катализирует реакцию присоединения к 3'-концу цепи молекулы dNTP, при этом происходит нуклеофильная атака 3'-ОН по α -атому фосфора с образованием фосфоэфирной связи. Уходящей группой является пиррофосфат.



Присоединение ddNTP приводит к остановке реакции полимеризации из-за отсутствия у образованного фрагмента ДНК свободной 3'-ОН группы.

2. Поскольку легкие фрагменты движутся быстрее тяжелых, то результат секвенирования следует читать снизу вверх как показано на рисунке, не забывая о комплементарном присоединении нуклеотидов. Таким образом, неизвестная последовательность секвенированной ДНК без учета праймеров следующая: 3'-TACGTTGAGCCG-5' или 5'-GCCGAGTTGCAT-3'.



3. Константа равновесия для приведенного процесса выражается через концентрации:

$$K = \frac{[S_1][S_2^*]}{[D]}$$

Если доля D от ее начальной концентрации равна f , то доли S_1 и S_2^* от начальной концентрации C_0 равны $1-f$ каждая. Тогда константа равновесия выражается через начальную концентрацию C_0 формы D:

$$K = \frac{(1-f)^2 C_0}{f}$$

При температуре плавления $f = 0.5$, тогда

$$K = \frac{C_0}{2}$$

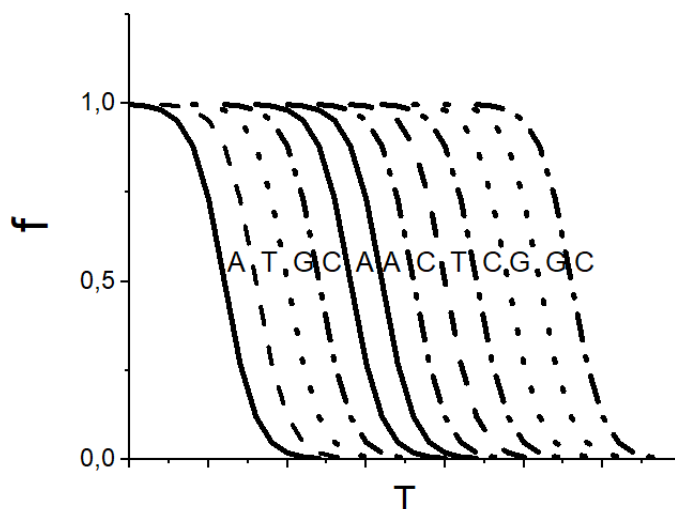
Подставляя это значение и T_m в $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$ найдем T_m :

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{R \ln \frac{2}{C_0} + \Delta S^\circ}$$

Для разных длин S_2^* будут различные значения ΔH° , которое определяется количеством взаимодействий в двухцепочечной форме ДНК, в то время как ΔS° этого процесса остается практически постоянной. Как правило, чем длиннее S_2^* тем сильнее взаимодействие цепей, т.е. тем больше значение ΔH° . Таким образом, чем длиннее S_2^* , тем больше значение температуры плавления T_m .

4. Поскольку длина неизвестной последовательности равна 12, то на теоретической зависимости должны быть отражены 12 различных кривых денатурации с

разными температурами плавления. Обозначение кривых должно соответствовать последовательности присоединяемых молекул ddNTP.



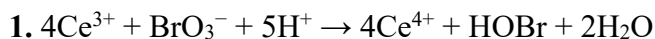
Система оценивания:

Верно написана химическая реакция	2 балла
Приведено верное объяснение присоединения ddNTP	1 балл
Верная последовательность нуклеотидов с указанием 5' и 3' концов	4 балла
Верно выведена зависимость T_m от ΔH° и C_0	3 балла
Верный ответ на вопрос о зависимости T_m от длины S_2^*	1 балл
Верно построенный график с кривыми денатурации	4 балла
ИТОГО	15 баллов

- Верно написана химическая реакция.....2 балла
Приведено верное объяснение присоединения ddNTP..... 1 балл
- Верная последовательность нуклеотидов с указанием 5' и 3' концов 4 балла
- Верно выведена зависимость T_m от ΔH° и C_0 3 балла
Верный ответ на вопрос о зависимости T_m от длины S_2^* 1 балл
- Верно построенный график с кривыми денатурации.....4 балла

ИТОГО 15 баллов

Задание 6



2. Обозначим скорости соответствующих стадий за r_1 , r_2 и r_3 .

Квазистационарное приближение по BrO_2 : $2r_1 - r_2 = 0$, $\Rightarrow r_2 = 2r_1$ (1).

Квазистационарное приближение по HBrO_2 : $r_2 - 2r_3 - r_1 = 0$, $\Rightarrow r_2 = 2r_3 + r_1 = 2r_1$.

Значит, $r_1 = 2r_3$ (2).

а) Распишем (2) для нахождения стационарной концентрации $[\text{HBrO}_2]$.

$$k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{HBrO}_2] = 2k_3[\text{HBrO}_2]^2$$

$$[\text{HBrO}_2] = \frac{k_1}{2k_3} [\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$$

Аналогично распишем (1) для нахождения стационарной концентрации $[\text{BrO}_2\cdot]$.

$$k_2[\text{BrO}_2\cdot][\text{Ce}^{3+}][\text{H}^+] = 2k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{HBrO}_2]$$

$$[\text{BrO}_2\cdot] = \frac{2k_1[\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]}{k_2[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{k_1^2[\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]}{k_2k_3[\text{Ce}^{3+}]}$$

б) Скорость изменения концентрации бромат-ионов равна:

$$r = r_3 - r_1 = -r_3 = -k_3[\text{HBrO}_2]^2 = -\frac{k_1^2}{4k_3} [\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]^2$$

3. Порядок реакции по бромат-иону, исходя из полученного уравнения, равен **2**, а по ионам церия(III) – **0**.

4. Согласно стехиометрии реакции, $([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]) \cdot 4 = [\text{Ce}^{4+}]$. Отсюда:

$$[\text{BrO}_3^-] = [\text{BrO}_3^-]_0 - 0.25[\text{Ce}^{4+}] = 0.0036 \text{ M.}$$

5. Скорость реакции представим в виде $r = -k_{eff}[\text{BrO}_3^-]^2$, где $k_{eff} = \frac{k_1^2}{4k_3}[\text{H}^+]^2$, поскольку концентрация H^+ , по условию, изменяется незначительно и считается постоянной. Тогда концентрация бромат-ионов в зависимости от времени описывается зависимостью второго порядка:

$$\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} = k_{eff}t$$

$$k_{eff} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} \right) = 0.156 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} = \frac{k_1^2}{4k_3} [\text{H}^+]^2$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{4k_3k_{eff}}}{[\text{H}^+]} = 2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

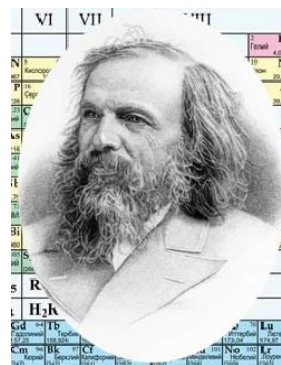
Система оценивания:

1. Уравнение реакции	2 балла
2. а) Выражения для стационарных концентраций $\text{BrO}_2\cdot$ и HBrO_2 – по 3 балла	6 баллов
2. б) Выражение для скорости изменения концентрации BrO_3^-	3 балла
3. Порядки по бромату и церию(III) – по 1 баллу	2 балла
4. Концентрация бромат-ионов	2 балла
5. Значение эффективной константы скорости	3 балла
Значение k_1	1 балл
ИТОГО	19 баллов

JUNIOR LEAGUE

Problem 1

2019 year – The International Year of the Mendeleev's Periodic Table



150 years ago, in 1869, Dmitri Ivanovich Mendeleev published his famous periodic table of elements. In contrast to his predecessors, who attempted to classify only already known elements, Mendeleev assumed the existence of elements which were not yet discovered at the moment and predicted their properties leaving empty spaces in the table for these elements.

Originally, Mendeleev predicted 3 elements, - that is, “eka-aluminium”, “eka-boron”, and “eka-silicon”.

“Eka-silicon” can be burned in oxygen to form compound A, which contains 30.59% of oxygen (reaction 1). There are also several ways to dissolve “eka-silicon”. First way is to put it in reaction with a mixture of nitric and hydrochloric acids (reaction 2), which will lead to the formation of compound B. The second way to dissolve eka-silicon is to put it into contact with a mixture of potassium hydroxide and hydrogen peroxide (reaction 3), which will lead to the formation of compound C.

Questions:

1. Provide the modern name of “eka-silicon” and write down the formulas of compounds A-C.

“Eka-aluminium” is a metal which has one of the lowest melting points. In reaction with chlorine forms compound D, which contains 60.40% of chlorine by mass (reaction 4). When D is heated with with eka-aluminium it results in compound E, which contains 50.42% of chlorine (reaction 5).

2. Provide the modern name of “eka-aluminium” and write down the formulas of compounds D and E

“Eka-boron” has properties very similar to those of aluminium, and has the same oxidation states as aluminium has. Salt F, which can be synthesized in reaction of eka-boron and hydrochloric acid solution (reaction 6), react with potassium carbonate with the formation of compound G, which contains 52.47% of oxygen by mass (reaction 7).

3. Provide the modern name of “eka-boron” and write down the formulas of compounds F and G

4. Write the reactions 1-7

Problem 2

Tomtor - Arctic storeroom for the whole planet

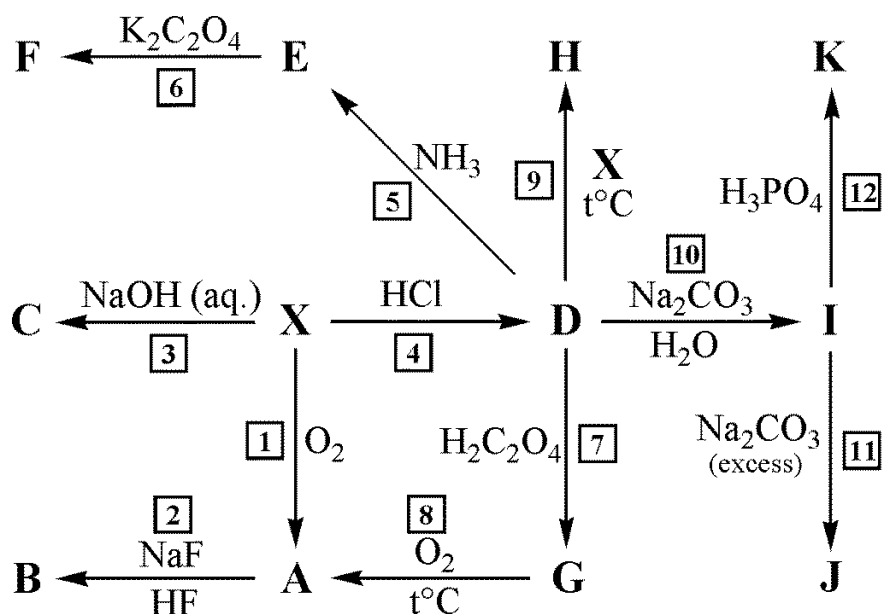


Tomtor Deposit is located within Oleneksky District of Sakha Republic (Yakutia). According to the experts, reserves of niobium and rare-earth metals (REM) in the deposit exceed of the world's largest deposits - those of Araxá Mine in Brazil and Bayan'obo Mining District in People's Republic of China, which today produce around 90% of the market share. Academician Nikolai Pokhilenko is sure that in the future this arctic mining complex can appear as «pantry for the whole planet».

REM is a strategic mineral and the key component of modern high-tech products which have a huge potential in the aerospace, transport, and energy industries. With the development of microelectronics (high-speed memory systems) and other new fields of technology, metal X, one of the main components of the Tomtor Deposit, began to attract especially close attention of material scientists. There is no doubt that with the improvement of the technology and reducing the cost of X production, the field of application of this d-metal will significantly expand.

Simple substance **X** is a lightweight silver metal with a characteristic yellow tint. The metal is considered to be one of rare-earth metals and has a high melting temperature (melting point = 2450 °C). It was predicted in 1870 by D. I. Mendeleev, and discovered in 1879 by Swedish chemist L. Nilson.

Below is a diagram of the transformations of compounds containing element **X**:



Additional information:

Compound	B	F	H	I	J	K
$\omega(\text{X}), \%$	19.73	7.59	42.52	36.86	11.24	13.38

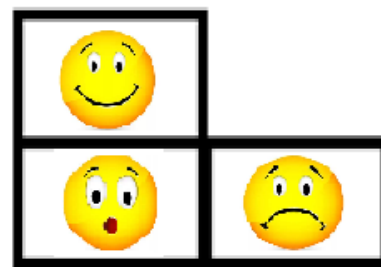
- coordination polyhedron of anion in compound **B** is an octahedron;
- it is known that **H** contains a cluster in which **X** atoms are located at the vertices of the octahedron;
- compound **I** contains two different types of anions;
- compounds **B, C, F, J, K** are complex;
- the number of ligands in compounds **F** and **J** is the same;
- all mass fractions of metal **X** are given for anhydrous compounds;
- when calculating, use molar masses of elements with precision to hundredths of g/mol.

Questions:

1. Name element **X** knowing that compound **A** contains 34.80% oxygen.
2. Decipher the chain of transformations, write the equations for all the reactions, and specify unknown compounds **A – K**. Prove your answers with the calculations.
3. Draw the structure of anion of compound **H**.

Problem 3

So different and yet so alike



The unknown elements **X, Y, Z** form their chloride hydrates **X₁, Y₁, Z₁**, respectively. Despite their forming the “corner” in 8-column form of periodic table (see the picture) the properties of the elements and their chlorides are quite different.

For example, the reactions between the solutions of **X₁, Y₁, Z₁** and a solution of **NaHCO₃** lead the formation of the precipitates **X₂, Y₂, Z₂**, respectively (**reactions 1 - 3**). The compounds **X₂, Y₂** (consisting of 4 elements) dissolve in a solution of hydrochloric acid with the evolution of a colorless gas, in the same time, the compound **Z₂** dissolves without releasing gas (**reactions 4 - 6**). During the dissolution of 1 g samples of **X₂** and **Y₂** in excess of hydrochloric acid the volume of the releasing gas amount to 200 ml and 162 ml (STP - standard temperature and pressure), respectively. The precipitates of **X₂** and **Z₂** unlike the compound **Y₂** are soluble in concentrated solution of **Na₂CO₃** lead the formation of complex ions, moreover, the coordination environment of these ions is different (**reactions 7 - 8**).

The mixture of the precipitates X_2 and Z_2 in some molar ratio on heating forms a compound **A** (*reaction 9*), the mixture of compounds Y_2 and Z_2 forms **B** (*reaction 10*). A and B are double oxide having a spinel structure (structure type $M_1^{+2}(M_2^{+3})_2O_4$).

However, these elements have something in common: hydrates X_1 , Y_1 , Z_1 form oxides of elements **X**, **Y**, **Z** when heated (*reactions 11-13*). The mass loss is 83.54, 80.17 and 78.88%, respectively.

Questions:

1. Determine and write the elements **X**, **Y**, **Z** and the formulas of substances X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 , **A**, **B**. Confirm the answers with the calculations.
- 2 Write the equations of *reactions 1 – 13*. Note that the complex ion $[X_4O(CO_3)_6]^{n-}$ is formed by dissolving X_2 in sodium carbonate solution.
3. Draw the structural formula of the ion $[X_4O(CO_3)_6]^{n-}$.
4. How to get anhydrous chloride of element **Z** a) from **Z**, b) from hydrate Z_1 , c) from oxide of element **Z**? Write minimum one equation for each item.

Problem 4

Romanian gold



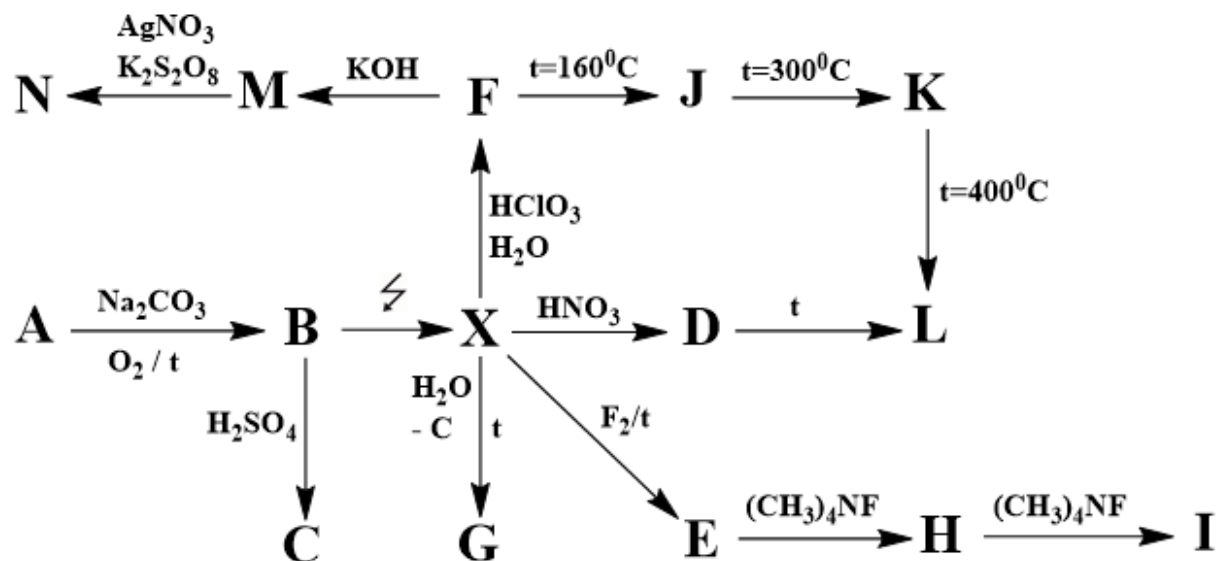
Element X was first discovered in 1782 in the gold ores of Transylvania. Its abundance in the earth's crust is very small, and its mainly present in the form of impurities. X can also be found in a form of nugget as an admixture to the element Y, but its content is so low that it is ineffective to produce X in this way.

The main source of X is sludges which form as a result of electrolytic purification of copper. The main component of the sludge containing element X - that is, compound A ($\omega(X) = 50.12\%$) - undergoes oxidative roasting with crystalline soda at 650°C (*reaction 1*) and then is leached (put in the reaction with alkali) and separated from the insoluble precipitate. The resulting solution of the substance B is then electrolytically reduced to form simple compound X (*reaction 2*). If compound B is put into reaction with concentrated sulfuric acid, the white precipitate of acid C is formed (*reaction 3*).

The chemical properties of element X are quite diverse. In reactions with various oxidizing agents, such as HNO_3 , F_2 or an aqueous solution of HClO_3 , compounds D, E and F, respectively (*reactions 4-6*) are formed. It is also known that in the compounds E and F, element X has the same oxidation state, and D contains 3.66% of N and 66.77% of X by mass. Moreover, X reacts with water when heated (*reaction 7*) with the formation of compound C and gas G with the density 4.47 times that of the air. Compound E can react sequentially with one equivalent (*reaction 8*) and then with one more equivalent (*reaction 9*) of trimethylammonium

fluoride to form H and I, respectively. If one heat the substance F, it eventually turns into acid J (reaction 10), with the mass loss being 15.68%. After increasing the temperature, compound J forms oxide K (reaction 11). The latter, when continued heating, forms oxide L (reaction 12), which can be obtained directly by heating compound D (reaction 13).

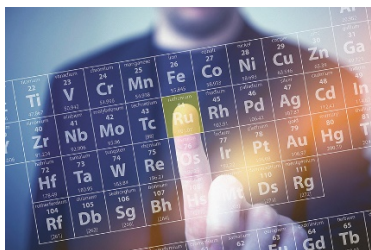
The titration of 20 ml aliquot of solution of 5 g of compound F dissolved in 200 ml of water requires 8.71 ml of 0.5000 M KOH solution (reaction 14). The resulting solution of compound M can react with a mixture of silver nitrate and potassium persulfate with the formation of compound N (reaction 15). N contains 6.48% of K, 42.38% of X, and 17.93% of Ag in an unusual oxidation state. The scheme of all the transformations is presented below:



Questions:

1. Determine the compounds A – N, X and Y, proving your solution with the calculation. Write down the equations of reactions 1 – 15.
2. Draw the structure of substances E and F, as well as anions of compounds H, I and N.
3. Explain which acid (J or C) is stronger and why?

Problem 5



New elements and mammoth age



The synthesis of new, heavy and super-heavy elements is one of the most difficult tasks of modern chemistry and physics. The search for such elements is not just entertaining physics and chemistry, but the foundation of new, breakthrough technologies.

As a result of many years of intensive work, scientists synthesized several new chemical elements, which were obtained by bombarding a heavy element target with a light isotope. The isotope of the light element **X** (the mass fraction of neutrons in the nucleus is 58.33%) was used for the synthesis of the last 7 elements of the periodic table. It is interesting in that it has 8 more neutrons than the most common isotope of element **X**. The last opened element - **Oganesson** (Og, 118th in a row) is named after the Soviet and Russian scientist, academician of the Russian Academy of Sciences, scientific leader of the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions at the Joint Institute for Nuclear Research Yuri Oganessian.

The most of chemical element has a few radioactive isotopes, but not all elements have at least one stable isotope; thus, all known isotopes of all elements that are located after the lead in the periodic table are radioactive. Humanity is currently using the phenomenon of radioactivity in the energy, medicine, archeology, agriculture, etc. Applications of radioactivity constantly expands.

An interesting application of radioactivity is the method of dating archaeological and geological finds based on the concentration measurement of radioactive isotopes. The most commonly used radiocarbon dating method. The ^{14}C isotope is constantly formed mainly in the upper atmosphere at a height of 12–15 km in the collision of secondary neutrons from cosmic rays with the nuclei of atmospheric nitrogen (*reaction 1*). Plants and other organisms consume carbon from the air, and both isotopes accumulate in them in the same proportion as in the air. After the death of plants, they cease to consume carbon and the unstable isotope as a result of decay gradually turns into nitrogen (*reaction 2*). By accurately measuring the relative concentration of radioactive carbon in the remains of ancient organisms, we can determine the time of their death.

Questions:

1. Determine the isotope of the element **X**.
2. Write the nuclear reaction of the $^{294}_{118}\text{Og}$, if it is known that three neutrons are also produced.
3. Fill in the empty cells of the table, if the names of the elements № 113-117 are: Flerovium, Tennessine, Livermorium, Moscovium, Nihonium (names are not consistent).

Number of the element	The first latin name	Modern IUPAC name
113	Ununtrium	?
114	Ununtetrium	?
115	Ununpentium	?
116	Ununhexium	?
117	Ununseptium	?
118	?	Oganesson

4. Name the Russian city in which the Institute for Nuclear Research is located. Element Oganesson is named after a scientist during his lifetime, there are only two such elements. Name the second such element.

5 Write a nuclear reaction in which ^{14}C is formed in the atmosphere and the reaction of its decomposition (β -decay).

6. Build a ^{14}C decay schedule (The half-life period for ^{14}C is equal to 5700 years. The living tissue which is in active contact to atmosphere has activity of 15.3 decays/min counting on 1g of carbon.).

7. In the territory of Yakutia there're about 80% of all finds of remains of mammoths in the world and other fossil animals with preserved soft tissues. Calculate the age of the mammoth, the remains of which are found on the Aldan river, if it is known that remains' β -activity is 6.5 decays/min per 1 g of carbon.

Problem 6

Mission impossible



Chemist Aytal was tasked with drawing a titration curve. For this purpose, he was given 20 ml of 0.1M arsenic acid solution, which is to be titrated with 0.1M NaOH solution. Acidity constants of three neutralizing acids: $k_1 = 5.98 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 1.05 \cdot 10^{-7}$, $k_3 = 3.89 \cdot 10^{-12}$.

- Write the equation of electrical neutrality.
- Express the electrolytic dissociation constants k_1 , k_2 , k_3 .
- Write the equations of the neutralization reaction for each stage.
- Calculate the pH value before titration, taking into account that the dissociation of the multibasic acid in the second and third stages is negligible compared to the first stage.
- Find pH values at all three equivalence points. What are the indicators and why would they be suitable for titration (methyl orange, methyl red, neutral red, phenolphthalein, thymol blue)?
- Calculate pH by the formula for buffer solutions (1) taking into account k and salt accumulation in the solution with 0 ml of titrant.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{salt}}} \quad (1)$$

Based on the information received, construct a pH titration graph from V_{NaOH} and fill in the table.

V_t, ml	f_t	$\frac{C_{\text{acid}}}{C_{\text{salt}}}$	pH
0	?	?	?
5	?	?	?
10	?	?	?
15	?	?	?
18	?	?	?
19.8	?	?	?
20	?	?	?
20.2	?	?	?
22	?	?	?
30	?	?	?
35	?	?	?
38	?	?	?
40	?	?	?

f – degree of titration

$$f = \frac{n_{\text{titrant}}}{n_{\text{analyte}}} = \frac{C_t V_t}{C_a V_a}$$

7. What salts are formed at equivalence points?

Note:

The logarithm is the inverse function to exponentiation. The logarithm of x to base b is denoted as $\log_b(x)$. More explicitly, the defining relation between exponentiation and logarithm is: $\log_b(x) = y$, exactly if $b^y = x$. For example, $\log_2 64 = 6$, as $64 = 2^6$. The logarithm of x to base 10 is called the common logarithm and is denoted as $\lg(x)$.

SENIOR LEAGUE

Problem 1

Tomtor - Arctic storeroom for the whole planet

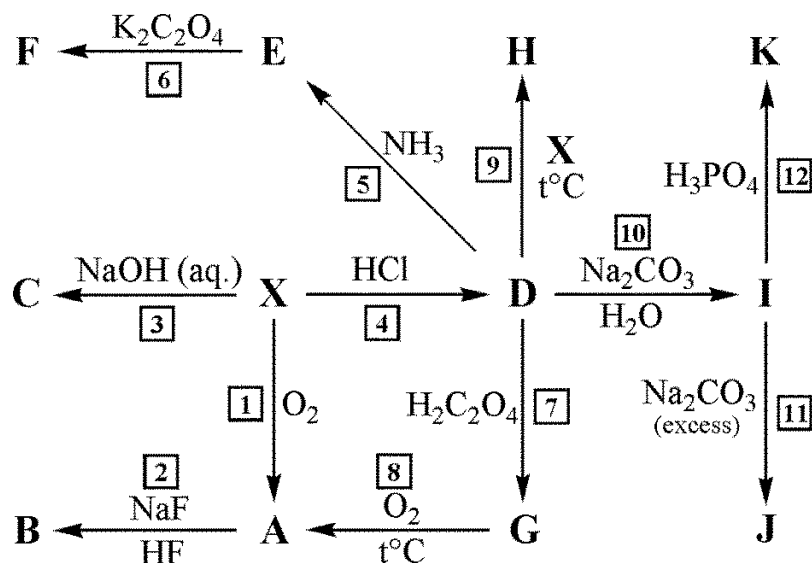


Tomtor Deposit is located within Oleneksky District of Sakha Republic (Yakutia). According to the experts, reserves of niobium and rare-earth metals (REM) in the deposit exceed of the world's largest deposits - those of Araxá Mine in Brazil and Bayan'obo Mining District in People's Republic of China, which today produce around 90% of the market share. Academician Nikolai Pokhilenko is sure that in the future this arctic mining complex can appear as «pantry for the whole planet».

REM is a strategic mineral and the key component of modern high-tech products which have a huge potential in the aerospace, transport, and energy industries. With the development of microelectronics (high-speed memory systems) and other new fields of technology, metal **X**, one of the main components of the Tomtor Deposit, began to attract especially close attention of material scientists. There is no doubt that with the improvement of the technology and reducing the cost of **X** production, the field of application of this d-metal will significantly expand.

Simple substance **X** is a lightweight silver metal with a characteristic yellow tint. The metal is considered to be one of rare-earth metals and has a high melting temperature (melting point = 2450 °C). It was predicted in 1870 by D. I. Mendeleev, and discovered in 1879 by Swedish chemist L. Nilson.

Below is a diagram of the transformations of compounds containing element **X**:



Additional information:

Compound	B	F	H	I	J	K
$\omega(\text{X}), \%$	19.73	7.59	42.52	36.86	11.24	13.38

- coordination polyhedron of anion in compound **B** is an octahedron;
- it is known that **H** contains a cluster in which **X** atoms are located at the vertices of the octahedron;
- compound **I** contains two different types of anions;
- compounds **B, C, F, J, K** are complex;
- the number of ligands in compounds **F** and **J** is the same;
- all mass fractions of metal **X** are given for anhydrous compounds;
- when calculating, use molar masses of elements with precision to hundredths of g/mol.

Questions:

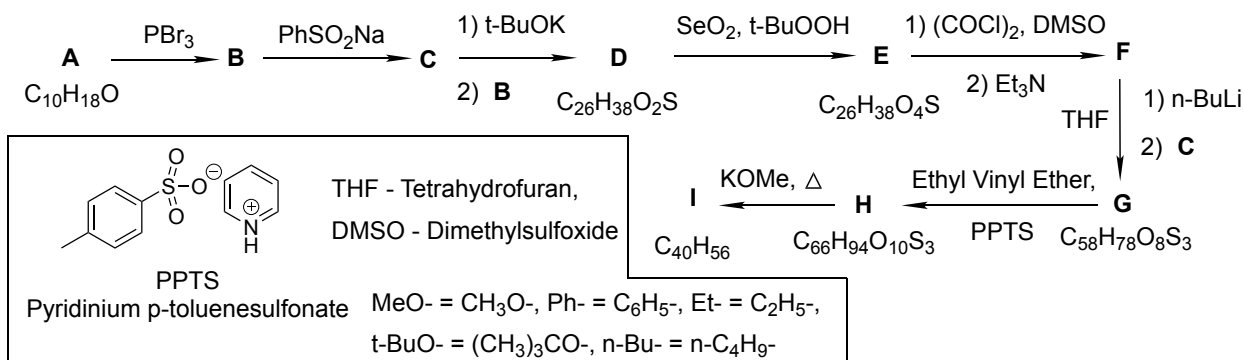
1. Name element **X** knowing that compound **A** contains 34.80% oxygen.
2. Decipher the chain of transformations, write the equations for all the reactions, and specify unknown compounds **A – K**. Prove your answers with the calculations.
3. Draw the structure of anion of compound **H**.

Problem 2

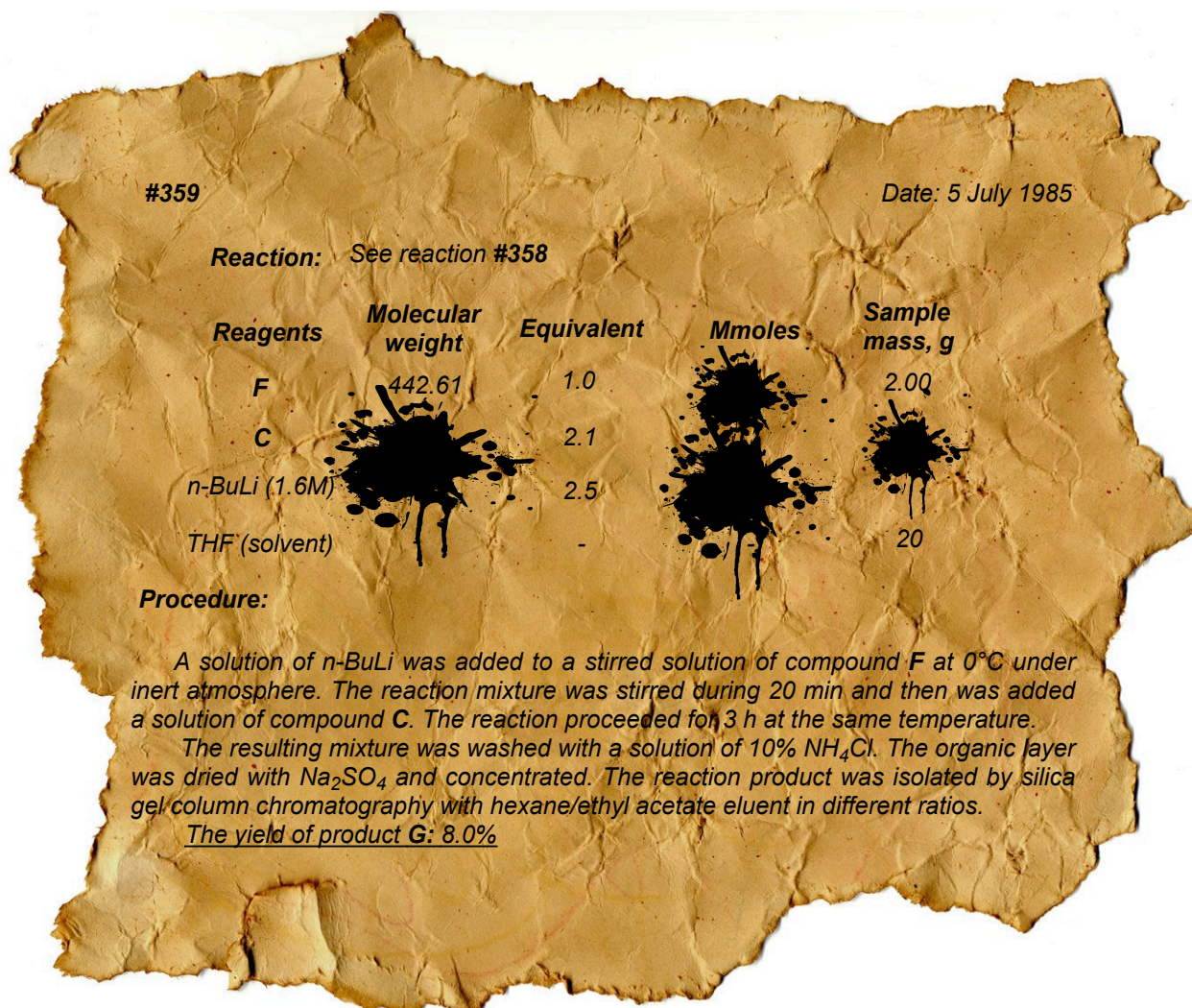
What can be common between the fruits of tomato and mango?



The Young Chemist tried to synthesize compound **I**, which causes the red color of the tomato. The synthesis starts from colorless liquid compound **A**, which relates to fragrant oils and has the characteristic smell of roses. The scheme of transformations is given below:



The Young Chemist did not know how to get compound **G** from **F**. However, he found a piece of the yellowed page of the Old Chemist's laboratory journal, which is given below:



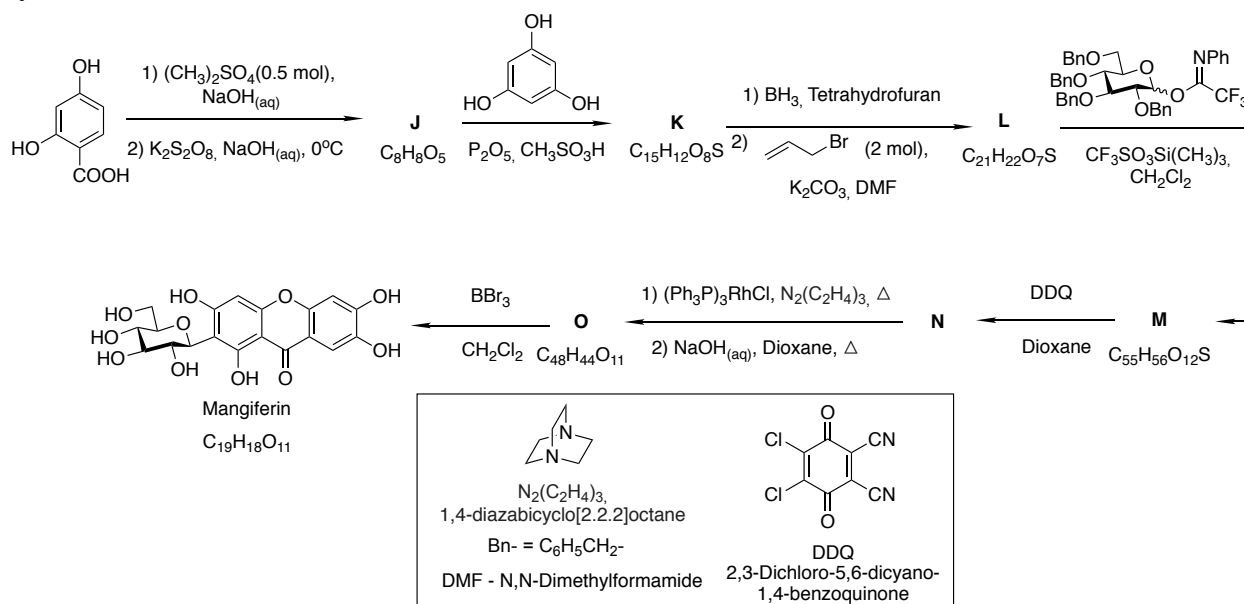
Questions:

1. Draw structural formulas of the compounds A - I (stereochemistry can be omitted), if ¹H NMR* spectrum of acyclic compound A (25 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 5.46 (t, 1H), 5.09 (t, 1H), 4.16 (d, 2H), 3.65 (br. s, 1H), 2.15 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.61 (s, 3H). The substance F is unsymmetrical and in the ¹H NMR spectrum there are two characteristic singlets at δ = 9.36 and 9.38 ppm. The main carbon chains in compounds G, H, I consist of 32 atoms. The substance I is aliphatic polyene with terminal sp³-hybridized carbon atoms. In this compound there are two double bonds which are not conjugated with others.

* Used abbreviations: s - singlet, d - doublet, t - triplet, m - multiplet, br. s – broad singlet.

2. Calculate the mass (g) of compound C used by Old Chemist in the #359.
3. Based on the page of Old Chemist's laboratory journal data, describe low yield of product G.
4. Explain, why compound I dyes tomatoes in red color?

However, substance **I** is contained not only in tomato, but also in guava, watermelon, and even mango. Mango is also notable for the fact that it contains mangiferin - xanthone glycoside, which performs almost the same functions as substance **I** in tomatoes. Below is a diagram of its synthesis:



5. Draw structural formulas of the compounds **J** - **O** (stereochemistry can be omitted). Hint: compound **J** is a para-diphenol. In ^{13}C NMR spectrum of compound **K** there is signal in $\delta = 178.4$ ppm and one of its benzene rings does not contain hydroxyl groups.

6. What is the similar function of substance **I** and mangiferin in the fruits of plants? Explain it, based on the structure of substances.

Problem 3

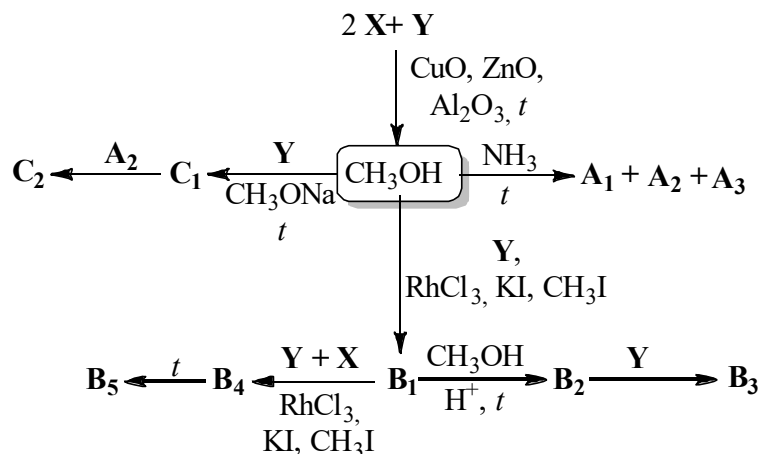
Methanol in industry



Methanol, which is produced in industry mainly from a mixture of gases **X** and **Y**, has a large synthetic potential for industrial organic synthesis. This can be demonstrated by the following scheme for obtaining substances **A**₁ – **A**₃, **B**₁ – **B**₅, **C**₁, **C**₂, which are additionally known:

- 1) the molar heat of combustion increases in the series **A**₁, **A**₂, **A**₃;
- 2) **C**₂ – common solvent;
- 3) 3 signals are detected in the ^1H -NMR spectrum of the substance **B**₄: doublet (3H), quadruplet (1H), singlet (6H);
- 4) **B**₅ – monomer, used for the production of copolymers-adhesives;

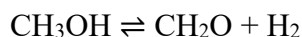
5) **B**₃ gives only **B**₁ when hydrolyzed.



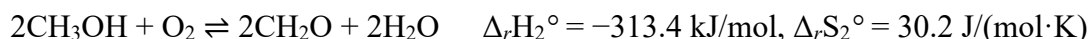
Questions:

1. Write the structural formulas of unknown substances **A**₁ – **A**₃, **B**₁ – **B**₅, **C**₁, **C**₂, **X**, **Y**.

Nowadays, about 40% of the methanol produced in the world is spent on formaldehyde production. One of the main ways to accomplish this transformation is the oxidative dehydrogenation of methanol, during which a mixture of methanol and oxygen is passed through a silver catalyst. In this case, two reactions take place, for which the changes in enthalpy and entropy are known:



$$\Delta_r H_1^\circ = 85.1 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S_1^\circ = 109.3 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$



The reaction takes place at a constant pressure in the adiabatic reactor, so all released or absorbed heat effects only on the temperature change. Because of this reason, it is very important to model the heat exchange in the reactor in such way that the temperature in it does not change.

2. Considering that both reactions go to the completion, find the molar fractions of oxygen and methanol in the gas mixture, which must be used for the remaining the constant temperature in the reactor.

In fact, one of the reactions is reversible, which must be taken into account in such a calculation. A mixture of methanol and oxygen with a total pressure of 1.0 atm at 600 °C is introduced into the reactor. During the reaction, the pressure is kept constant.

3. Calculate equilibrium constants and conclude which of these reactions is reversible.

4. Find the mole fractions in the mixture of methanol and oxygen that must be introduced into the reactor under the described conditions so that the temperature in the reactor remains constant.

5. Determine the yield of formaldehyde in one cycle under the described conditions.

Problem 4

Mission impossible



Chemist Aytal was tasked with drawing a titration curve. For this purpose, he was given 20 ml of 0.1M arsenic acid solution, which is to be titrated with 0.1M NaOH solution. Acidity constants of three neutralizing acids: $k_1 = 5.98 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 1.05 \cdot 10^{-7}$, $k_3 = 3.89 \cdot 10^{-12}$.

1. Write the equation of electrical neutrality.
2. Express the electrolytic dissociation constants k_1 , k_2 , k_3 .
3. Write the equations of the neutralization reaction for each stage.
4. Calculate the pH value before titration, taking into account that the dissociation of the multibasic acid in the second and third stages is negligible compared to the first stage.
5. Find pH values at all three equivalence points. What are the indicators and why would they be suitable for titration (methyl orange, methyl red, neutral red, phenolphthalein, thymol blue)?
6. Calculate pH by the formula for buffer solutions (1) taking into account k and salt accumulation in the solution with 0 ml of titrant.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{salt}}} \quad (1)$$

Based on the information received, construct a pH titration graph from V_{NaOH} and fill in the table.

V_t , ml	f_t	$\frac{C_{\text{acid}}}{C_{\text{salt}}}$	pH
0	?	?	?
5	?	?	?
10	?	?	?
15	?	?	?
18	?	?	?
19.8	?	?	?
20	?	?	?
20.2	?	?	?
22	?	?	?
30	?	?	?
35	?	?	?
38	?	?	?
40	?	?	?

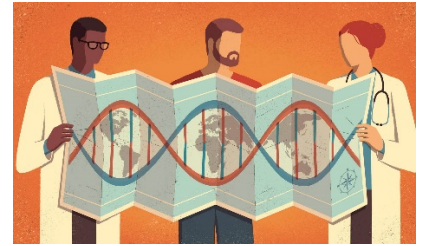
f – degree of titration

$$f = \frac{n_{\text{titrant}}}{n_{\text{analyte}}} = \frac{C_t V_t}{C_a V_a}$$

7. What salts are formed at equivalence points?

Problem 5

Reading genes



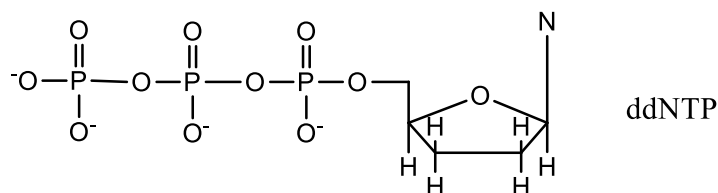
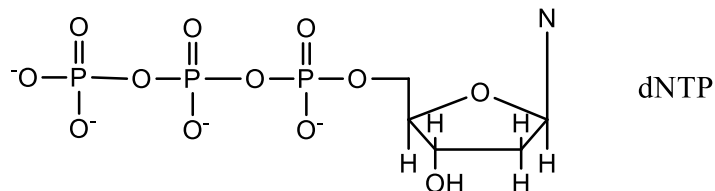
A DNA molecule consists of complementary nucleotide sequences. Complementary base pairs are A-T (adenine-thymine) and G-C (guanine-cytosine). To determine the nucleotide sequence of DNA, you can use the following method which is called “Sanger sequencing”:

1) A primer is added to the single-stranded DNA fragment. Primer is an initiator of synthesis and is an oligonucleotide that joins the single-stranded DNA fragment complementary, for example:



In this example, 5'-TAG-3' is a primer.

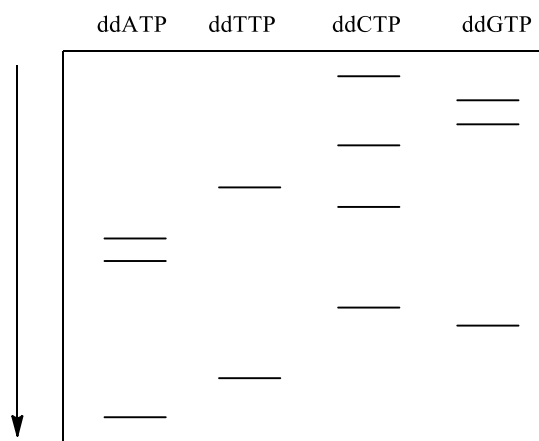
2) A mixture of dNTP (deoxynucleoside triphosphate) molecules and one of the kind of ddNTP (dideoxynucleoside triphosphate) molecules is added, where N is a nitrogenous base (A, T, G, C). ddNTP modified with a fluorescent label.



3) A DNA polymerase enzyme is added that catalyzes the complementary attachment of nucleotides to the growing chain. The synthesis goes in the direction of 5'-3', while there is a free 3'-end. DNA fragments of different lengths are obtained, then separation of fragments in the gel is carried out by electrophoresis in denaturing conditions.

As a result of Sanger sequencing of unknown DNA fragment, the following picture of the bands distribution in the gel depending on the added ddNTP molecule is obtained. The direction

of movement of the bands is shown by an arrow, each band corresponds to the DNA fragment with certain length:



Questions:

1. Write the chemical reaction that DNA polymerase catalyzes. What does a joining of ddNTP cause?
2. Determine the unknown nucleotide sequence of the DNA fragment (excluding primers), if the short fragments move faster in the gel than the long ones. Specify 5' and 3' ends.

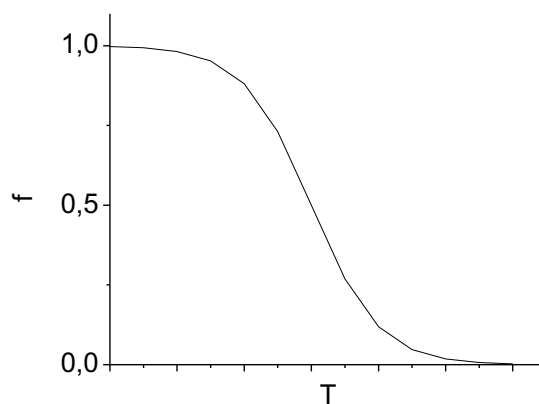
One of the promising sequencing methods is based on the study of DNA denaturation with increasing temperature. So, a mixture of fragments of different lengths, obtained by Sanger sequencing, is subjected to denaturation. The process is monitored by changes in fluorescence intensity. In this experiment, ddNTP have different fluorescent labels. This process can be described by the scheme:



where D – double-stranded DNA; S_1 – single-stranded DNA; S_2^* - single-stranded DNA with fluorescent label. The temperature at which 50% of the DNA is denatured is called melting point T_m . Let f be the fraction of form D equilibrium concentration from its initial concentration C_0 .

3. Derive expression for melting point T_m as a function of ΔH° and C_0 from expression $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$ and answer the following question: how does T_m depend on S_2^* length?

4. The theoretical denaturation curve is as follows. Draw on one graph a qualitative view of the theoretical denaturation curves $f(T)$ of Sanger sequencing products for the fragment of DNA with an unknown nucleotide sequence from item 2. Clearly mark the lines corresponding to different fluorescent labels.



Problem 6

Difficult kinetics



An interesting chemical phenomenon is oscillatory reactions, the most famous example of which is the Belousov-Zhabotinsky reaction. In this reaction the oxidation of malonic acid occurs with potassium bromate, catalyzed by cerium (III) ions in a sulfuric acid medium.

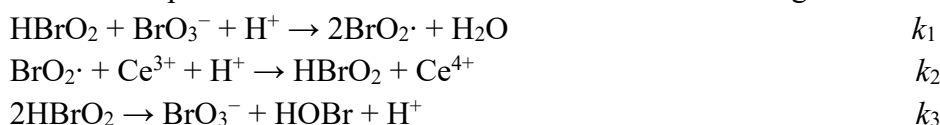
For a detailed study of the mechanism of this reaction, it is necessary to know the mechanism of the reaction of the oxidation of cerium (III) ions with bromate ions. Such work was carried out by Noyes, Field and Thompson in 1971.

As it turned out, under conditions of excess cerium (III) ions and in a highly acidic medium, the oxidation stoichiometry is as follows: 1 bromate ion is required for oxidation of 4 cerium (III) ions.

Questions:

1. Write ionic equation for the reaction between bromate and cerium (III) ions corresponding to the given stoichiometry.

For the reaction under conditions of excess cerium (III), the following mechanism was proposed, which describes the experimental data on the reaction orders for the reagents:



Where k_i – the rate constant of the corresponding stage.

For $\text{BrO}_2\cdot$ and HBrO_2 particles, the steady state approximation is applied. It means the rate of change of their concentration can be considered equal to zero.

2. Apply steady state approximation for $\text{BrO}_2\cdot$ and HBrO_2 particles and:

a) obtain expression for stationary concentrations of these particles;

b) derive the kinetic equation for the rate of change of the concentration of bromate ions.

The expression you get ~~can~~ may contain only rate constants and reagent concentrations (H^+ , BrO_3^- and Ce^{3+}).

3. Determine the reaction order for bromate ion and cerium (III).

According to experimental data, $k_3 = 4.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. To determine the rate constant k_1 , cerium (III) nitrate was reacted with potassium bromate in nitric acid. The initial concentrations of the reactants are known: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.0050 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{3+}]_0 = 0.100 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.250 \text{ M}$. After 500 s, the concentration of cerium (IV) was $[\text{Ce}^{4+}] = 0.0056 \text{ M}$.

4. Determine BrO_3^- concentration after 500 s since reaction start. Consider that intermediates concentrations ($\text{BrO}_2\cdot$, HBrO_2) are small in comparison with reagents concentrations.

5. Determine the rate constant k_1 . Consider that $[\text{H}^+]$ is constant. To solve, use the result of item. 2.

JUNIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1

1. Let's calculate the composition of compound A. It should have a formula X_2O_n , which means that $w(O) = \frac{8n}{M(X)+8n}$, by trying different values of n we can find the formula of compound A:

n	M(X)	X
1	18.15	-
2	36.3	-
3	54.45	-
4	72.6	Ge
5	90.75	Zr (doesn't match)
6	108.9	-
7	127.05	-
8	145.2	Pm (doesn't march)

Which means that compound A is GeO_2 , and “eka-silicon” is Germanium. Thus, dissolution of germanium in a mixture of hydrochloric and nitric acids will result in compound B, - that is, $H_2[GeCl_6]$, - and dissolution of germanium in a mixture of potassium hydroxide and hydrogen peroxide will lead to the formation of compound C, - that is, K_2GeO_3 .

2. Let's calculate the composition of compound C. It should have a formula X_2O_n , which means $w(Cl) = \frac{35.453n}{M(X)+35.453n}$, trying different values of n we can find the formula of compound C:

n	M(X)	X
1	23.24	-
2	46.48	-
3	69.72	Ga
4	92.96	Nb
5	116.2	-

Since the properties of Niobium are quite different from those of aluminium, then D is $GaCl_3$, and “eka-aluminium” is gallium.

Let's calculate the composition of E:

$$n(Ga) : n(Cl) = \frac{w(Ga)}{M(Ga)} : \frac{w(Cl)}{M(Cl)} = \frac{49.58}{69.723} : \frac{50.42}{35.453} = 0.711 : 1.422 = 1 : 2$$

Which means that E is $GaCl_2$.

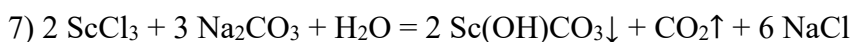
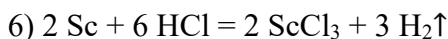
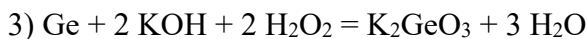
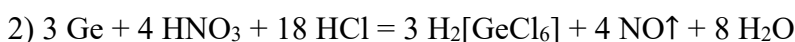
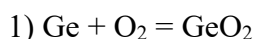
3. Elements of groups 3 and 13 have the most similar properties to those of “eka-boron”. Looking back to the points 1 and 2, we can deduct that elements with prefix “eka-“ are situated one period lower than those without the prefix (gallium is one period lower than aluminium, germanium is one period lower than silicon) so “eka-boron” cannot be in group 13 as the element below the boron is aluminium. Thus, “eka-boron” is in group 3 and it is scandium.

Then F is ScCl_3 , and after adding sodium carbonate the precipitate was most likely scandium carbonate hydroxide $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot x\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$

$$\text{Thus we have: } w(\text{O}) = \frac{15.999 \cdot 3 + 15.999 \cdot 9x}{95.977 + 269.936x}$$

Solving the equation we have $x = 1$ which means that G is $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$.

4. The reactions are:



Evaluation system:

1. Modern name of “eka-silicon” – 0.5 points , compounds A, C – 1 point each , compound B – 1.5 points .	4 points
2. Modern name of “eka-aluminium” – 0.5 points , compounds D-E – 1 point each .	2.5 points
3. Modern name of “eka-boron” – 0.5 points , compounds F-G – 1.5 points each .	3.5 points
4. Reactions 1-7 – 1 point each .	7 points
TOTAL	17 points

Problem 2

1. The formula of the oxide is X_2O_n , $\omega(\text{X}) = \frac{16n}{2M(\text{X})+16n}$

Which means that $M(\text{X}) = 14,989 n$. When $n = 3$, $M(\text{X}) = 44.97 \text{ g/mol}$, which matches the molar mass of scandium ($\text{X} - \text{Sc}$), then compound **A** is Sc_2O_3 . This metal is rare-earth element.

2. The reaction of scandium with oxygen leads to the formation of compound **A** – Sc_2O_3 . Indeed, the most stable oxidation state of scandium is 3. Then, the interaction of Sc_2O_3 with a mixture of NaF and HF forms a complex compound **B** is $\text{Na}_3[\text{ScF}_6]$, - that is, trisodium hexafluoroscandate ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{22.99 \cdot 3 + 44.96 + 19.00 \cdot 6} = 0.1973$).

Reaction of scandium with an aqueous NaOH solution forms a complex $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ or trisodium hexahydroxoscandate (III).

The reaction of scandium with HCl forms chloride **D**, - that is, ScCl_3 . Then, the reaction of ScCl_3 with oxalic acid forms a precipitate of neutral salt **G**, - that is, $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ or scandium oxalate (III).

When $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ is roasted, it converts into oxide **A**, - that is, Sc_2O_3 , - thus releasing carbon dioxide.

The addition of NH_3 solution results in the formation of compound **E**, - that is, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, - scandium (III) hydroxide precipitate. Let the complex **F** be mononuclear, then its molar mass is equal to $M(\text{F}) = \frac{44.96}{0.0759} = 592.36 \text{ g/mol}$. The molar mass of the residue without scandium is 547.40 g/mol . Most likely, it corresponds to the sum of molar masses of an unknown number of oxalate ions and potassium ions. Let's write the following equation: $39.10n + (12.01 \cdot 2 + 16.00 \cdot 4)m = 547.40$. This equation must be solved in integers. We obtain that the only integer solution is a pair of numbers $n = 5$ and $m = 4$. Therefore, the complex **F** is $\text{K}_5[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{39.10 \cdot 5 + 44.96 + (12.01 \cdot 2 + 16.00 \cdot 4) \cdot 4} = 0.0759$).

Further, when ScCl_3 is reduced by scandium at high temperature, it is partially converted to the compound **H**, - that is, $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$: $\omega(\text{Cl}) = 1 - 0.4252 = 0.5748 = \frac{35.45n}{35.45n + 44.96m}$, $n = 1.7145m$ (Sc_mCl_n), at $m = 7$ we obtain $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$. Since the scandium atoms located at the octahedral vertices of the polyhedron, we can infer that the ion in the external sphere is Sc^{3+} , and the ion in the internal sphere is $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Thus, compound **H** is $\text{Sc}^{3+}[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$.

When an aqueous solution of sodium carbonate is added to the ScCl_3 solution, the base salt **I**, - that is, $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$, - is formed ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{44.96 + 1.01 + 16.00 \cdot 4 + 12.01} = 0.3686$).

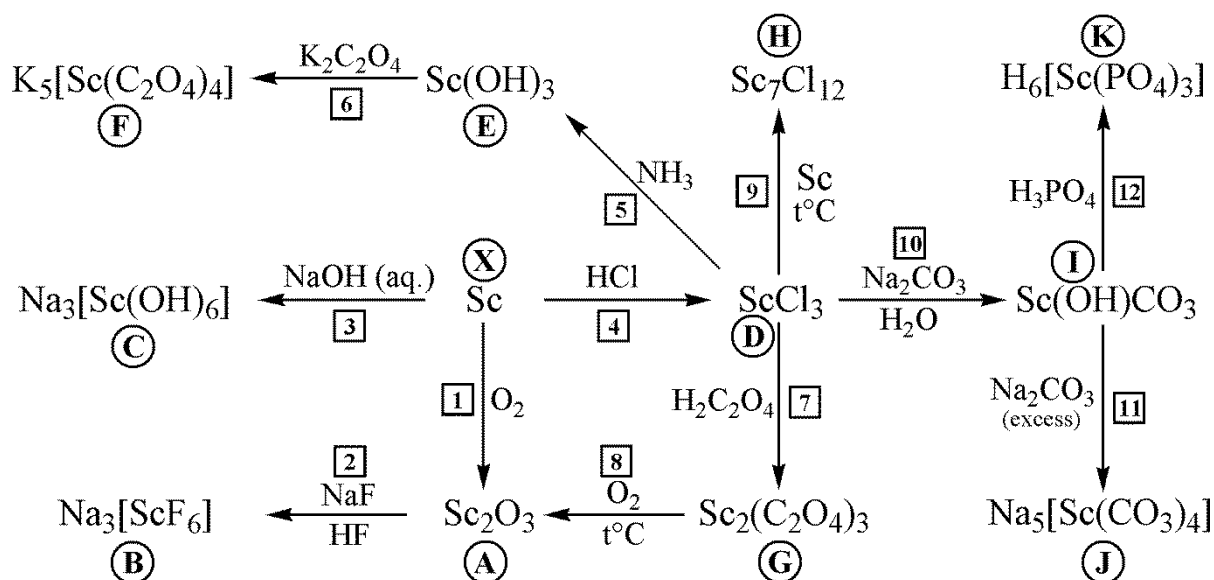
When an excess of aqueous sodium carbonate solution is added, the precipitate dissolves and compound **J**, - that is, $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ complex, - is formed. Let's prove it with the calculation. Let the complex **J** be mononuclear, then its molar mass is equal to $M(\text{J}) = \frac{44.96}{0.1124} = 400.00 \text{ g/mol}$. The molar mass of the residue without scandium is 355.04 g/mol . Most likely, it corresponds to the sum of molar masses of an unknown number of carbonate ions and sodium ions. Let's write the following equation: $22.99n + (12.01 + 16.00 \cdot 3)m = 355.04$. From the problem description we know that the number of ligands in the complexes **F** and **J** is the same, which implies that $m = 4$. Then $n = 5$. Therefore, the complex **J** is $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ ($\omega(\text{Sc}) = \frac{44.96}{22.99 \cdot 5 + 44.96 + (12.01 + 16.00 \cdot 3) \cdot 4} = 0.1124$).

By adding a phosphoric acid solution to $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$, we obtain a compound **K** - that is, $\text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3]$ complex. The answer can also be proved by calculation. Let the complex **K** be mononuclear, then its molar mass is equal to $M(\text{K}) = \frac{44.96}{0.1338} = 336.02 \text{ g/mol}$. The molar mass of the residue without scandium is 291.06 g/mol . Most likely, it corresponds to the sum of molar masses of an unknown number of phosphate ions and protons. Let's write the following equation: $1.01n + (30.97 + 16.00 \cdot 4)m = 291.06$. This equation must be solved in integers. We find that the

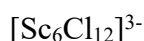
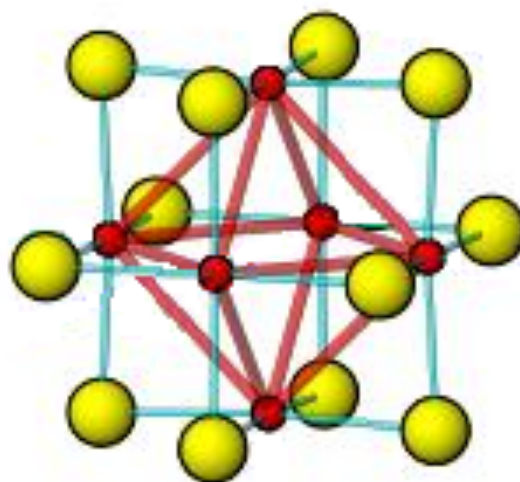
only integer solution is a pair of numbers $n = 6$ and $m = 3$. Hence, the complex **K** is $\text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3]$.

The reactions:

- 1) $4\text{Sc} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sc}_2\text{O}_3$
- 2) $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{ScF}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{Sc} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$
- 4) $2\text{Sc} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
- 5) $\text{ScCl}_3 + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 6) $\text{Sc}(\text{OH})_3 + 4\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{K}_5[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] + 3\text{KOH}$
- 7) $2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow + 6\text{HCl}$
- 8) $2\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2\uparrow$
- 9) $4\text{ScCl}_3 + 3\text{Sc} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$
- 10) $2\text{ScCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 6\text{NaCl}$
- 11) $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + \text{NaOH}$
- 12) $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_6[\text{Sc}(\text{PO}_4)_3] + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$



3. Anion structure H:



The scandium atoms are located at the vertices of the octahedron, and the chlorine atoms are located above the edges of the octahedron.

Evaluation system:

1.	Correct formula of element X – 1 point	1 point
2.	Reactions 1-12 – 0.5 points each, compounds A – K - 1 point each	17 points
3.	The structure of the anion H – 2 points	2 points
	TOTAL:	20 points

Problem 3

1. It's known that **X**₁, **Y**₁, **Z**₁ form precipitates reacting with bicarbonate anion, **X**₂ и **Y**₂ consist of 4 elements and these precipitates unlike **Z**₂ when reacting with HCl form some colorless gas. Thus **X**₂ и **Y**₂ must be some metal basic carbonate($x\text{M}(\text{OH})_2 \cdot y\text{MCO}_3$) or carbonate hydrate($\text{MCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), in this conditions the formation of bicarbonate precipitates are impossible. Then **Z**₂ is some hydroxide which formed due to hydrolysis. Such behavior is typical of triply charged cations (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} etc.). It's confirmed by the fact that there are two and three charged cations (**M**₁ and **M**₂) in the spinels synthesized by sintering both **X**₂ and **Y**₂ with **Z**₂. Then oxidation state of **X** and **Y** is +2, **Z** is +3. It is consistent with the “corner” arrangement of the elements in the periodic table.

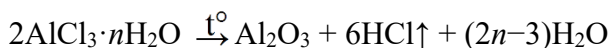
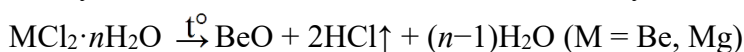
The formation of quad-core complexes with carbonate ions, which is indicated in question(section) 2 is characteristic of beryllium. Then **X** – Be, **Y** – Mg, **Z** – Al.

The exact composition of **X**₂ и **Y**₂ can be calculated using the data of the reaction with hydrochloric acid. The molar mass of **X**₂ without 1 carbonate ion will be $M = \frac{1 \cdot 22.4 \cdot 1000}{200} - 60 = 52 \text{ g/mol}$, it is not suitable for the crystalline hydrate but it corresponds to basic carbonate

$\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeCO}_3$ ($52 = 9 \cdot 2 + 17 \cdot 2$). For Y_2 $M = \frac{1 \cdot 22.4 \cdot 1000}{162} - 60 = 78.27$ g/mol, it's suitable

for magnesium carbonate hydrate: $\text{Y}_2 = \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

The synthesis reactions of the oxides from the crystalline hydrates are the following:



If we assume that the mass of the initial crystalline hydrate was 100 g and the mass loss in grams is designated by b we will get the following equation for Be and Mg

$$\frac{100}{M_{\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100-b}{M_{\text{O}}} \text{ and similar one for Al then the expressions for calculating the number of}$$

crystalline water molecules are given below:

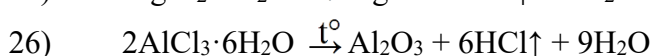
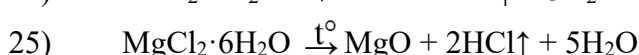
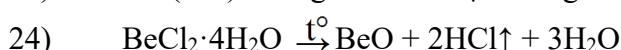
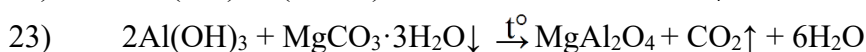
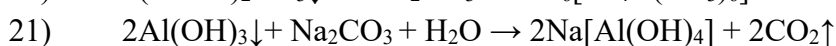
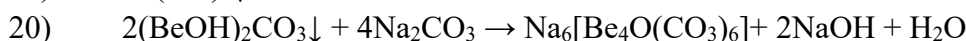
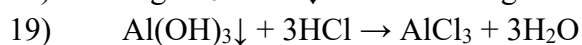
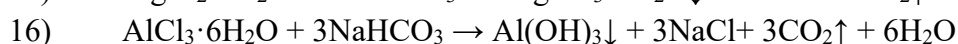
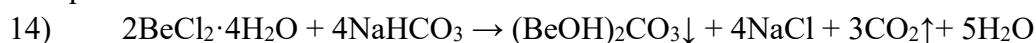
$$\text{X}_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{\text{BeO}}}{100-83.54} - M_{\text{BeCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 4;$$

$$\text{Y}_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{\text{MgO}}}{100-80.17} - M_{\text{MgCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 6;$$

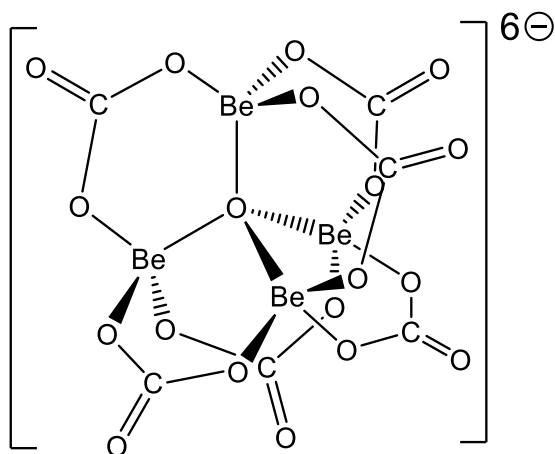
$$\text{Z}_1: n = \frac{\frac{100 \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot (100-78.88)} - M_{\text{AlCl}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 6$$

X – Be	X₁ – BeCl₂·4H₂O	X₂ – (BeOH)₂CO₃	A – BeAl₂O₄
Y – Mg	Y₁ – MgCl₂·6H₂O	Y₂ – MgCO₃·3H₂O	B – MgAl₂O₄
Z – Al	Z₁ – AlCl₃·6H₂O	Z₂ – Al(OH)₃	

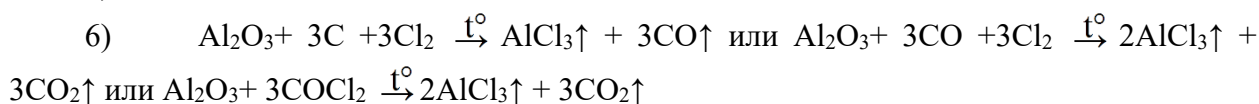
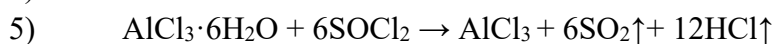
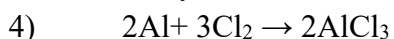
2. Equations:



3. In the structure of the $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ ion beryllium atoms form a tetrahedron with an oxygen atom in the center. All beryllium atoms are linked in pairs by bridging carbonate ions.



4. AlCl_3 can be obtained from aluminum by the reaction of chlorine with aluminum, from $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by the reaction with SOCl_2 , from oxide by the action of a mixture CO and Cl_2 , carbon and Cl_2 or by the reaction with phosgene when heated:



Evaluation system:

Correctly determined X, Y, Z and the formulas of substances A, B, X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 - 1 point for each substance (without calculations 0.5 point per substance)	11 points
2. Correct equations of reactions 1-13 - 0.5 point for each reaction	6.5 points
3. Correct structural formula of the ion $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ - 1.5 points	1.5 points
4. Three correct equations of synthesis reactions of anhydrous aluminum chloride - 1 point per reaction	3 points
TOTAL	22 points

Problem 4

1. Since from the problem description we know the mass fractions of 2 elements in compound D, we should begin the solution with deciphering this compound indeed. Let's assume that compound D contains only one atom of nitrogen in its molecule. Then $M(\text{D}) = 14/0.0366 = 382.51$ g/mol. Therefore, if compound D has only 1 atom X in its molecule, its $M = 382.51 \cdot 0.6677 = 255.4$ g/mol; if two, $M(\text{X}) = 255.4/2 = 127.7$ g/mol. The latter molar mass corresponds to that of tellurium, which means that compound D is well known basic tellurium nitrate $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$. The problem description also confirms that X is tellurium: the element is in the same group with sulfur, which is often found in native form and indeed contains impurities of tellurium nugget (element Y is sulfur).

Next, let's consider compound A. Since the compound is a product of copper electrolytic purification, it is logical to assume that it contains copper. The calculation of the mass fraction of tellurium in compound A confirms our assumption and we can derive the formula Cu_2Te : $M(\text{A}) = 127.7/0.5012 = 254.8 \text{ g/mol}$. When roasted with soda, this compound, along with other products, forms sodium tellurite. This is also confirmed by the reaction of compound A with a strong acid, which results in the formation of insoluble telluric acid (Tellurium(VI) hydroxide). Then, as it is easy to infer from the problem description, the solution of B is reduced electrolytically to tellurium.

The reaction of tellurium with water is quite easy to predict if one remembers the similarity of this element with sulfur: similarly to the sulphur, reaction of tellurium with water leads to its disproportion to the already known acid C and hydrogen telluride G, the formula of which is confirmed by calculating its density: $M(\text{G}) = 4.47 \cdot 29 = 129.63 \text{ g/mol}$. The reaction of tellurium with fluorine initially leads to the formation of TeF_4 which then, when heated, disproportionates to TeF_6 and Te. Hence, the compound E is tellurium hexafluoride. It is known that tellurium in high oxidation states is able to have high coordination numbers, and the reaction of E with tetramethylammonium fluoride firstly forms $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_7]$ (compound H), and then $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{TeF}_8]$ (compound I).

Aqueous solution of chloric acid oxidizes tellurium to the telluric acid, with the oxidation state of tellurium being the same as in TeF_6 , which matches to the problem description. It is logical to assume that, when heated, H_6TeO_6 lose excess water. Making calculations: $229.7 \cdot 0.1568 = 36 \text{ g/mol}$, we obtain that the lost molar mass corresponds to two molecules of water, hence J is H_2TeO_4 . After further increase in temperature, the final dehydration takes place with the formation of higher tellurium oxide - that is, compound K, - which, when continued heating, disproportionates to TeO_2 (compound L) and oxygen. Above mentioned oxide is also formed by decomposition of $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, which confirms our assumptions.

There are only two compound left to determine. Reaction of F with potassium hydroxide is a typical neutralization reaction, however, due to acid F having high basicity, it is not obvious how many alkali equivalents are involved in the reaction. To find it, we use the titration data: $C(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 5/(229.7 \cdot 0.2) = 0.1088 \text{ M}$. If only 1 equivalent of alkali is involved in the reaction, then $C(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 8.71 \cdot 0.5/20 = 0.2178 \text{ M}$, which does not match the problem description. If 2 equivalents of alkali are involved, $C(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 8.71 \cdot 0.5/20 \cdot 2 = 0.1088 \text{ M}$. Therefore, the reaction involves two equivalents of potassium hydroxide, and the final product is $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$. Substance N clearly demonstrates the property of salts of polybasic acids (such as telluric or iodine) to stabilize metals in unusually high oxidation states. Potassium persulfate can oxidize silver to the oxidation state 3, while tellurate binds to it to form a stable chelate complex. Based on coordination number of silver in high oxidation state, which is equal to 4, the substance N is $\text{KAg}(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2$. The mass fraction of the elements in this complex matches our findings: having small mass fraction of potassium in the desired compound, we can assume that there is only one potassium atom in the compound. Then, $M(\text{N}) = 39/0.0648 = 601.85 \text{ g/mol}$. Hence, $M(\text{Te}) = 601.85 \cdot 0.4238 = 255 \text{ g/mol}$, which corresponds to two tellurium atoms in the molecule. $M(\text{Ag}) = 601.85 \cdot 0.1793 = 107.9 \text{ g/mol}$, so there is one atom of silver in the molecule of compound N.

The remaining molar mass is $601.85 - 255 - 39 - 108 = 199.85$ g/mol and it perfectly corresponds to 8 N and 16 O, so the anion in the salt doesn't change in the reaction.

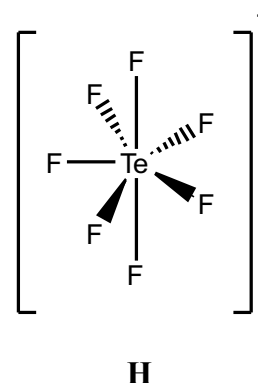
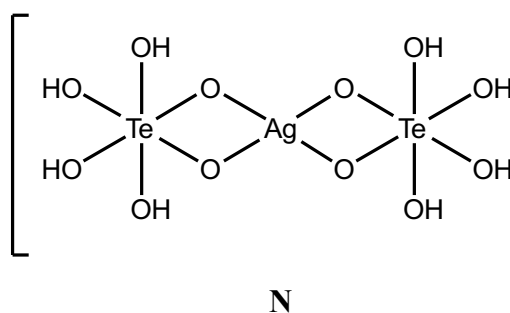
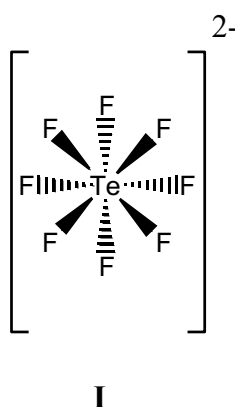
The reactions:

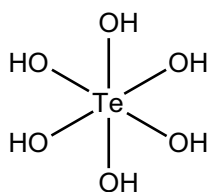
1. $\text{Cu}_2\text{Te} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$
2. $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 2\text{NaOH} + \text{O}_2$
3. $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Te} + 9\text{HNO}_3 = \text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Te} + 3\text{F}_2 = \text{TeF}_6$
6. $5\text{Te} + 6\text{HClO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_6\text{TeO}_6 + 3\text{Cl}_2$
7. $3\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{Te}$
8. $\text{TeF}_6 + [\text{Me}_4\text{N}]\text{F} = [\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_7]$
9. $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_7] + [\text{Me}_4\text{N}]\text{F} = [\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{TeF}_8]$
10. $\text{H}_6\text{TeO}_6 = \text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
11. $\text{H}_2\text{TeO}_4 = \text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
12. $2\text{TeO}_3 = 2\text{TeO}_2 + \text{O}_2$
13. $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3 = 2\text{TeO}_2 + \text{HNO}_3$
14. $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
15. $2\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + \text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{KAg}(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$

Substances:

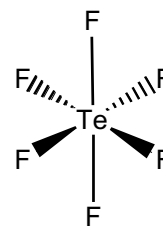
X – Te	E - TeF_6	J - H_2TeO_4	Y - S
A - Cu_2Te	F - H_6TeO_6	K - TeO_3	
B - Na_2TeO_3	G - H_2Te	L - TeO_2	
C - $\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H - $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_7]$	M - $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$	
D - $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$	I - $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{TeF}_8]$	N - $\text{KAg}(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2$	

2) Structures:





F



E

3) H_2TeO_4 is stronger than H_2TeO_3 due to the presence of an additional oxygen atom in it, which pulls the electron density from the tellurium, which in turn takes it from the oxygen of the hydroxyl groups, contributing to an increase in the ease of tearing off the proton from them.

Evaluation system:

1. Correct equation and the coefficients for the reaction – 0.5 point for each reaction	7 points
2. Correctly determined compounds - 0.5 point for each compound (without calculating, 0 points per compound)	8 points
3. Correct structural formulas – 1 point for each structure.	5 points
4. Correct answer with justification - 2 points (0 points if the answer is without justification)	2 points
TOTAL	22 points

Problem 5

1. It's known that X is the light element. For the most common isotopes of light elements, the number of protons and neutrons in the nucleus is almost the same or even the same. The isotope which we're looking for has 8 neutrons more. The mass fraction of neutrons in the desired isotope:

$$\omega(n) = \frac{x + 8}{2x + 8} = 0,5833$$

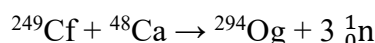
x is the number of neutrons in the common isotope.

The solution is $x = 20$. Because the number of neutrons and protons is the same, X is calcium.

The answer is ^{48}Ca .

2. By the laws of conservation of charge and mass, we find that the target is ^{249}Cf .

Nuclear reaction equation:

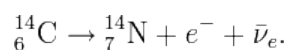


3.

Number of the element	The first latin name	Modern IUPAC name
-----------------------	----------------------	-------------------

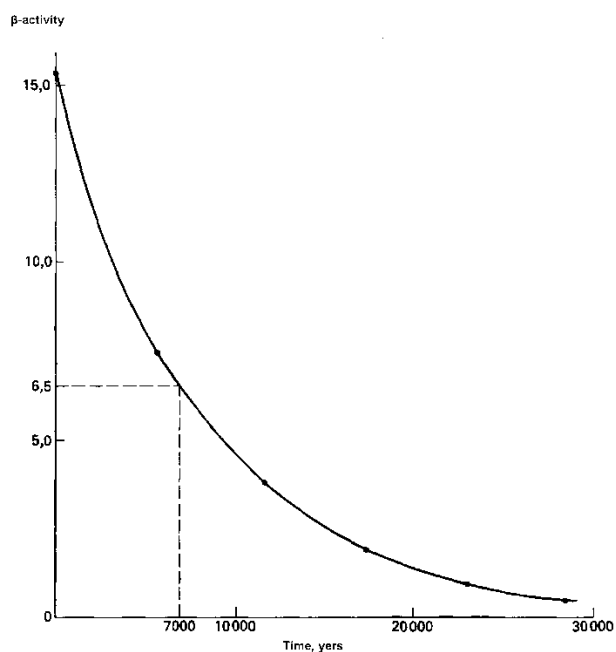
113	Ununtrium	Nihonium
114	Ununtetrium	Flerovium
115	Ununpentium	Moscovium
116	Ununhexium	Livermorium
117	Ununseptium	Tennessine
118	Ununoctium	Oganesson

4. The city is Dubna, the scientist is american nuclear physicist Glenn T. Seaborg (19.04.1912 — 25.02.1999). The element is Sg (1993 г.).



6. Data for construction of a curve of radioactive disintegration of ${}^{14}\text{C}$:

Amount of half-life periods	Time, years	Activity, life-period./min·g
0	0	15,3
1	5700	7,6
2	11400	3,8
3	17100	1,9
4	22800	1,0
5	28500	0,5

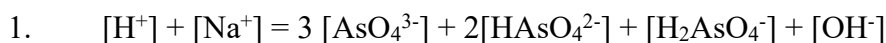


7. The age of the mammoth can be determined using the received graph - approximately 7000 years. The calculation using the nuclear decay formula gives a similar answer.

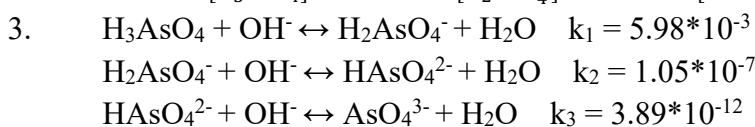
Evaluation system:

1. Determination of the isotope of the element X	3 points
2. Correct nuclear reaction of obtaining ${}_{118}^{294}\text{Og}$	1 point
3. Each correct name – 0,5 points x 6	3 points
4. Correct name of the city	1 point
Correct scientist name	1 point
5. Each reaction – 1 point.	2 points
6. Correct graph	3 points
7. Correct age of the mammoth	1 point
TOTAL	15 points

Problem 6



2. $k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}, k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}, k_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}$.



4. Since the condition says that the dissociation of multibasic acid on the second and third stages is negligibly small compared to the first stage, we can write $[\text{H}]^+$ within electrolytic dissociation constants k_1 :

$$[\text{H}^+]^2 = k_1 C_0 - k_1 [\text{H}^+]$$

Solving a quadratic equation, we can write: $[\text{H}^+] = 0.02165\text{M}$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0.02165) = 1.66$$

5. pH value in the first point of equivalence:

$$\text{pK}_1 = -\lg k_1 = -\lg 5.98 \cdot 10^{-3} = 2.22$$

$$\text{pK}_2 = -\lg k_2 = -\lg 1.05 \cdot 10^{-7} = 6.98$$

$$\text{pH}_{e1} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2} (2.22 + 6.98) = 4.6$$

Since methyl red changes its color when the pH of the titration jump changes from 4.4 (red) to 6.2 (yellow), it is suitable for measuring pH at the first point of equivalence.

The pH value at the second equivalence point:

$$\text{pK}_3 = -\lg k_3 = -\lg 3.89 \cdot 10^{-12} = 11.41$$

$$\text{pH}_{e2} = \frac{1}{2} (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) = \frac{1}{2} (6.98 + 11.41) = 9.2$$

Phenolphthalein changes its color when the pH of the titration jump changes from 8.4 (colorless) to 10.0 (raspberry), it is suitable for measuring pH at the second equivalence point.

The pH value at the third equivalence point:

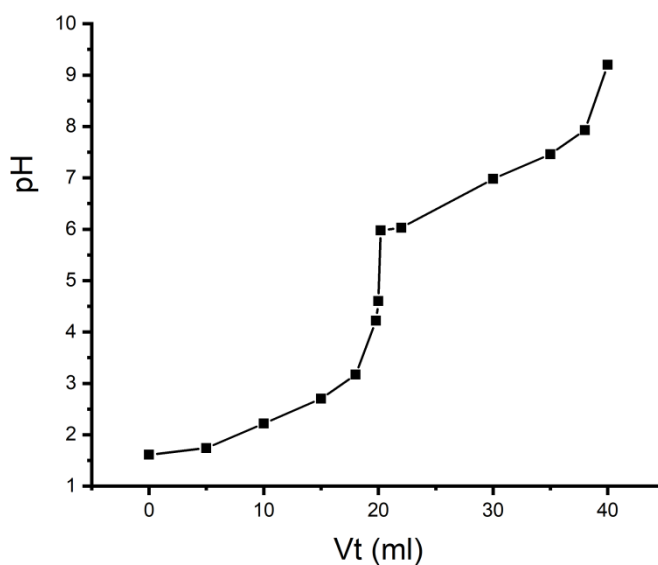
$$\text{pH}_{e3} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_3 + \frac{1}{2} \lg C_3 = 7 + \frac{1}{2} \cdot 11.41 + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 12.205,$$

that is, the third point lies outside the phenolphthalein change area and therefore H_3AsO_4 cannot be titrated as a triple-base acid with any of the above indicators.

6.

$V_T, \text{мл}$	f_T	$\frac{C_{\text{acid}}}{C_{\text{salt}}}$	pH
0	0	-	$[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{KC} = -\lg \sqrt{5.98 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1} = 1.61$
5	0.25	$\frac{0.75}{0.25} = 3$	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{salt}}} = 2.22 - \lg 3$ $= 2.22 - 0.48 = 1.74$
10	0.50	$\frac{0.5}{0.5} = 1$	$\text{pH} = 2.22 - \lg 1 = 2.22$
15	0.75	$\frac{0.25}{0.75} = 0.33$	$\text{pH} = 2.22 - \lg 0.33 = 2.70$
18	0.90	$\frac{0.10}{0.90} = 0.11$	$\text{pH} = 2.22 - \lg 0.11 = 3.17$
19.8	0.99	$\frac{0.01}{0.99} = 0.01$	$\text{pH} = 2.22 - \lg 0.01 = 4.22$
20	1.00	-	$\text{pH}_{\text{э1}} = \frac{1}{2} (2.22 + 6.98) = 4.6$
20.2	1.01	$\frac{0.99}{0.01} = 9.9$	$\text{pH} = 6.98 - \lg 9.9 = 5.98$
22	1.10	$\frac{0.90}{0.10} = 9$	$\text{pH} = 6.98 - \lg 9 = 6.03$
30	1.50	$\frac{0.5}{0.5} = 1$	$\text{pH} = 6.98 - \lg 1 = 6.98$
35	1.75	$\frac{0.25}{0.75} = 0.33$	$\text{pH} = 6.98 - \lg 0.33 = 7.46$
38	1.90	$\frac{0.10}{0.90} = 0.11$	$\text{pH} = 6.98 - \lg 0.11 = 7.93$
40	2.00	-	$\text{pH}_{\text{э2}} = \frac{1}{2} (6.98 + 11.41) = 9.2$

Accordingly, there should be three equivalence points on the titration curve. But the third jump on the chart will not be visible, because you can neglect it.



7. In the first point of equivalence NaH_2AsO_4 is formed, in the second point - Na_2HAsO_4 .

Evaluation system:

1. Electron neutrality equation is correct	2 points
2. Electrolytic dissociation constants k_1 , k_2 , k_3 are correctly expressed	1,5 points
3. Neutralization equations for each step are correct	1,5 points
4. pH value before titration is calculated correctly	1 point
5. The pH values in all three points of equivalence are correct	3 points
6. The pH values are calculated correctly, the table is filled in and the graph is analyzed	3 points
The graphical view of the pH titration curve from V_{NaOH} is correct	1 point
7. Salts formed at equivalence points are correctly given	1 point
TOTAL	14 points

SENIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1

Solution of Problem 2 Junior league (20 points)

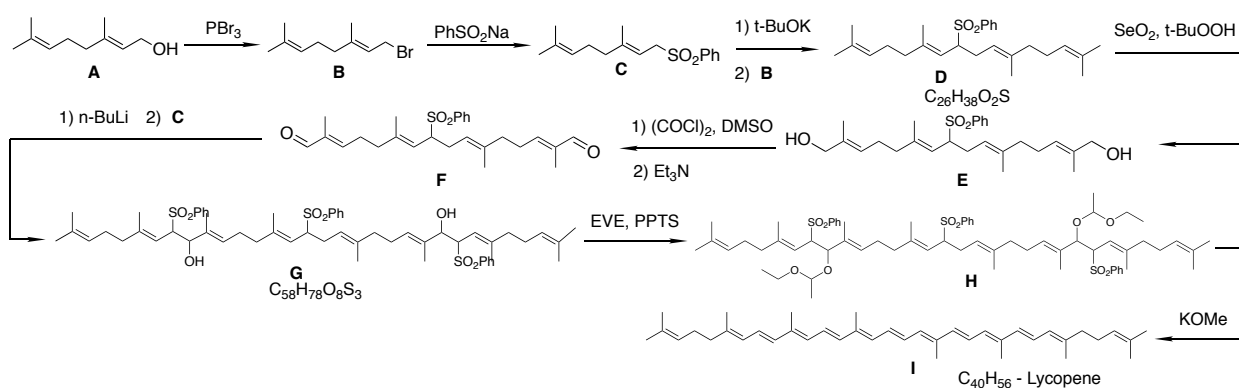
Problem 2

1. The degree of unsaturation of compound **A** is 2, which may indicate the presence of two double bonds or one triple bond. According to the ^1H NMR data, it can be verified that the compound **A** contains two double bonds ($\delta = 5.46$ and 5.09 ppm), which have substituents, as well as the values $\delta = 3.65$ (br s, 1H) and $\delta = 4.16$ (d, 2H) ppm indicates the presence of the fragment $-\text{CH}_2\text{OH}$. Thus, substance **A** is geraniol.

Substance **E**, in contrast to substance **D**, possesses two hydroxyl groups that are in the allylic terminal position due to the action of SeO_2 and $t\text{-BuOOH}$. The edge position of hydroxyl groups can be deduced from the spectral data of the substance **F**. Compound **F** is a dialdehyde, not a diketone.

According to the chemical formula of substance **I**, we determine that it contains 13 double bonds. Based on the problem task, we can conclude that substance **I** contains 11 conjugated double bonds and two non-conjugated.

The structural formulas of the substances are given below:

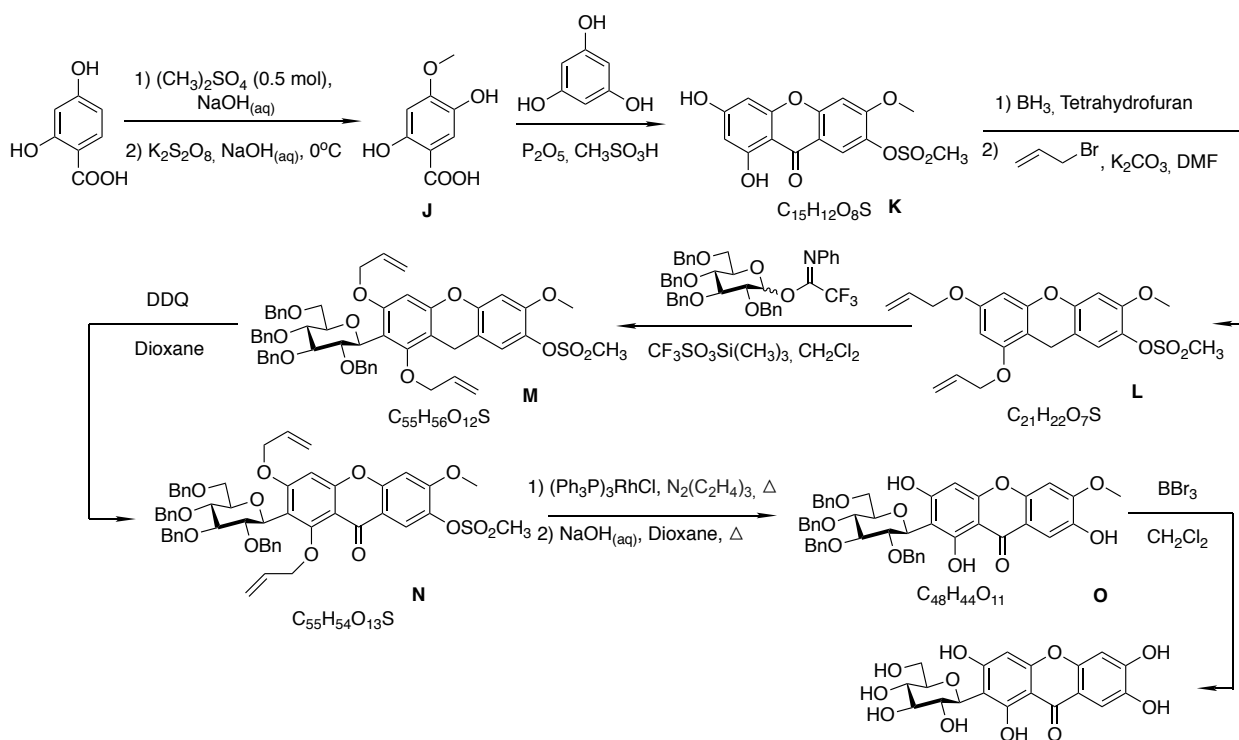


2. Based on the problem task, let's find the amount of substance **F**: $2.0 / 442 \times 10^3 = 4.52$ mmol. Then, let's find amount of substance **C**, using equivalent in reaction # 359: $4.52 \times 2.1 = 9.49$ mmol. Based on it, let's calculate the mass of substance **C**, used in the reaction: $9.49 \times 10^{-3} \times 278 = 2.64$ g.

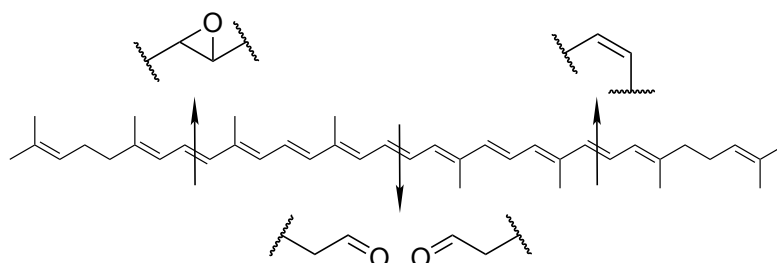
3. Probably, the reason of low product yield was not so low temperature of the reaction. Therefore, reaction was carried on the thermodynamic path, not in the kinetic path. Usually such an aldol addition reaction is carried out using a strong base at -78°C . In addition, an excess of $n\text{-BuLi}$ can also lead to a decrease in product yield, due to the possibility of the reaction proceeding primarily with aldehyde **F**, not with the nucleophile.

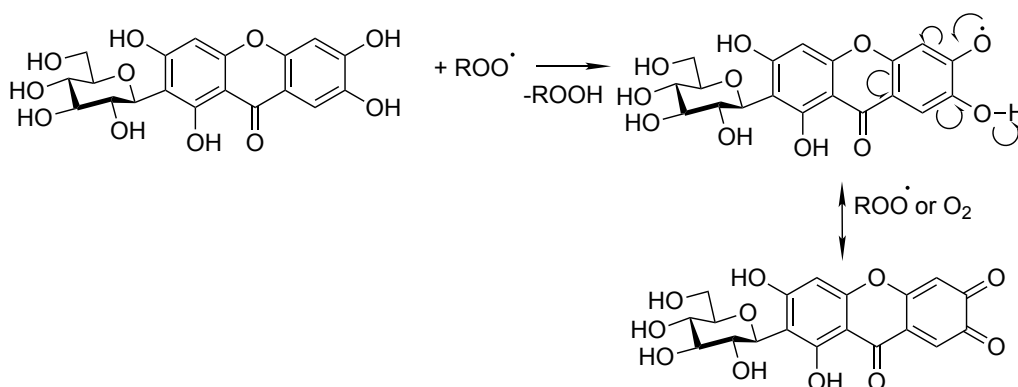
4. Substance **I** - lycopene. The red color of lycopene is due to numerous conjugated double bonds. Each double bond reduces the energy needed to transfer electrons to higher energy states, allowing the molecule to absorb most of the visible spectrum, so the lycopene crystals are red.

5. Substance **J** is obtained by selective methylation and then Elbs oxidation, which usually leads to para-diphenol. The signal in the ^{13}C NMR spectrum of the substance **K** at $\delta = 178.4$ ppm indicates the presence of a carbonyl group that is in conjugation with adjacent benzene rings.



6. Both substances in the fruits of plants perform the function of antioxidants. The presence of 11 conjugated double bonds causes a high antioxidant activity of lycopene, protecting the plant from direct sunlight. In the case of mangiferin, the main role is played by the hydroxyl groups of the benzene ring, which makes it a strong antioxidant. Mechanisms of action can be depicted as follows:



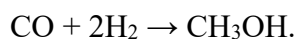


Evaluation system:

1. For formulas of compounds A-I (stereochemistry is not taken into account)	1 point x 9 = 9 points
2. The correct calculation of the mass of substance C in reaction # 359	1 point
3. Right explanation for low yield of compound G in reaction # 359	1 point
4. The correct explanation for the red color of substance I	1 point
5. For formulas of compounds J-O (stereochemistry is not taken into account)	1 point x 6 = 6 points
6. Correct indication of the function of substance I and mangiferin	1 point
Proper explanation of the mechanisms for substance I and mangiferin	1 point
TOTAL	20 points

Problem 3

1. Industrial methanol is produced from synthesis gas - a mixture of carbon monoxide and hydrogen:



So, Y – CO, X – H₂.

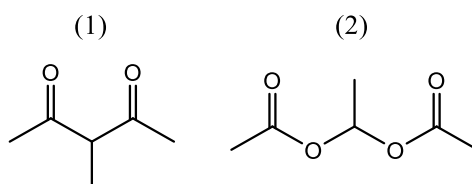
When ammonia reacts with methanol, three compounds are formed - three substituted methylamines. The heat of combustion increases in the series methylamine - dimethylamine - trimethylamine, then **A**₁ – CH₃NH₂, **A**₂ – (CH₃)₂NH, **A**₃ – (CH₃)₃N.

C₂ is a common solvent formed by the reaction of **C**₁ with dimethylamine. The only common solvent containing the –N (CH₃)₂ fragment is dimethylformamide. It can be formed from formic acid esters. Then **C**₁ – HCOOCH₃, **C**₂ – HCON(CH₃)₂.

B₁ is formed by the reaction of methanol with CO, reacts with methanol in an acidic medium when heated. This means that **B**₁ – CH₃COOH, **B**₂ – CH₃COOCH₃. **B**₂ when reacting with CO gives **B**₃, which, upon hydrolysis, gives only acetic acid. Obviously, **B**₃ – (CH₃CO)₂O, acetic anhydride.

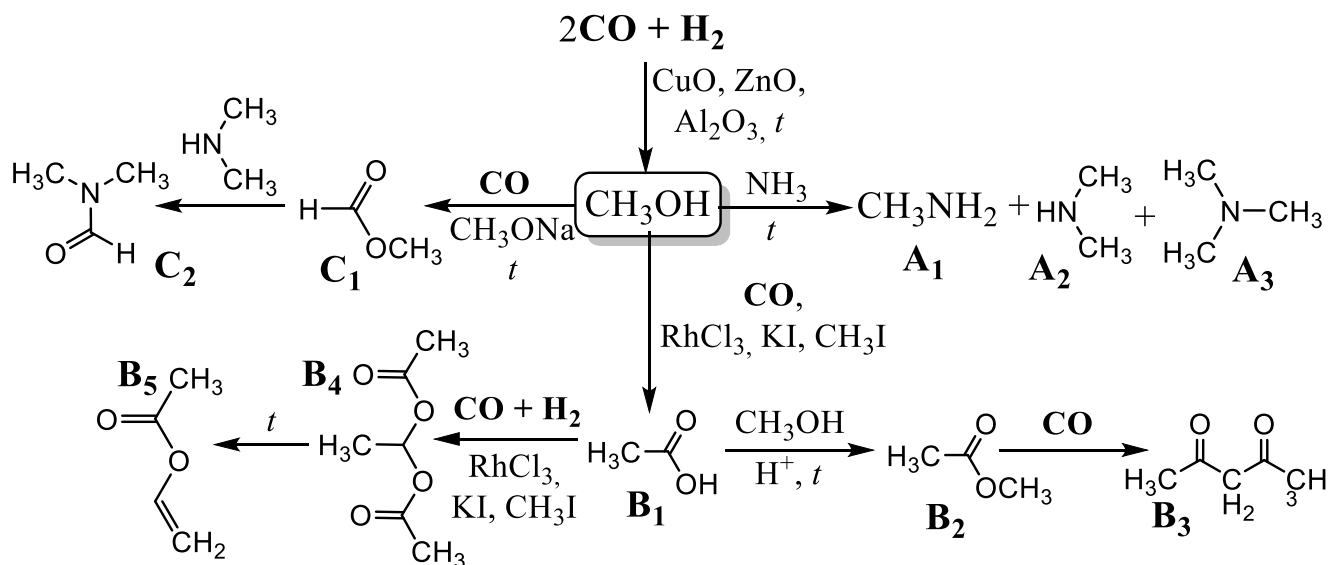
Let's use the ¹H-NMR spectroscopy to determine the structure of **B**₄. The singlet with 6H intensity can correspond to the two methyl groups of acetyl groups (since **B**₄ is obtained from

acetic acid). A doublet with 3H intensity corresponds to the ethylidene fragment ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$). As a result, we obtain two variants of the **B**₄ formula:



B₅ - monomer to obtain adhesives. Obviously, it is about vinyl acetate. It can be formed by elimination of acetic acid from compound (2), but it is not possible to form vinyl acetate from (1) when heated. This means **B**₄ is $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$, **B**₅ is $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$.

As a result, we have the following scheme of transformations.



2. For the constancy of temperature, it is necessary that the total heat of the process be equal to zero. Let x first reactions occur in the reactor and y reactions of the second.

$$Q = -(x \cdot \Delta_r H_1 + y \cdot \Delta_r H_2) = 0$$

$$x = \frac{-\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} y = \frac{313.4}{85.1} y = 3.68y$$

$$n(\text{O}_2) = y$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 2y + x = 5.68y$$

Molar fractions of methanol and oxygen:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{y}{y + 5.68y} = 0.150 = 15.0\%$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - x(\text{O}_2) = 0.850 = 85.0\%$$

3. Let's find the equilibrium constants of the first and second reactions to determine which of them can be considered irreversible, and which reversibility must be taken into account.

$$K_1 = e^{-\frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R}} = 4.14$$

$$K_2 = e^{-\frac{\Delta_r H_2^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_2^\circ}{R}} = 2.14 \cdot 10^{20}$$

It can be seen from equilibrium constants the second reaction can be considered as irreversible and quantitative but the first one should be considered as reversible.

4. So, let x mol CH_3OH and y mol O_2 be introduced into the reactor. Since the second reaction is quantitative, an equilibrium will be established between $(x - 2y)$ mole CH_3OH , $2y$ mole CH_2O and y mole H_2O , which, however, does not participate in the first reaction, therefore its presence in the reactor can be ignored. Suppose that during the first reaction, the amount of methanol decreased by z mole.

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = x - 2y - z$$

$$n(\text{CH}_2\text{O}) = 2y + z$$

$$n(\text{H}_2) = z$$

$$n_{\text{общ}} = x - 2y - z + 2y + z + z = x + z$$

Let's express equilibrium constant through the mole fractions of the components:

$$K_1 = \frac{p(\text{CH}_2\text{O})p(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2) \cdot p^2}{x(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p} = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_3\text{OH})} \cdot p,$$

Where p – total pressure in the reactor, equal to 1 atm.

$$K_1 = \frac{x(\text{CH}_2\text{O})x(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_3\text{OH})} \cdot p = \frac{n(\text{CH}_2\text{O})n(\text{H}_2)}{n(\text{CH}_3\text{OH})n_{\text{общ}}} \cdot p = \frac{(2y + z)z}{(x - 2y - z)(x + z)} \cdot 1 = 4.14 (*)$$

In addition, let's use the condition of the constancy of temperature: $Q = 0$.

$$z \cdot \Delta_r H_1 + y \cdot \Delta_r H_2 = 0$$

$$z = \frac{-\Delta_r H_2}{\Delta_r H_1} y = 3.68y$$

Substitute the resulting expression in (*).

$$\frac{(2y + 3.68y) \cdot 3.68y}{(x - 2y - 3.68y)(x + 3.68y)} = 4.14$$

$$\frac{20.9024y^2}{(x - 5.68y)(x + 3.68y)} = 4.14$$

This equation is converted to quadratic with respect to x :

$$4.14x^2 - 8.28xy - 107.438y^2 = 0$$

The only positive root of this equation is $x = 6.191y$.

Mole fractions of methanol and oxygen:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{y}{x + y} = 0.139 = 13.9\%$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - x(\text{O}_2) = 0.861 = 86.1\%$$

As we see, taking into account the reversibility of the first reaction makes only minor adjustments to the estimate calculation from p.2.

5. Formaldehyde yield is

$$\eta = \frac{2y + z}{x} = \frac{2y + 3.68y}{6.191y} = 91.7\%$$

Evaluation system:

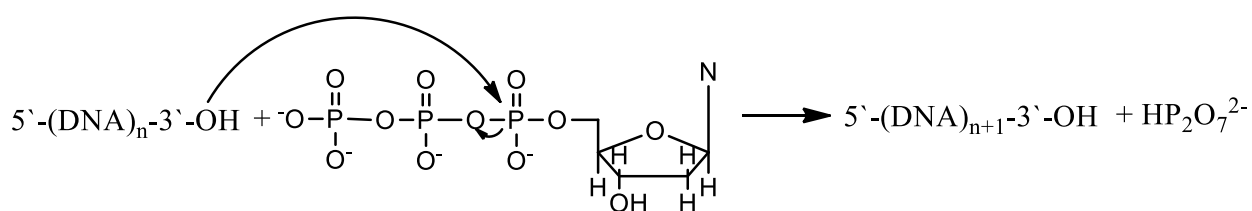
1. 12 substances. 1 point per each substance.	12 points
2. Mole fractions of methanol and oxygen (1 point for each fraction)	2 points
3. Equilibrium constants of two reactions (1 point for each constant)	2 points
4. Equation connecting x with y	2 points
Mole fractions of methanol and oxygen (1 point for each fraction)	2 points
5. Calculation of the yield	2 points
TOTAL	19 points

Problem 4

Solution of Problem 6 Junior league **(14 points)**

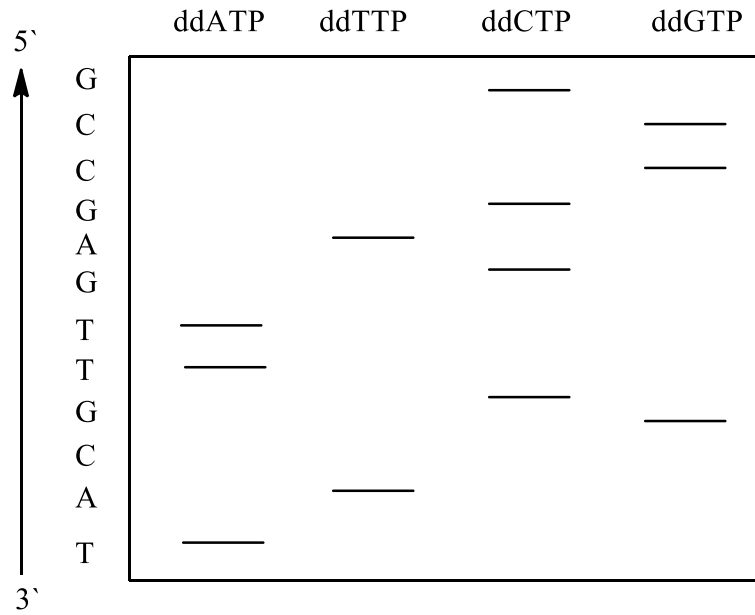
Problem 5

1. DNA polymerase catalyzes the addition reaction of the dNTP molecule to the 3'-end of the chain, and a 3'-OH nucleophilic attack occurs at the α -atom of phosphorus to form a phosphoether bond. The leaving group is pyrophosphate.



The addition of ddNTP stops the polymerization reaction due to the lack of a free 3'-OH group.

2. Since the light fragments move faster than the heavy ones, the sequencing result should be read from bottom to top as shown in the figure, without forgetting about the complementary addition of nucleotides. Thus, the unknown sequence is as follows: 3'-TACGTTGAGCCG-5' or 5'-GCCGAGTTGCAT-3'.



3. The equilibrium constant for the above process is expressed in terms of concentration:

$$K = \frac{[S_1][S_2^*]}{[D]}$$

If the fraction of D from its initial concentration is equal to f , then the fractions of S_1 and S_2^* are $1-f$. Then the equilibrium constant is expressed through the initial concentration of C_0 :

$$K = \frac{(1-f)^2 C_0}{f}$$

At the melting temperature $f = 0.5$, then

$$K = \frac{C_0}{2}$$

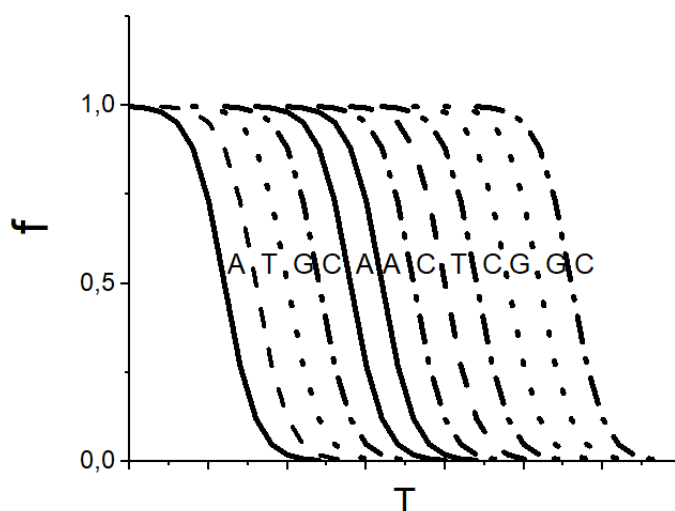
Substitution of it and T_m to the $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$ can lead to the following expression of T_m :

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{R \ln \frac{2}{C_0} + \Delta S^\circ}$$

For different lengths of S_2^* there will be different values of ΔH° , which is determined by the number of interactions in the double-stranded form of DNA, while ΔS° of this process remains almost constant. As a rule, the longer S_2^* means the stronger the interaction of the chains, i.e. the greater the value of ΔH° . Thus, the longer S_2^* leads to the greater the melting point T_m .

4. Since the length of the unknown sequence is equal to 12, 12 different denaturation curves with different melting points should be reflected in the theoretical dependence. The

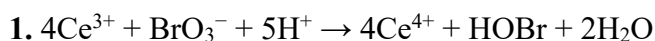
designation of the curves should correspond to the sequence of the ddNTP molecules to be attached.



Evaluation system:

1. Correct chemical reaction equation	2 points
Correct explanation of ddNTP addition	1 point
2. Correct sequence of nucleotides with correct pointing 5' and 3' ends	4 points
3. Correctly derived expression for T_m as a function of ΔH° and C_0	3 points
The right answer to the question of dependence on the length of S_2^*	1 point
4. Correct denaturation curves	4 points
TOTAL	15 points

Problem 6



2. Let's mark the rates of respective stages as r_1 , r_2 and r_3 .

Steady state approximation for BrO_2 : $2r_1 - r_2 = 0$, $\Rightarrow r_2 = 2r_1$ (1).

Steady state approximation for HBrO_2 : $r_2 - 2r_3 - r_1 = 0$, $\Rightarrow r_2 = 2r_3 + r_1 = 2r_1$.

Therefore, $r_1 = 2r_3$ (2).

a) Let's use the law of mass action to (2):

$$k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{HBrO}_2] = 2k_3[\text{HBrO}_2]^2$$

$$[\text{HBrO}_2] = \frac{k_1}{2k_3} [\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$$

Make the same with (1):

$$k_2[\text{BrO}_2][\text{Ce}^{3+}][\text{H}^+] = 2k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{HBrO}_2]$$

$$[\text{BrO}_2] = \frac{2k_1[\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]}{k_2[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{k_1^2[\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]}{k_2k_3[\text{Ce}^{3+}]}$$

b) The rate of change of the concentration of bromate ions is:

$$r = r_3 - r_1 = -r_3 = -k_3[\text{HBrO}_2]^2 = -\frac{k_1^2}{4k_3}[\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]^2$$

3. The reaction order for bromate-ion, based on the equation obtained, is 2, and for cerium (III) ions - 0.

4. In accordance with reaction stoichiometry $([\text{BrO}_3^-]_0 - [\text{BrO}_3^-]) \cdot 4 = [\text{Ce}^{4+}]$. Therefore:

$$[\text{BrO}_3^-] = [\text{BrO}_3^-]_0 - 0.25[\text{Ce}^{4+}] = 0.0036 \text{ M.}$$

5. The reaction rate is represented as $r = -k_{eff}[\text{BrO}_3^-]^2$, where $k_{eff} = \frac{k_1^2}{4k_3}[\text{H}^+]^2$, because H^+ concentration is changed insignificantly and in accordance with the problem condition could be assumed as constant. Then the concentration of bromate ions as a function of time is described by a second order dependence:

$$\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} = k_{eff}t$$

$$k_{eff} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} \right) = 0.156 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} = \frac{k_1^2}{4k_3}[\text{H}^+]^2$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{4k_3k_{eff}}}{[\text{H}^+]} = 2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Evaluation system:

1. Reaction equation	2 points
2. a) Expression for stationary concentrations of BrO_2 and HBrO_2 (3 points for each)	6 points
b) Expression for the rate of BrO_3^- concentration change	3 points
3. The reaction order for bromate and cerium (III) ions (1 point for each)	2 points
4. Bromate ions concentration	2 points
5. Value of the effective rate constant	3 points
Value of k_1	1 point
TOTAL	19 points

