

**Состав методической комиссии международной олимпиады «Туймаада-2022»
(ХИМИЯ)**

1. Соколова Марина Дмитриевна, директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», д.т.н. – председатель;
2. Спиридонов Александр Михайлович, в.н.с. – рук. лаб. Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, к.х.н. – член;
3. Голиков Алексей Николаевич, аспирант университета Myongji (Респ. Корея) – член;
4. Сивцев Семен Исаевич, аспирант Института проблем нефти и газа СО РАН – член;
5. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова - член;
6. Оконешников Артур Алексеевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
7. Емельянов Георгий Петрович, аспирант Корейского научно-исследовательского института биологических наук и биотехнологии (Респ. Корея) – член;
8. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
9. Решетников Виктор Петрович, студент факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
10. Степанова Татьяна Сергеевна, студент химического факультета СПбГУ – член.

Состав жюри международной олимпиады «Туймаада-2022» (ХИМИЯ)

1. Спиридонов Александр Михайлович, в.н.с. – рук. лаб. «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, к.х.н. – председатель;
2. Соколова Марина Дмитриевна, директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, д.т.н. – заместитель председателя;
3. Данилова Сахаяна Николаевна, м.н.с. лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – секретарь;
4. Охлопкова Айталиа Алексеевна, 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. – член;
5. Стручкова Татьяна Семеновна, доцент химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, к.т.н. – член;
6. Никифоров Леонид Александрович, с.н.с. лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, к.т.н. – член;
7. Верейкина Виктория Васильевна, м.н.с. лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН, к.х.н. – член;
8. Маркова Марфа Алексеевна, м.н.с. лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН – член;
9. Емельянов Георгий Петрович, аспирант Корейского научно-исследовательского института биологических наук и биотехнологии (Респ. Корея) – член;

10. Оконешников Артур Алексеевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
11. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова - член;
12. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член.

Вспомогательный персонал:

1. Сидорова Розалия Николаевна, заведующий лабораторией органической химии химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – старший лаборант;
2. Филиппова Алена Павловна, лаборант 1 категории химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – лаборант.

Авторы заданий: *Верейкина В.В., Голиков А.Н., Емельянов Г.П., Оконешников А.А., Павлов С.Н., Решетников В.П., Старостин А.Д., Степанова Т.С.*

Methodological commission structure of the International Olympiad «Tuymaada-2022» in Chemistry

1. Sokolova Marina Dmitriyevna, Doctor of Engineering, the Director of Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – chairman;
2. Spiridonov Alexander Mikhaylovich, Ph.D. in Chemistry Sciences, leading researcher – the Head of the Laboratory “Polymer composites for the North”, North-Eastern Federal University;
3. Golikov Aleksei Nikolaevich, PhD student of the Chemistry Department, Myongji University (South Korea);
4. Sivtsev Semyon Isaevich, PhD student of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS;
5. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University;
6. Okoneshnikov Artur Alekseevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University;
7. Emelyanov Georgiy Petrovich, PhD student of the Korea Research Institute of Biological Sciences and Biotechnology (South Korea);
8. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University;
9. Reshetnikov Victor Petrovich, a student of the Faculty of Materials Science, Moscow State University.
10. Stepanova Tatyana Sergeevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University;

Jury structure of the International Olympiad «Tuymaada-2022» in Chemistry

1. Spiridonov Alexander Mikhaylovich, Ph.D. in Chemistry Sciences, leading researcher – the Head of the Laboratory “Polymer composites for the North”, North-Eastern Federal University – chairman;
2. Sokolova Marina Dmitriyevna, Doctor of Engineering, the director of Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – vice-chairman;
3. Danilova Sakhayana Nikolaevna, a junior researcher of the Laboratory "Polymer Composites for the North", North-Eastern Federal University. M.K. Ammosova – secretary;
4. Okhlopko Aitalina 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) – member;
5. Struchkova Tatyana Semenovna, PhD in Technical Sciences, the associate professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University – member;
6. Nikiforov Leonid Aleksandrovich, PhD in Technical Sciences, a senior researcher of the Laboratory "Polymer composites for the North", North-Eastern Federal University – member;
7. Vereykina Victoria Vasilievna, PhD in Chemistry Sciences, a junior researcher of the Laboratory of Technogenic Gas Hydrates, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
8. Markova Marfa Alekseevna, a junior researcher of the Laboratory of Materials Science, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
9. Emelyanov Georgiy Petrovich, PhD student of the Korea Research Institute of Biological Sciences and Biotechnology (South Korea) – member;
10. Okoneshnikov Artur Alekseevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
11. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
12. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University – member;

Support Staff of the International Olympiad «Tuymaada-2022» 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;

Authors of problems: Vereykina V.V., Golikov A.N., Emelyanov G.P., Okoneshnikov A.A, Pavlov S.N., Reshetnikov V.P., Starostin A.D., Stepanova T.S.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [288]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967		
89-103 Ac-Lr Actinoids	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]		

Key:

113	atomic number
Nh	Symbol
Nihonium	name
[278]	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ВОДЕ

анион \ катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 M) H – нерастворимо (< 10⁻⁴ M) – не существует или разлагается водой

МЛАДШАЯ ЛИГА

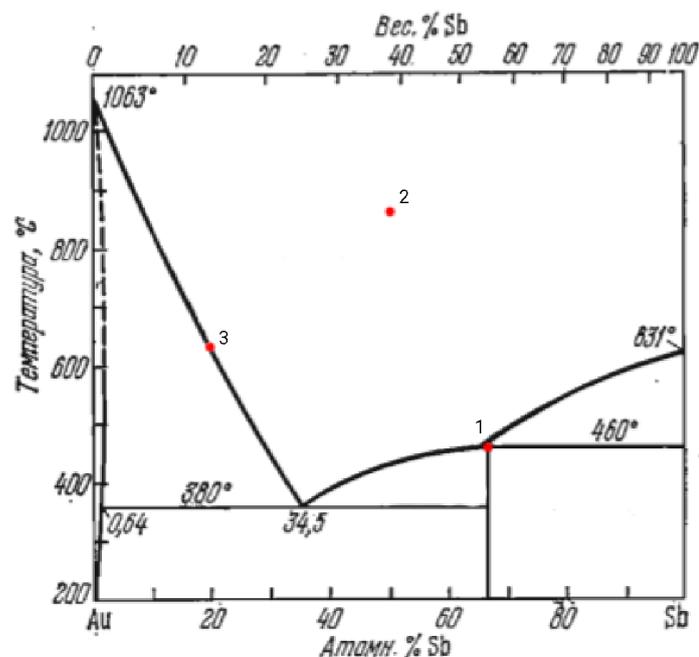
Задание 1

Полезные ископаемые Якутии



Якутия – богатый природными ресурсами регион России. Одним из наиболее важных видов минерального сырья в Якутии является сурьма, количество запасов которой составляет 82% от запасов России. Основные запасы сурьмы сосредоточены в Адыча-Тарынской рудной зоне в Северо-Восточной части Республики. Помимо этого, сурьма является попутным компонентом некоторых месторождений золота. Ауристобит – минерал группы пирита, который встречается в золотоносных кварцевых жилах, является природным интерметаллидом.

На рисунке представлена фазовая диаграмма Золото-Сурьма*.



Фазовая диаграмма температура-состав – это диаграмма, линии которой показывают составы фаз, находящихся в равновесии при различных температурах. Одна из линий, которая показывает смеси с самой низкой температурой плавления, называется эвтектикой. Ниже линии эвтектики система существует только в твердом состоянии. Основное уравнение, позволяющее рассчитать число степеней свободы – правило фаз Гиббса:

$$f = K - \Phi + 2$$

где K – число компонентов, Φ – число фаз, f – число степеней свободы – наименьшее число независимых переменных системы (температура, давление, концентрации), которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы.

Линия на фазовой диаграмме, характеризующая полное плавление твердых фаз, называется линией ликвидуса, выше которой находится только жидкость.

Из аурустибита можно извлечь золото путем разложения. Золото также добывается из крупных кусков пустых пород отделением самородного золота с последующим цианированием или амальгированием. Методом цианирования измельченную породу растворяют в щелочном растворе цианида натрия с пропусканием воздуха (*реакция 1*), золото выделяют из этого раствора цинковой пылью (*реакция 2*).

Уравнение реакции цианирования:



Вопросы:

1. Пользуясь фазовой диаграммой, определите химическую формулу соединения 1 – аурустибита.
2. Каков состав эвтектической смеси и при какой температуре он плавится?
3. В каких фазовых состояниях может находиться соединение 1? Объясните.
4. Пользуясь правилом фаз, определите количество степеней свобод в точке 2.
5. Определите состав смеси в точке 3 на линии ликвидуса.
6. Укажите температуры плавления Au и Sb.
7. Какова будет энергия Гиббса образования аурустибита при стандартных условиях? Для расчета используйте значение энтальпии и энтропии, данные в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры образования аурустибита.

$S^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$H^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$
138,8	-12,97

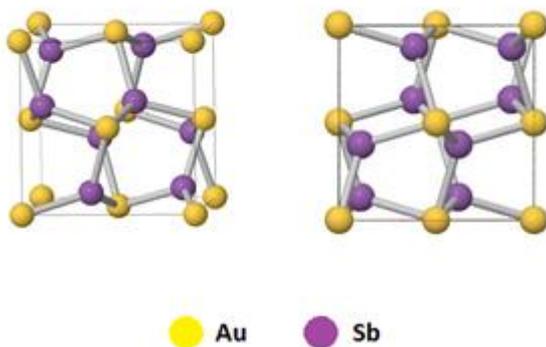
8. Рассчитайте константу равновесия при стандартных условиях.
9. Рассчитайте тепловой эффект реакции (1), исходя из данных таблицы 2:

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования участников реакции (1).

Вещество	NaCN	H ₂ O	Na[Au(CN) ₂]	NaOH
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	-91,0	-285,84	0,5	-425,61

10. Напишите уравнение реакции (2).
11. Какое количество теплоты выделится в ходе реакции 1, если исходная масса NaCN – 12,25 г, исходные объемы O₂, H₂O (при н.у.) равны 16,8 и 7,84 л, соответственно, а масса Au равна 108,35 г.
12. Кристаллическая структура аурустибита представляет собой кубическую решетку с параметрами решетки $a = 6,646 \text{ \AA}$. Коэффициент плотности упаковки k является

критерием плотности упаковки, определяется как отношение суммарного объема всех шаров в элементарной ячейке к объему ячейки.



$$k = \frac{\frac{4}{3}\pi(N_{Au}R_{Au}^3 + N_{Sb}R_{Sb}^3)}{V_{яч}}$$

где N – количество атомов на элементарную ячейку, R_{Au} и R_{Sb} – радиусы атомов золота и сурьмы соответственно, $V_{яч}$ – объем ячейки.

Рассчитайте коэффициент молекулярной упаковки, пользуясь значениями: радиус атома золота равен 1,44 Å, а радиус атома сурьмы 1,59 Å.

*Источник: Строение и свойства двойных металлических систем: в 3 т.: Т.3 / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М., 1976. – 816 с.: ил.

Задание 2

ANTIMONK

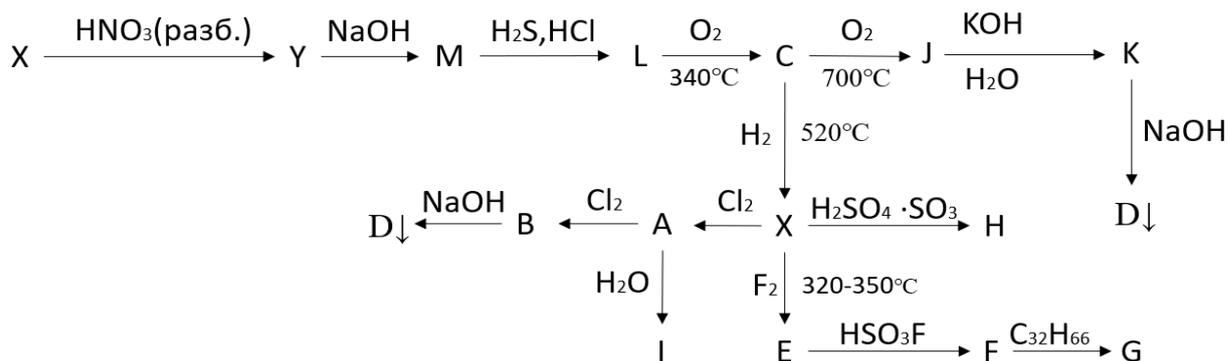


Происхождение названия этого элемента по сей день покрыто загадками, существуют множество версий – серьёзных и шуточных.

Так, есть легенда, что некий игумен случайно скормил свиньям порошок этого элемента – и те начали набирать вес. Тогда игумен подумал, что открыл чудодейственное питательное средство, стоящее в одном ряду с эликсиром жизни и философским камнем. Но внезапный успех побудил его к дальнейшим экспериментам над пищей местных монахов, которые закончились весьма плачевно.

Однако этот элемент нашёл широкое применение во многих областях жизни человека: в производстве аккумуляторов, спичек, диодов, инфракрасных детекторов и датчиков Холла.

Якутия примечательна тем, что именно тут добывается весь элемент **X** России, ведь по насыщенности высококонцентрированных руд Адыча-Тарынская рудная зона не имеет аналогов в мире.



Определите все вещества и напишите все протекающие реакции, если известно:

Вещество	C	H	I	E	F
$\omega(\mathbf{X}), \%$	83,53	45,80	70,29	56,17	38,43

L – сульфидный минерал элемента **X**, причем в реакции **L**→**C** степень окисления элемента **X** не меняется;

Y – гидратированный оксид с элементом **X** в степени окисления +3;

F – кислота, превышающая силу серной кислоты в 10^{12} раз;

G – катион, который не содержит элемента **X**. Также в результате реакции выделяется газ.

Задание 3

Соединения благородных газов



С момента открытия благородных газов ученые всего мира не раз предпринимали попытки получить их соединения, но до середины XX века все попытки были безрезультатны. В 1962 г. Нил Бартлетт из университета Британской Колумбии провел реакцию с участием благородного газа. Несколько недель спустя группа Р. Хоппе из Мюнстерского университета также сообщила об успехе в данной области. После чего в течение года был открыт и охарактеризован ряд соединений ксенона.

Соединения ксенона (**A**, **B**, **C**) получают непосредственным взаимодействием элементов в никелевом сосуде, который пассивируется при взаимодействии с **D** за счет образования защитной пленки.

Состав продуктов данного синтеза зависит от содержания **D** и общего давления:

1. $\text{Xe}(\text{г.}) + \text{D} \rightarrow \text{A}(\text{г.})$ (Xe в избытке, 1 атм, 400 °C) (реакция 1)
2. $\text{Xe}(\text{г.}) + 2\text{D} \rightarrow \text{B}(\text{г.})$ (6 атм, 600 °C, Xe : D = 1 : 5) (реакция 2)
3. $\text{Xe}(\text{г.}) + 3\text{D} \rightarrow \text{C}(\text{г.})$ (60 атм, 300 °C, Xe : D = 1 : 20) (реакция 3)

На основе данных реакции возможно получение других более сложных соединений ксенона. К примеру, синтез перксената калия включает в себя взаимодействие Xe с **D** при большом избытке **D**. Полученное соединение подвергается гидролизу с образованием **E** (реакция 4), которое в щелочном растворе диспропорционирует с образованием перксенат-иона (реакция 5).

Вопросы:

1. Назовите вещества А-Е.
2. Напишите уравнения реакций 1-5.
3. Известно, что вещество Е взрывается на воздухе при массе кристаллов более 20 мг. Рассчитайте максимальный безопасный объем ксенона для синтеза перксената калия.
4. Предложите структурную формулу и пространственное строение перксенат-иона.
5. В 1993 г. в России разработан способ применения ксенона в медицине. Для чего используется ксенон в медицине?
6. Соединения ксенона используются при транспортировке фтора, а также эти соединения могут быть использованы в ракетном топливе. Назовите свойства, благодаря которым они могут быть использованы в указанных областях. Какие это соединения?

Задание 4

На страже природы



Республика Саха (Якутия) входит в тройку лидеров по добыче золота в России. По итогам 2021 года в Республике Саха (Якутия) было добыто 42 тонны золота, что на 4 % больше по сравнению с показателями предыдущего года.

В Якутии добывают как рудное, так и россыпное золото. Для добычи россыпного золота используют драги – обогатительные установки, в основе которых лежит фильтрация крупиц золота от породы. Однако, для извлечения рудного золота механическая обработка является недостаточной.

Существует несколько способов извлечения золота из руд. Один из них основан на использовании средней соли **NX**, состоящей из катиона металла **N** и аниона **X**. Разбавленный раствор **NX** распыляют на большой холм измельченной руды, в результате чего происходит растворение золота с образованием вещества **Y** (массовая доля золота $\omega_{\text{Au}}=72,42\%$) (*реакция 1*). Полученный раствор золота собирается в резервуарах, фильтруется и восстанавливается с помощью цинкового порошка (*реакция 2*).

Однако анион **X** высокотоксичный, поэтому необходимо контролировать его содержание в водоемах и реках вблизи предприятий по извлечению золота данным способом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) **X** равна 0,07 мг/л.

Один из способов качественного определения **X** состоит в выпаривании концентрированного раствора, состоящего из соли **NX** и дисульфида аммония (*реакция 3*). К полученной смеси добавляют необходимое количество раствора FeCl_3 (*реакция 4*). В результате наблюдается красная окраска раствора.

После обнаружения **X** в аналитической пробе проводится количественный анализ. Один из способов определения концентрации **X** заключается в том, что проводят титрование раствора соли **NX** стандартизированным раствором AgNO_3 . Для этого предварительно в колбу Эрленмейера добавляют аликвоту раствора **NX** с неизвестной концентрацией и несколько капель индикатора 5-[*n*-(диметиламино)бензидилен]-роданина. Титрант AgNO_3 из бюретки по каплям добавляют в титруемую смесь с образованием комплексной соли **Z** (*реакция 5*). При избыточной капле AgNO_3 образуется красный осадок серебра с замещенным роданином ($\text{Ag}^+ + \text{Rd}^- \leftrightarrow \text{AgRd} \downarrow$, $K_s = 10^{-18,1}$, где Rd^- - условное обозначение замещенного роданина и K_s – произведение растворимости).

Другим способом определения концентрации **X** является использование метода спектрофотометрии. Для этого в раствор **NX** добавляют избыток бромной воды с образованием вещества **A** ($\omega_{\text{Br}}=75,43\%$) (*реакция 6*). При этом непрореагировавший бром титруют раствором хлорида гидразиния (*реакция 7*). **A** вступает в реакцию со смесью пиридина и бензидина с образованием красно-фиолетового раствора (молярный коэффициент поглощения $\epsilon=6,9 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Полученный раствор помещают в кювету спектрофотометра, определяют оптическую плотность, с помощью которой находят неизвестную концентрацию **X**.

Вопросы:

1. Определите вещества **NX**, **Y**, **Z**, **A**. Напишите уравнения обозначенных реакций.
2. В реакции 2 для полного осаждения золота добавляют избыток цинка. Предложите способ очистки золота от цинкового порошка.
3. Предложите еще одну качественную реакцию на анион **X**.
4. Определите, в какой последовательности будут выпадать осадки в пробе воды с добавлением замещенного роданина при титровании раствором AgNO_3 . Считайте, что в воде присутствуют только хлорид и сульфат анионы, причем концентрацию каждого считайте равной 250 мг/л. Концентрация роданина составляет 10^{-6} М.
5. На титрование 10,00 мл аликвоты раствора **NX** потребовалось 15,00 мл 0,0100 М раствора AgNO_3 . Найдите начальную и равновесную концентрации **X**. Концентрация роданина составляет 10^{-6} М.
6. В результате проведения спектрофотометрического анализа было получено значение оптической плотности, равное 0,69. Определите концентрацию **X**. Поглощением излучения водой и кюветой пренебречь. Превышает ли данное значение ПДК?

Дополнительная информация

1. Константа равновесия K комплексообразования вещества **Z** равна $K = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = 8,0 \cdot 10^{-22}$, где L – лиганд, M – комплексообразователь, ML_n – комплексное соединение.
2. Произведения растворимости AgCl и Ag_2SO_4 равны $1,56 \cdot 10^{-10}$ и $7,7 \cdot 10^{-5}$ соответственно.
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера: $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, где A – оптическая плотность, $l = 1$ см – ширина кюветы, C – молярная концентрация [моль/л], ε – молярный коэффициент светопоглощения [$\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$].

Задание 5

Биосенсоры на основе берлинской лазури



Глюкоза является наиболее важным для медицинской диагностики метаболитом, то есть химическим соединением, участвующим в обмене веществ. Повышение уровня глюкозы является основным признаком сахарного диабета.

В настоящее время наблюдается тенденция перехода к непрерывному мониторингу уровня глюкозы. Электрохимические биосенсоры являются наиболее перспективными и удобными устройствами, позволяющими проводить экспресс-анализ крови, т. к. они характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, малым временем отклика, дешевизной и удобством применения. Биосенсоры состоят из двух компонентов: физико-химического преобразователя (транзьюсера) и системы химического распознавания (рецептора).

Принцип действия биосенсоров на глюкозу заключается в измерении тока электроокисления пероксида водорода, выделяющегося в процессе ферментативной реакции на поверхности электрокатализатора.



Вопросы:

1. Напишите реакцию 1 получения глюконовой кислоты при окислении альдегидной группы глюкозы с использованием структурных формул соединений.

2. В молекулах пероксида водорода атомы кислорода находятся в степени окисления -1, поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя. В зависимости от реакции среды и от того, окислителем или восстановителем является пероксид водорода в данной реакции, продукты окислительно-восстановительного взаимодействия будут разными.

Напишите уравнения окислительно-восстановительных полуреакций пероксида водорода в растворах в зависимости от среды.

3. Наиболее простым методом определения содержания пероксида водорода является титрование перманганатом калия.

Напишите уравнение реакции между перманганатом калия и пероксидом водорода в присутствии серной кислоты.

4. Берлинская лазурь является наиболее перспективным материалом для конструирования сенсоров на пероксид водорода, так как обладает высокой каталитической активностью к данному анализу и обеспечивает высокую селективность в присутствии кислорода.

Берлинская лазурь $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (БЛ) представляет собой гексацианоферрат (II) железа(III), в котором атом железа (III) координирован с атомами азота, а атом железа (II) – с атомом углерода цианидной группы. Напишите уравнения реакций получения берлинской лазури.

5. Осажденная на поверхность электрода БЛ может быть охарактеризована методом циклической вольтамперометрии. Вольтамперометрическая кривая или вольтамперограмма представляет собой зависимость тока от потенциала одновременно анодного и катодного процессов.

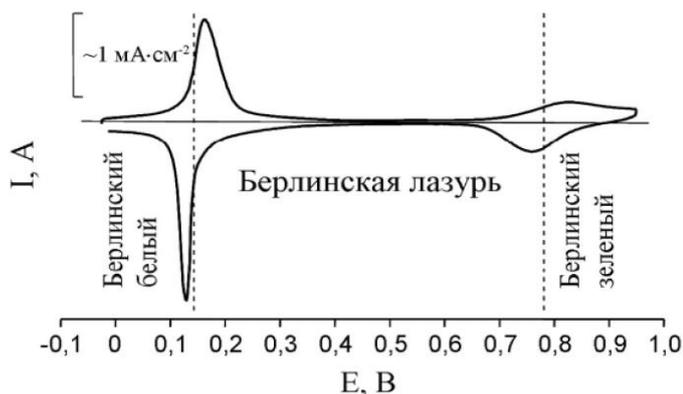


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма электрода, модифицированного берлинской лазурью

На вольтамперограмме видно наличие двух пар пиков редокс-активности электрокатализатора. Положение первой пары соответствует формальному потенциалу 0.15 В и характеризует переход БЛ в полностью восстановленную бесцветную форму, берлинский белый ($\omega(\text{K})=15,4\%$). В ходе восстановления берлинской лазури до берлинского белого на электроде процесс переноса электронов сопровождается компенсацией заряда электрода путем поглощения катионов калия из рабочего раствора (**Реакция 2**). Формальный потенциал второй пары пиков равен примерно 0.8 В и соответствует переходу БЛ в полностью окисленную форму, берлинский зеленый. Для процесса окисления берлинской лазури при потенциале 0.8 В сохраняется закономерность компенсации заряда при переносе электрона путем присоединения аниона A^- (**Реакция 3**). В интервале потенциалов 0.2-0.8 В. неорганический поликристалл существует в виде яркоокрашенной берлинской лазури.

Определите формулы соединений: берлинского белого и берлинского зеленого с указанием заряда иона-комплексобразователя.

6. Составьте уравнения реакций 2-3 в полном ионном виде.

7. При потенциале 0 мВ устойчивой формой поликристалла является берлинский белый, который эффективно отдает электроны субстрату, восстанавливая его тем самым до воды. Далее берлинская лазурь вновь восстанавливается до берлинского белого, принимая электроны от электрода. Компенсация заряда происходит за счет включения в пленку катионов калия.

Предложите уравнения, описывающие электрокатализ.

СТАРШАЯ ЛИГА

Задание 1

Металлы жизни



Роль металлов в современном мире огромна: это безопасность государства (оружие, военные машины, корабли); развитие промышленности (добыча металлов, машиностроение, самолетостроение и т.д.); торговля (продажа изделий металлопроката, ювелирных украшений, оружия и т.д.); строительство (использование металлической арматуры); повышение уровня жизни людей (прокладка трубопроводов, электролиний, путепроводов и т.д.); развитие здравоохранения (инструменты, приборы).

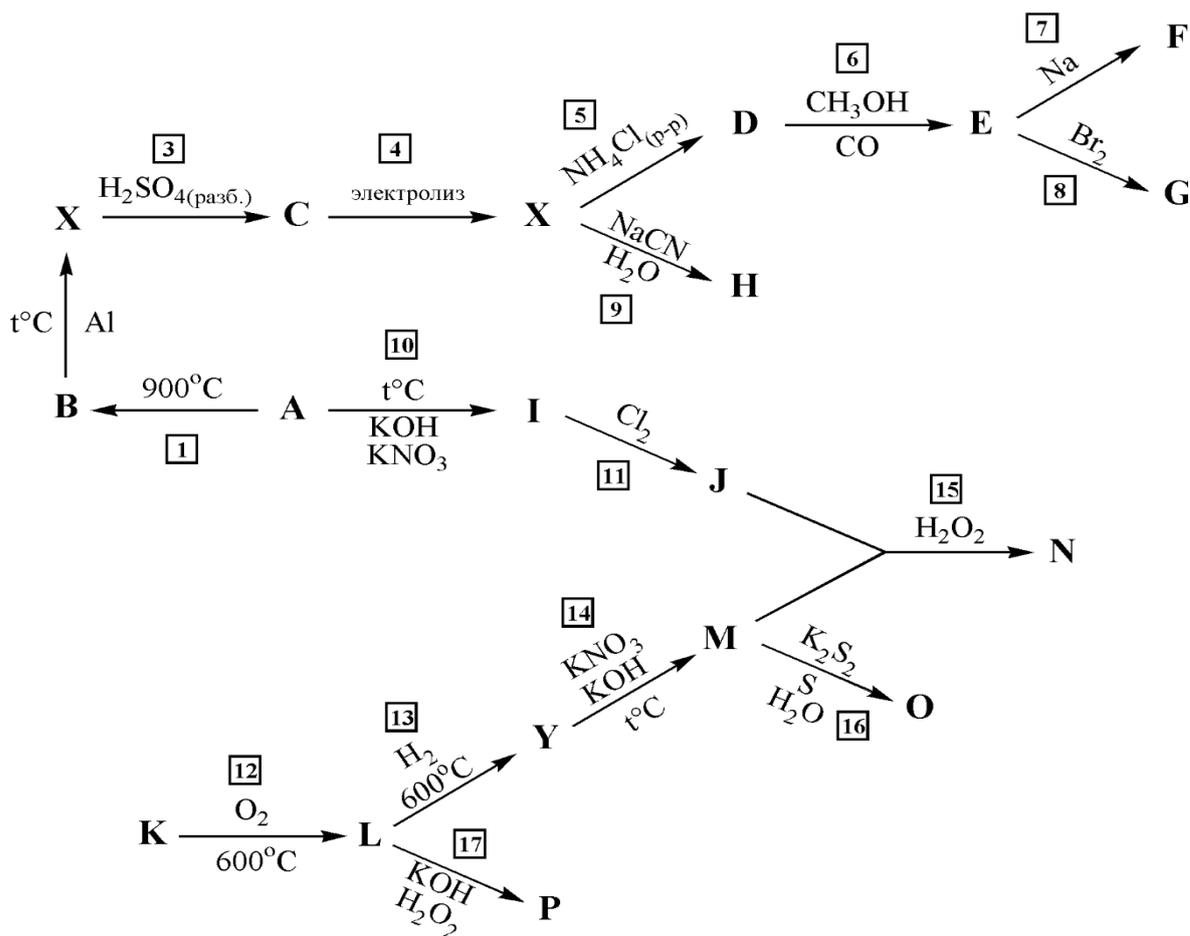
Известна и биологическая роль металлов во всех растительных и животных организмах, так как ионы металлов находятся в них в виде комплексных (координационных) соединений. Биометаллы необходимы человеческому организму для нормального функционирования и развития, без них просто не было бы жизни.

Развитием знаний о химическом составе человеческого тела и значении химических элементов для жизни и здоровья человека занимается неорганическая биохимия – область науки, возникшая на грани химии, биологии и медицины. Изучение металлов позволит найти принципиально новые подходы к лечению ранее неизлечимых болезней.

Десять металлов, необходимых для живого организма, получили название «металлы жизни». Химические элементы **X** и **Y** являются металлами, открытие которых связано с именем шведского химика Карла Вильгельма Шееле. По среднему содержанию в организме (по В.И. Вернадскому) они являются микроэлементами, постоянно входящими в состав организмов и имеющие определённое биологическое значение. В организме взрослого человека содержится около 12 мг **X** (*43 масс. % находится в костях, остальное в мягких тканях*) и около 9 мг **Y** (*из них 5 мг в костях*). Биологическая роль **X** и **Y** определяется прежде всего тем, что они входят в состав металлоферментов. Недостаток или переизбыток этих микроэлементов отрицательно влияет на здоровье человека.

Вопросы:

1. Химические элементы **X** и **Y** в длиннопериодной таблице Менделеева находятся в соседних группах и периодах. Если весь **X** (металлический), содержащийся в костях взрослого человека, растворить в разбавленном растворе азотной кислоты при 40°C и 250 кПа, то выделится 0,652 мл бесцветного газа. Найдите микроэлементы **X** и **Y**.
2. Как Вы думаете, каким образом эти металлы попадают в организм человека?
3. Расшифруйте схему превращений, напишите уравнения всех реакций и укажите неизвестные вещества **A-P**. Для чего нужны реакции 3 и 4?



Дополнительная информация:

Вещество	A	F	G	H	N
$\omega(X)$, %	63,19	25,20	19,99	16,86	3,30

Вещество	K	L	N	O	P
$\omega(Y)$, %	59,94	66,66	51,86	20,74	31,76

Вещества с X	A	Минерал, из которого в промышленности получают металл X. При прокаливании его масса уменьшается на 12,27 %
	B, C, D	Нет дополнительной информации
	E	В структуре вещества между атомами X нет других атомов
	F, G, H	X находится в данных веществах в нехарактерных для него степенях окисления
	J	Разбавленный водный раствор вещества имеет малиновую окраску
	I	Количественный состав вещества I такой же, как M, но качественный состав различный

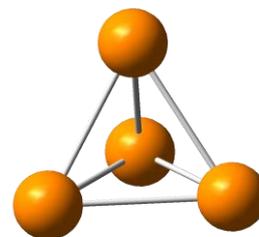
Вещества с У	М	Количественный состав вещества М такой же, как И , но качественный состав различный
	К	Минерал, из которого в промышленности получают металл У . При обжиге К выделяется газ с резким запахом
	О	Содержит 2 пятиугольных металлоцикла во внутренней сфере, два типа лигандов с одинаковым качественным составом, которые количественно относятся 1:2
	Р	Координационное число У равно 8
Вещества с Х и У	Н	Металлы Х и У количественно относятся 1:9, причем в реакции 15 металл Х принимает 3 электрона, а У не изменяет свою степень окисления, заряд внутренней сферы Н равен -6

4. При отравлении веществом **Ж** на догоспитальном этапе или сразу после доставки в стационар проводится промывание через назогастральный зонд. Для этого применяют раствор, изготовленный путем смешивания растворов перекиси водорода и уксусной кислоты. Под действием указанных средств происходит преобразование токсиканта до безвредных соединений. Напишите уравнение протекающей реакции.

5. Рассчитайте, какие объёмы 3 % раствора перекиси водорода и 3 % раствора уксусной кислоты необходимо смешать, чтобы получить раствор для промывания, если человек отравился 550 мг вещества **Ж**? Примите плотности растворов равными 1 г/см³.

Задание 2

Реакция Арбузова



145 лет назад родился известный русский химик-органик Александр Ерминингельдович Арбузов. Лауреат нобелевской премии Александр Тодд назвал его "величайшей фигурой в органической химии фосфора". Реакция Арбузова (реакция Михаэлиса-Арбузова) — это алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов и выглядит следующим образом:

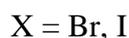
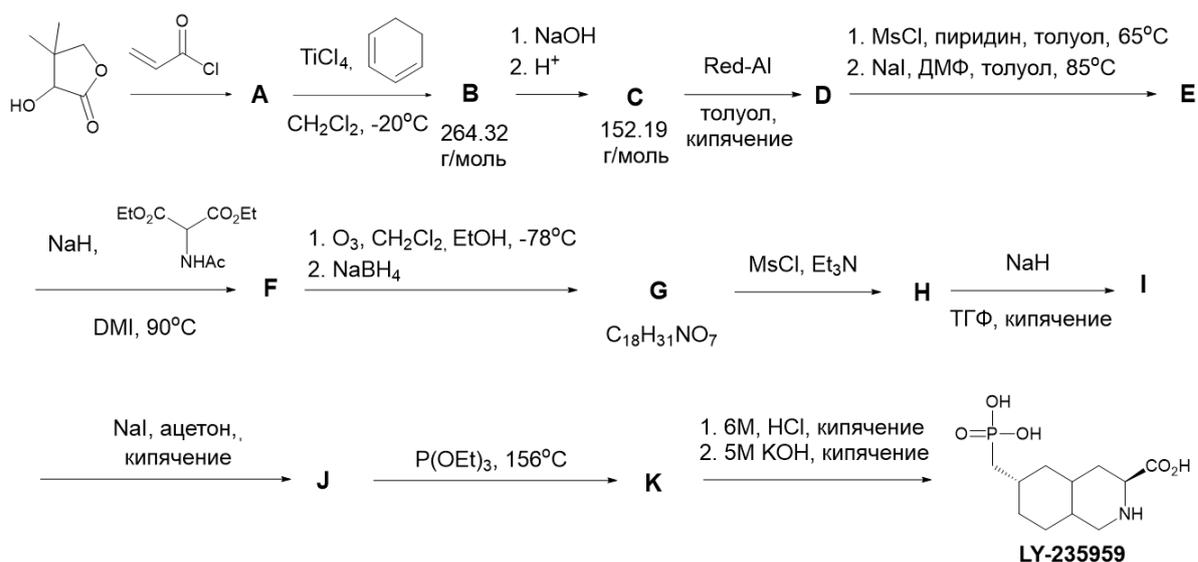
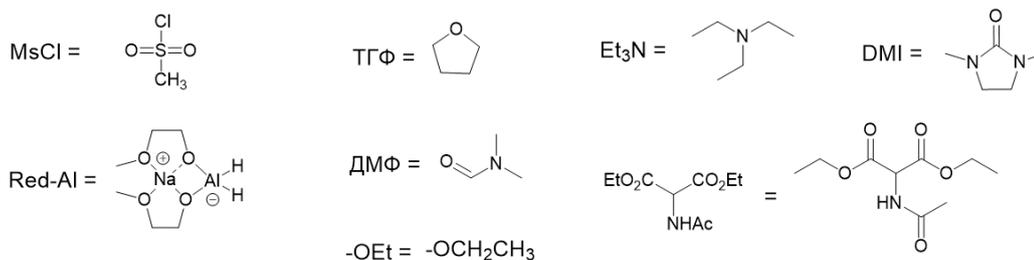


Схема 1. Реакция Арбузова

Образующиеся фосфонаты широко применяются в качестве инсектицидов в сельском хозяйстве, а также в синтезе при получении лекарственных препаратов и других физиологически активных фосфорорганических соединений. Одним из таких веществ является **LY-235959** – антагонист N-метил-D-аспартат рецептора (НМДА-рецептора), который используется для лечения болезни Альцгеймера.

Ниже приведена схема синтеза **LY-235959**:



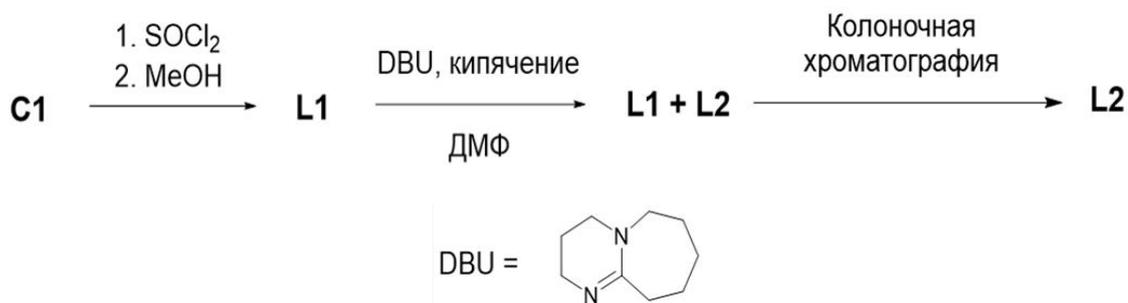


Вопросы:

1. Приведите структурные формулы веществ **A -- K** (стереохимией можно пренебречь), если соединения **B, C, D, E, F** содержат в себе мостиковую бициклическую структуру.

2. Напишите механизм реакции Арбузова согласно **Схеме 1** или превращения **J** в **K**.

Продукт **C** представляет собой смесь диастереомеров **C1** и **C2** в соотношении 97:3, соответственно. Известно, что производные вещества **C1** из-за стерических затруднений не способны вступать в реакцию полимеризации, в отличие от **C2** и его аналогов. Поэтому для получения необходимого для реакции полимеризации экзо-изомера **L2** проводят ряд следующих превращений вещества **C1**:



3. Приведите структурные формулы **C1, C2, L1, L2**. Для **L1** и **L2** определите их абсолютную конфигурацию (R или S) *только* для атома углерода при функциональной группе.

4. Напишите реакцию полимеризации для **L2**.

Задание 3

На страже природы



Республика Саха (Якутия) входит в тройку лидеров по добыче золота в России. По итогам 2021 года в Республике Саха (Якутия) было добыто 42 тонны золота, что на 4 % больше по сравнению с показателями предыдущего года.

В Якутии добывают как рудное, так и россыпное золото. Для добычи россыпного золота используют драги – обогатительные установки, в основе которых лежит фильтрация крупиц золота от породы. Однако, для извлечения рудного золота механическая обработка является недостаточной.

Существует несколько способов извлечения золота из руд. Один из них основан на использовании средней соли **NX**, состоящей из катиона металла **N** и аниона **X**. Разбавленный раствор **NX** распыляют на большой холм измельченной руды, в результате чего происходит растворение золота с образованием вещества **Y** (массовая доля золота $\omega_{Au}=72,42\%$) (*реакция 1*). Полученный раствор золота собирается в резервуарах, фильтруется и восстанавливается с помощью цинкового порошка (*реакция 2*).

Однако анион **X** высокотоксичный, поэтому необходимо контролировать его содержание в водоемах и реках вблизи предприятий по извлечению золота данным способом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) **X** равна 0,07 мг/л.

Один из способов качественного определения **X** состоит в выпаривании концентрированного раствора, состоящего из соли **NX** и дисульфида аммония (*реакция 3*). К полученной смеси добавляют необходимое количество раствора $FeCl_3$ (*реакция 4*). В результате наблюдается красная окраска раствора.

После обнаружения **X** в аналитической пробе проводится количественный анализ. Один из способов определения концентрации **X** заключается в том, что проводят титрование раствора соли **NX** стандартизированным раствором $AgNO_3$. Для этого предварительно в колбу Эрленмейера добавляют аликвоту раствора **NX** с неизвестной концентрацией и несколько капель индикатора 5-[*n*-(диметиламино)бензидилен]-роданина. Титрант $AgNO_3$ из бюретки по каплям добавляют в титруемую смесь с образованием комплексной соли **Z** (*реакция 5*). При избыточной капле $AgNO_3$ образуется красный осадок серебра с замещенным роданином ($Ag^+ + Rd^- \leftrightarrow AgRd \downarrow$, $K_s = 10^{-18,1}$, где Rd^- - условное обозначение замещенного роданина и K_s – произведение растворимости).

Другим способом определения концентрации **X** является использование метода спектрофотометрии. Для этого в раствор **NX** добавляют избыток бромной воды с образованием вещества **A** ($\omega_{Br}=75,43\%$) (*реакция 6*). При этом непрореагировавший бром титруют раствором хлорида гидразиния (*реакция 7*). **A** вступает в реакцию со смесью пиридина и бензидина с образованием красно-фиолетового раствора (молярный коэффициент поглощения $\epsilon=6,9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Полученный раствор помещают в кювету спектрофотометра, определяют оптическую плотность, с помощью которой находят неизвестную концентрацию **X**.

Вопросы:

1. Определите вещества **NX**, **Y**, **Z**, **A**. Напишите уравнения обозначенных реакций.
2. В реакции 2 для полного осаждения золота добавляют избыток цинка. Предложите способ очистки золота от цинкового порошка.
3. Предложите еще одну качественную реакцию на анион **X**.
4. Определите, в какой последовательности будут выпадать осадки в пробе воды с добавлением замещенного роданина при титровании раствором AgNO_3 . Считайте, что в воде присутствуют только хлорид и сульфат анионы, причем концентрацию каждого считайте равной 250 мг/л. Концентрация роданина составляет 10^{-6} М.
5. На титрование 10,00 мл аликвоты раствора **NX** потребовалось 15,00 мл 0,0100 М раствора AgNO_3 . Найдите начальную и равновесную концентрации **X**. Концентрация роданина составляет 10^{-6} М.
6. В результате проведения спектрофотометрического анализа было получено значение оптической плотности, равное 0,69. Определите концентрацию **X**. Поглощением излучения водой и кюветой пренебечь. Превышает ли данное значение ПДК?

Дополнительная информация

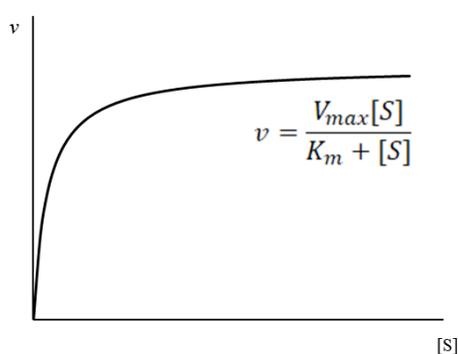
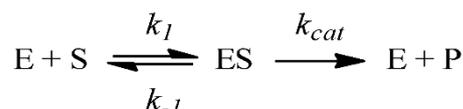
1. Константа равновесия K комплексообразования вещества **Z** равна $K = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = 8,0 \cdot 10^{-22}$, где L – лиганд, M – комплексообразователь, ML_n – комплексное соединение.
2. Произведения растворимости AgCl и Ag_2SO_4 равны $1,56 \cdot 10^{-10}$ и $7,7 \cdot 10^{-5}$ соответственно.
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера: $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, где A – оптическая плотность, $l = 1$ см – ширина кюветы, C – молярная концентрация [моль/л], ε – молярный коэффициент светопоглощения [$\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$].

Задание 4

Ферментативная кинетика



Ферменты – это белковые макромолекулы, ускоряющие химические реакции в живых системах. Кинетика ферментативных реакций описывается схемой Михаэлиса-Ментен



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт, k_i – константы скоростей соответствующих стадий, а скорость ферментативной реакции описывается выражением и кривой, представленной на рисунке. Здесь V_{max} – максимальная скорость реакции, K_m – константа Михаэлиса, [S] – концентрация субстрата.

Для получения данного выражения необходимо использовать три вспомогательных уравнения:

- (1) $v = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat} \times \boxed{}$ – скорость ферментативной реакции
- (2) $\frac{d[ES]}{dt} = \boxed{} - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0$ – условие квазистационарности
- (3) $[E]_0 = \boxed{} + [ES]$ – уравнение материального баланса для фермента

Вопросы:

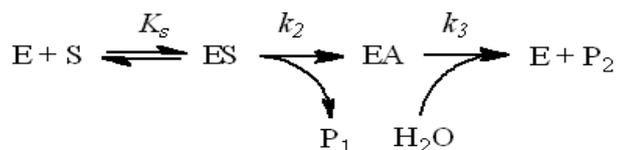
1. Определите недостающие параметры уравнений.
2. Используя вспомогательные уравнения (1) - (3), выразите V_{max} и K_m через k_1 , k_{-1} , k_{cat} и начальную концентрацию фермента $[E]_0$ (там, где необходимо). Считайте все константы скорости, начальную концентрацию фермента $[E]_0$ и субстрата [S] известными параметрами.

Физический смысл константы k_{cat} заключается в том \boxed{a} , а константа K_m показывает степень специфичности фермента к субстрату и при $[S] = K_m$ скорость реакции v равняется \boxed{b} . В свою очередь отношение k_{cat}/K_m показывает каталитическую эффективность фермента и имеет размерность \boxed{c} .

3. Выберите одно верное утверждение для (a), (b) и (c) из таблицы и приведите обоснование.

Варианты ответов для выбора	
(a)	1) насколько быстро фермент связывается с субстратом
	2) сколько каталитических циклов (оборотов) фермент совершает в единицу времени
	3) сколько молекул фермента расходуется в ходе реакции в единицу времени
(b)	1) $\frac{V_{max}}{4}$
	2) $2V_{max}$
	3) $\frac{V_{max}}{2}$
(c)	1) c^{-1}
	2) $c^{-1} \times M$
	3) $c^{-1} \times M^{-1}$

Большое количество ферментативных реакций протекает по так называемому трехстадийному механизму с промежуточным образованием ковалентного ацил-фермента EA и двух продуктов P₁ и P₂



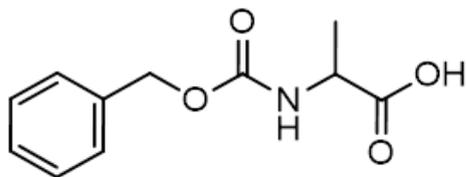
где $K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$. Для данной схемы определяемые на опыте параметры k_{cat} и K_m связаны со значениями других констант следующим образом:

$$k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$$

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3}$$

Для реакций гидролиза ряда сложных эфиров N-бензоилоксикарбонилаланина, катализируемых стрептококковой протеиназой, были найдены значения k_{cat} и K_m

Сложный эфир	k_{cat}, c^{-1}	$K_m \times 10^4, M$
<i>n</i> -нитрофениловый	120	1.32
<i>m</i> -нитрофениловый	120	1.35
<i>o</i> -нитрофениловый	35.5	6.58
фениловый	82.5	3.64



Структура ацильной части - N-бензоилоксикарбонилаланина

4. Оцените значения индивидуальных констант k_2 , k_3 , K_s ферментативного гидролиза для каждого субстрата, если K_s не зависит от структуры уходящей группы для данных субстратов и известно, что стадия деацилирования (константа k_3) является лимитирующей для *n*-нитрофенилового и *m*-нитрофенилового эфиров.

5. На основании значений k_{cat} и K_m схематически изобразите на одном графике кривые зависимости v от $[S]$ для вышеперечисленных субстратов. При построении кривых примите $[E]_0$ одинаковой для всех случаев.

Задание 5

Знакомство с хемоинформатикой



Хемоинформатика – это научное направление, возникшее на стыке химии, биологии, фармакологии, математики и информатики. Она занимается обработкой экспериментальных данных, а также развивает подходы, позволяющие заранее предсказывать химические, физические и биологические свойства новых, в том числе еще не синтезированных соединений. Хемоинформатика также является одним из самых перспективных направлений, ежегодно наблюдается рост инвестиций в эту область, уже достигший колоссальных размеров.

Представим следующую ситуацию:

1. Вы – химик, работающий в Институте высокоэнергетических соединений, и перед Вами стоит задача о нахождении азотсодержащего вещества, при окислении которого до NO_2 в кислороде при температуре 1520 К выделится больше всего энергии. Попробуйте найти его, используя данные из следующей таблицы:

Вещество	O_2	H_2O	NO_2	NO	NH_3	N_2H_4
$\Delta H_0^{298}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	0	-241,814	34,192	91,265	-45,94	95,18
c_1	29,934	35,358	60,916	35,038	62,025	108,447
c_2	$7,814 \cdot 10^{-3}$	$-3,396 \cdot 10^{-2}$	$-3,228 \cdot 10^{-2}$	$-1,294 \cdot 10^{-2}$	$-8,963 \cdot 10^{-2}$	$-1,468 \cdot 10^{-1}$
c_3	$-6,698 \cdot 10^{-2}$	1,151	2,341	$6,972 \cdot 10^{-1}$	4,124	7,761
c_4	23,933	64,313	-14,528	8,894	49,621	47,775
c_5	-9,855	-37,394	22,999	-6,554	-25,190	-27,936
c_6	2,574	13,002	-8,123	3,074	7,818	8,594

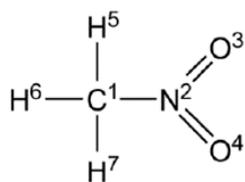
Для расчётов воспользуйтесь формулой:

$$\Delta H_T - \Delta H_0^{298} = 10 \cdot \left(c_1 x - \frac{2c_2}{x} - c_3 + c_4 x^2 + 2c_5 x^3 + 3c_6 x^4 \right) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\text{где } x = \frac{T}{10000 \text{ К}}; c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6 - \text{константы}$$

2. Объясните, как Вы упростили поиск потенциально перспективного для решения задачи вещества?

Но химик-хемоинформатик также должен уметь и хранить информацию о своих соединениях. Оказывается, что формулы соединений можно хранить не в виде тех химических формул, к которым мы все привыкли, но и в матричном виде (матрица – это прямоугольная таблица чисел, которую можно рассматривать как совокупность строк и столбцов). Например, формула нитрометана записывается как:



	1	2	3	4	5	6	7
1	0	1	0	0	1	1	1
2	1	0	2	2	0	0	0
3	0	2	0	0	0	0	0
4	0	2	0	0	0	0	0
5	1	0	0	0	0	0	0
6	1	0	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0	0

Это матрица связей, которая характеризует порядки связей между пронумерованными атомами в молекуле (так, пересечение 1 и 2 в таблице соответствует тому, что существует одинарная связь между атомами номер 1 и номер 2).

3. Попробуйте составить матрицу связей для циклопропана.
4. Предложите молекулу и приведите ее структурную формулу, если ее матрица связей:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1			1	1	1			
2	1		1	2						
3		1						1	1	1
4		2								
5	1									
6	1									
7	1									
8			1							
9			1							
10			1							

Нули в таблице можно опустить

5. Предложите способ, позволяющий убрать излишнюю информацию из матрицы связей.
6. Можно ли в матрицах связи, например, углеводородов, не учитывать водород?

МЛАДШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЯ

Задание 1

Полезные ископаемые Якутии

1. Из фазовой диаграммы можно увидеть, что содержание Sb в аурустибите составляет 66,6%, Au 33,3%. $Au:Sb = 33,3:66,6 = 1:2$, отсюда делаем вывод, что формула аурустибита $AuSb_2$.

2. Состав эвтектической смеси определяют, исходя из положения точки эвтектики. Содержание Sb составляет 34,5%, Au 65,5%. $Au:Sb = 65,5:34,5 = 1,899:1 = 19:10$, состав эвтектической смеси $Au_{19}Sb_{10}$. Температуру плавления эвтектической смеси можно определить из фазовой диаграммы. По определению эвтектика – линия, показывающая смесь с самой низкой температурой плавления. То есть ниже этой линии только твердая смесь. Следовательно, температура плавления эвтектической смеси 380 град Цельсия.

3. В твердом. Жидкое состояние не образуется ни при каких условиях, так как происходит инконгруэнтное плавление. Соединение в жидком состоянии нестабильно и распадается на два компонента.

4. 2 компонента Au и Sb, 1 фаза – жидкость, отсюда получаем, что $f = 2 - 1 + 2 = 3$.

5. Для определения состава необходимо опустить прямую до линии оси абсцисс. Содержание Sb составляет 20,0%, Au 80,0%. $Au:Sb = 80,0:20,0 = 4:1$, состав эвтектической смеси Au_4Sb .

6. Температуры плавления так же можно определить из фазовой диаграммы по пересечению линии ликвидуса с осями ординат. Температуры плавления Au и Sb равны 1063 и 631 градус соответственно.

7. Энергия Гиббса вычисляется по формуле $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$. Температура при стандартных условиях равна 298,15К. $\Delta G^o = -54353,22$ Дж/моль.

8. Константа равновесия находится из формулы $\Delta G^o = -RT \ln K_p$ методом потенцирования. Необходимо выразить $\ln K_p = -\frac{\Delta G^o}{RT}$, далее возвести экспоненту в степени равной каждой из частей уравнения: $e^{\ln K_p} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}}$. Из математической формулы $e^{\ln x} = x$ получаем: $K_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{-54353,22}{8,314 \cdot 298,15}} = 3,33 \cdot 10^9$.

9. Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции равен разности суммы стандартных энтальпий образования продуктов и суммы стандартных энтальпий образования реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{реакции}}^o = \sum n_i \Delta H_f^o (\text{продукты}) - \sum n_j \Delta H_f^o (\text{реагенты})$$

Следует также помнить, что энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна 0.

$$\Delta H_{\text{реакции}}^o = \{4 \cdot 0,5 + 4 \cdot (-425,61)\} - \{8 \cdot (-91,0) + 2 \cdot (-285,84)\} = -400,76 \text{ кДж/моль.}$$

10. $2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]_{(\text{ж.})} + \text{Zn}_{(\text{тв.})} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]_{(\text{ж.})} + 2\text{Au}_{(\text{тв.})}$
11. $\left\{ \begin{array}{l} (\text{NaCN}) = \frac{12,25}{49} = 0,25 \text{ моль;} \\ (\text{O}_2) = \frac{16,8}{22,4} = 0,75 \text{ моль;} \\ (\text{H}_2\text{O}) = \frac{7,84}{22,4} = 0,35 \text{ моль;} \\ (\text{Au}) = \frac{108,35}{197} = 0,55 \text{ моль.} \end{array} \right.$

Расчеты проводим по недостатку реагента, в недостатке NaCN.

В ходе реакции выделится:

$$Q = -400,76 * \frac{0,25}{8} = -12,52 \text{ кДж/моль.}$$

12. Для начала необходимо определить количество атомов на элементарную ячейку.

$$N_{\text{Au}} = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4, N_{\text{Sb}} = 1 * 8 = 8.$$

Ячейка кубическая, поэтому объем ячейки равен $V_{\text{яч}} = a^3 = 6,646^3 = 293,55 \text{ \AA}^3$.

Подставляем значения в формулу:

$$k = \frac{\frac{4}{3}\pi(N_{\text{Au}}R_{\text{Au}}^3 + N_{\text{Sb}}R_{\text{Sb}}^3)}{V_{\text{яч}}}, \text{ получаем } k = \frac{\frac{4}{3}\pi(4*1,44^3 + 8*1,59^3)}{293,55} = 0,629.$$

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Определена химическая формула аурустибита	1,5
2а	Определен состав эвтектической смеси	2
2б	Указана температура плавления	1,5
3а	Определены возможные фазовые состояния соединения 1	2
3б	Дано объяснение	2
4	Определено количество степеней свободы в точке 2	1,5
5	Определен состав в точке 3	1,5
6	Верно указаны температуры плавления сурьмы и золота – по 1 баллов х 2	2
7	Рассчитана стандартная энергия Гиббса	1
8	Рассчитана константа равновесия	1
9	Рассчитан тепловой эффект реакции (1)	1
10	Написано уравнение реакции (2)	1,5
11	Определено количество теплоты	1,5
12	Рассчитан коэффициент молекулярной упаковки	3,5
	ИТОГО:	23,5

$$\omega\%(X) = 38,43 = \frac{121,75 \text{ г/моль}}{(121,75 + 19,00 \cdot 6 + 32,07 + 48,00 + 1,01) \text{ г/моль}} * 100\%$$

G – катион $\text{C}_{32}\text{H}_{65}^+$. В условии даны подсказки о том, что катион не содержит **Sb**, а также обладает чрезвычайно сильными кислотными свойствами магической кислоты, которая способна протонировать углеводороды.

Sb окисляется в концентрированной HNO_3 до степени окисления +3, поэтому **Y** – $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

M – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ (Допускается $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$)

Известно, что **L** – сульфидный минерал. **L** – Sb_2S_3 .

C – Sb_2O_3 , так как при окислении сульфидного минерала степень окисления сурьмы остаётся прежней. Также формулу **C** можно вывести из массовой доли сурьмы: Вполне ожидаемо, что при обжиге сульфида образуется оксид сурьмы, о чём также свидетельствует восстановление **C** водородом с получением простого вещества **X**. Найдём из массовой доли сурьмы соотношение $\text{Sb} : \text{O} = \frac{83,56 \text{ г}}{121,75 \text{ г/моль}} : \frac{16,44 \text{ г}}{16,00 \text{ г/моль}} \approx 0,68 : 1,03 \approx 1 : 1,5 = 2 : 3$ Соответственно, формула **C** – Sb_2O_3 .

J – Sb_2O_5

K – $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

D – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Уравнения реакций:

1. $2\text{Sb} + 2\text{HNO}_3 + (n - 1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} \uparrow$
2. $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + (n - 3)\text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 \uparrow$
5. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$
6. $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
7. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow + \text{KOH}$
8. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$
9. $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 \uparrow$
10. $2\text{Sb} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SbCl}_3$
11. $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SbCl}_5$
12. $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$
13. $\text{SbCl}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow + 5\text{NaCl}$
14. $2\text{Sb} + 5\text{F}_2 \xrightarrow{320-350^\circ\text{C}} 2\text{SbF}_5$
15. $\text{SbF}_5 + \text{HSO}_3\text{F} \rightarrow \text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]$
16. $\text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}] + \text{C}_{32}\text{H}_{66} \rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{65}^+ + [\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]^- + \text{H}_2 \uparrow$

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За каждую из реакций 0,5 б	8
2	Верно определены вещества X,Y,M,L,C,J,K,A,B,E по 0,5 б. за каждое	5
3	Верно определены вещества I,H,D по 1 б. за каждое	3
4	Верно определены вещества G,F по 2 б. за каждое	4
	ИТОГО:	20

Задание 3

Соединения благородных газов

1. A = XeF₂, B= XeF₄, C= XeF₆, D= F₂, E=XeO₃.

2. 1) Xe + F₂ = XeF₂

2) Xe + 2F₂ = XeF₄

3) Xe + 3F₂ = XeF₆

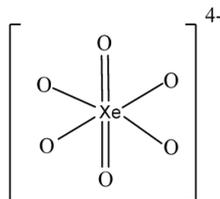
4) XeF₆ + 3H₂O = XeO₃ + 6HF

5) 2XeO₃ + 4KOH = K₄XeO₆ + Xe + O₂ + 2H₂O

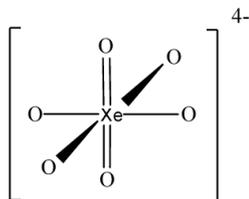
3. Для расчета можно взять 19 мг XeO₃. n(XeO₃)= 0.019/179=1.06*10⁻⁴ моль. Тогда объем ксенона можно найти из данных реакции 3 по уравнению Менделеева-Клапейрона: V(Xe)= (n(XeO₃)*R*T)/P= (1.06*10⁻⁴*8,314*573)/(6,08*10⁶) Па=0,083 мл.

Также, допустимо решение V (Xe) = 1.06*10⁻⁴ * 22.4 = 0.0024 л или 2,4 мл.

4. Структурная формула



Пространственное строение перксенат-иона – октаэдрическое



5. Основное применение ксенона в медицине – это наркоз и обезболивание.

6. Фтор удобно хранить и транспортировать в виде фторидов ксенона. Фториды ксенона обладают сильнейшими окислительными свойствами, вследствие чего они могут быть использованы в качестве окислителей ракетного топлива.

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верное определение веществ А-Е: по 1 баллу x 5 веществ	5
2а	За каждое верное уравнение реакций 1- 4: по 1 баллу x 4	4
2б	За верное уравнение реакции 5	2
3	Расчет объема ксенона (вопрос 3)	1
4	Структурную формула (1 балл) и пространственное строение (1 балл) перксената-иона	2
5	Использование в качестве наркоза	2

6	Соединения – фториды ксенона 1,5 балл, окислительные свойства 1 балл	2,5
	ИТОГО:	18,5

Задание 4

На страже природы

Во-первых, можно догадаться, что **X** – цианид, т.к. использование цианидов – распространенный промышленный растворный способ добычи золота. Скорее всего, разбавленный раствор цианида с кислородом без нагревания не сможет окислить золото до степени окисления (CO) +3, поэтому проверяем CO +1. При этом координационное число равно двум, комплекс линейный с лигандами CN⁻. Вычисляем катион и получаем комплекс **Y** - **Na[Au(CN)₂]**, и, соответственно, **NX** – **NaCN**.

Во-вторых, можно заметить, что *реакция 4* – качественная реакция на роданид-ионы (тиоцианат), поэтому в *реакции 3* можно допустить, что цианид переходит в роданид и отсюда предположить, что **X** - цианид.

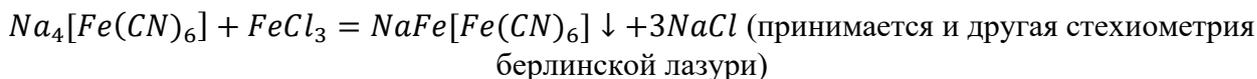
1. Итого: **NX** – **NaCN**, **Y** - **Na[Au(CN)₂]**, **Z** – **Na[Ag(CN)₂]**, **A** – **BrCN**.

Уравнения реакций:

- $4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$
- $2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$
- $CN^- + S_2^{2-} = NCS^- + S^{2-}$
- $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- = [Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH_2O, n = 1,2,3$
- $AgNO_3 + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$
- $NaCN + Br_2 = BrCN + NaBr$
- $2Br_2 + N_2H_5Cl = N_2 \uparrow + 4HBr + HCl$

2. Достаточно добавить разбавленную кислоту: цинк растворится, золото – нет.

3. Если добавить в раствор, содержащий цианид-анионы, раствор Fe²⁺, нагреть в течение нескольких минут и добавить раствор Fe³⁺, то получится синий осадок берлинской лазури:



- 4.

Осадок	Концентрация аниона	Произведение растворимости	Равновесная концентрация катионов серебра (M)
AgRd	10 ⁻⁶ M	$K_s = [Ag^+][Rd^-] = 10^{-18,1}$	$[Ag^+] = 10^{-12,1}$
AgCl	7,05·10 ⁻³ M	$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$	$[Ag^+] = 2,21 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	2,60·10 ⁻³ M	$K_s = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 7,7 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = 0,172$

Сначала выпадет осадок серебра с замещённым роданином, затем хлорид серебра, и, третьим, выпадет осадок сульфата серебра.

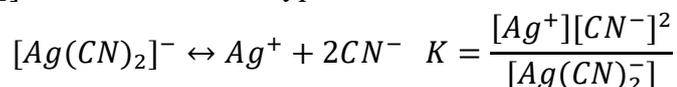
5. Найдем начальную концентрацию цианид-анионов в растворе:



$$\frac{1}{2} C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$$

$$C(CN^-) = 0,0300 \text{ M}$$

Далее вычислим равновесные концентрации цианид-анионов. Т.к. это точка конечного титрования, $[Ag^+] = 10^{-12,1}$ и все серебро находится в комплексе. С учетом разбавления $[Ag(CN)_2]^- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Из уравнения



Находим $[CN^-] = 2,46 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$$6. \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C = 6,9 \cdot 10^4 \cdot C = 0,69.$$

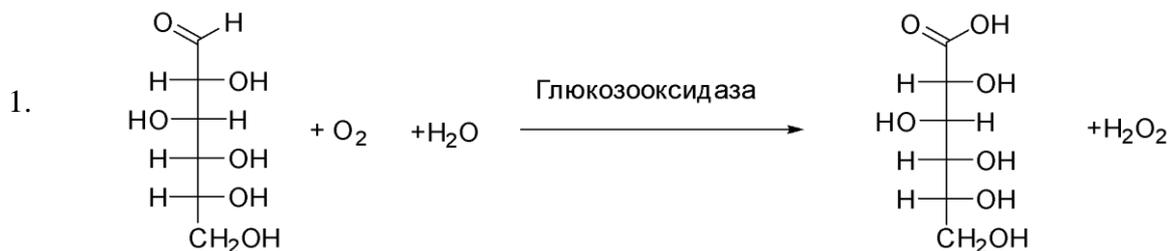
Ответ: $C = 10^{-5} \text{ M} = 0,26 \text{ мг/л}$. Значение превышает ПДК.

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1а	Определение вещества NX 1 б. (если определен только анион – 0,5 балла)	1
1б	Определение веществ Y, Z, A по 0,5 б.	1,5
1в	Уравнения реакций по 1 б. (полный балл за сокращенное ионное уравнение)	7
2	Способ очистки золота от цинка	0,5
3	Качественная реакция на цианид-анион	2
4	Верная последовательность образования осадков	3
5а	Правильно найденная начальная концентрация цианида	1
5б	Правильно найденная равновесная концентрация цианида	2
6а	Вычисление концентрации цианидов	1
6б	Указание превышения ПДК	1
	ИТОГО:	20

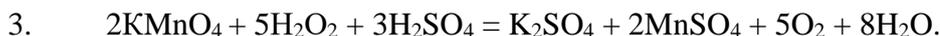
Задание 5

Биосенсоры на основе берлинской лазури

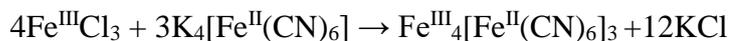


2.

Реакция среды	H ₂ O ₂ окислитель	H ₂ O ₂ восстановитель
Кислотная	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2 e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Нейтральная	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2 e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Щелочная	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- - 2 e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



4. Берлинскую лазурь можно получить при взаимодействии красной кровяной соли с хлоридом железа (III):



5. Берлинский зеленый $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{A}]_3$

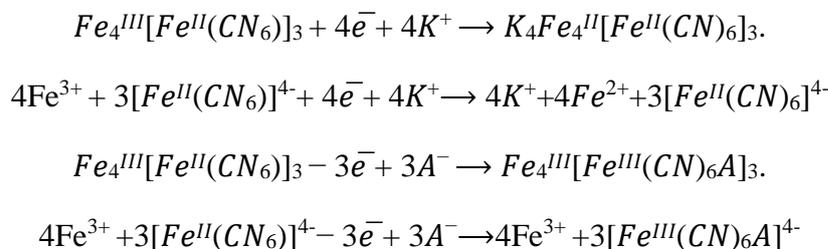
Берлинский белый содержит в своем составе ионы калия. Молярная масса берлинской лазури равна 859,253 г/моль.

$$w(\text{K}) = \frac{n \cdot 39,10}{n \cdot 39,10 + 859,253} \cdot 100\% = 15,4\%, \text{ где } n - \text{количество ионов калия.}$$

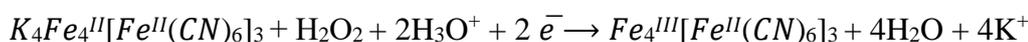
Решая уравнение, находим $n=4$, откуда

Берлинский белый $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$

6. Уравнение реакции (1-2)



7. Уравнения, которые описывают процесс электрокатализа:



Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верно записано уравнение реакции	2
2	Верно записаны уравнения полуреакций - по 0,5 б.	3
3	Верная запись уравнения реакции - 1 б.	1
4	Предложен правильный способ получения - 1 б.	1
5	Верно записаны формулы соединений - по 1,5 б.	3
6	Верно записаны уравнений реакций - по 2 б.	4
7	Верный ответ - по 2 б.	4
	ИТОГО:	18

СТАРШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЯ

Задание 1.

Металлы жизни

1. Бесцветный газ, выделяющийся в результате реакции – оксид азота (II). Найдём количество газа с помощью уравнения состояния идеального газа (Клапейрона-Менделеева):

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 0,652 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot (40 + 273,15)} = 6,261 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Целесообразно проверить **X** со степенью окисления +2 и +3 в образующихся нитратах.



$$n(X) = 1,5n(\text{NO}) = 9,391 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,012 \cdot 0,43}{9,391 \cdot 10^{-5}} = 54,95 \text{ г/моль}$$

Это соответствует молярной массе марганца (**Mn**).



$$n(X) = n(\text{NO}) = 6,261 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,012 \cdot 0,43}{6,261 \cdot 10^{-5}} = 82,41 \text{ г/моль}$$

С такой молярной массой металлов нет.

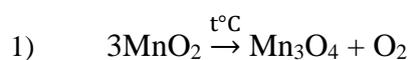
Получаем, что **X** – это марганец.



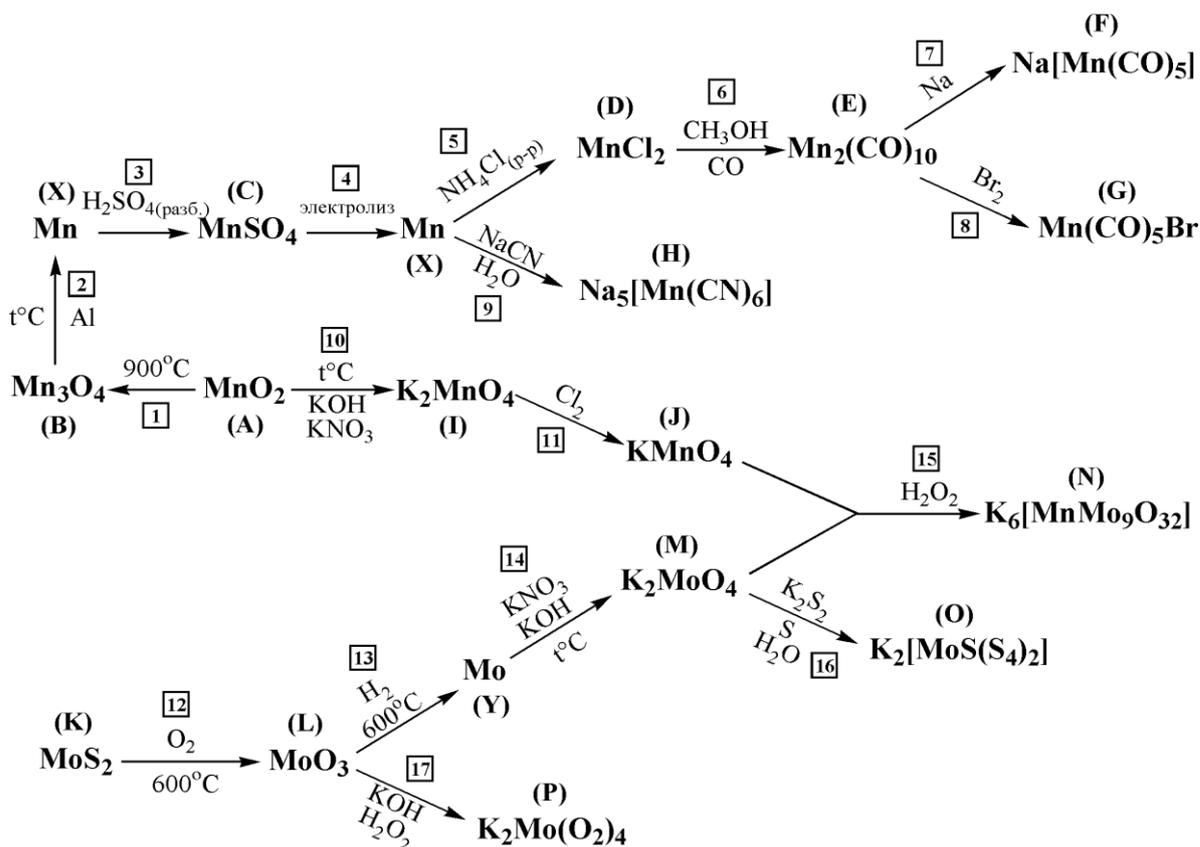
Марганец находится в 6 группе и 4 периоде в длиннопериодной таблице Д.И. Менделеева. В 3 периоде в 5 и 7 группе находятся неметаллы. Они не подходят по условию задачи. Остались элементы, находящиеся в 5 периоде в 5 и 7 группе. Это молибден и рутений. Рутений не входит в список «металлов жизни», тогда **Y** – молибден.

2. Источниками поступления металлов в организм человека являются еда, вода и БАДы.

3. Уравнения реакций:

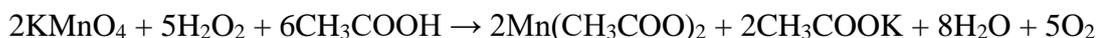


- 5) $\text{Mn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 6) $2\text{MnCl}_2 + 10\text{CO} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{Cl}_2$
- 7) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$
- 8) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$
- 9) $2\text{Mn} + 12\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- 10) $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$
- 12) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
- 13) $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{Mo} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MoO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $2\text{KMnO}_4 + 18\text{K}_2\text{MoO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] + 26\text{KOH} + 8\text{O}_2$
- 16) $\text{K}_2\text{MoO}_4 + 4\text{K}_2\text{S}_2 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2] + 8\text{KOH}$
- 17) $\text{MoO}_3 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$



Реакции 3 и 4 необходимы для очистки марганца, так как после алюмотермии (реакция 2) марганец может получиться с примесями.

4. Уравнение реакции, протекающее при нейтрализации вещества **J**:



5.
$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{0.550}{39.10 + 54.94 + 4 \cdot 16.00} = 0.00348 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.5n(\text{KMnO}_4) = 0.00870 \text{ моль}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3n(\text{KMnO}_4) = 0.01044 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.00870 \cdot 34.02 = 0.296 \text{ г.}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01044 \cdot 60,06 = 0.627 \text{ г.}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0.296}{0.03} = 9.87 \text{ г.}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.627}{0.03} = 20.90 \text{ г.}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{9.87}{1} = 9.87 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{20.90}{1} = 20.90 \text{ мл}$$

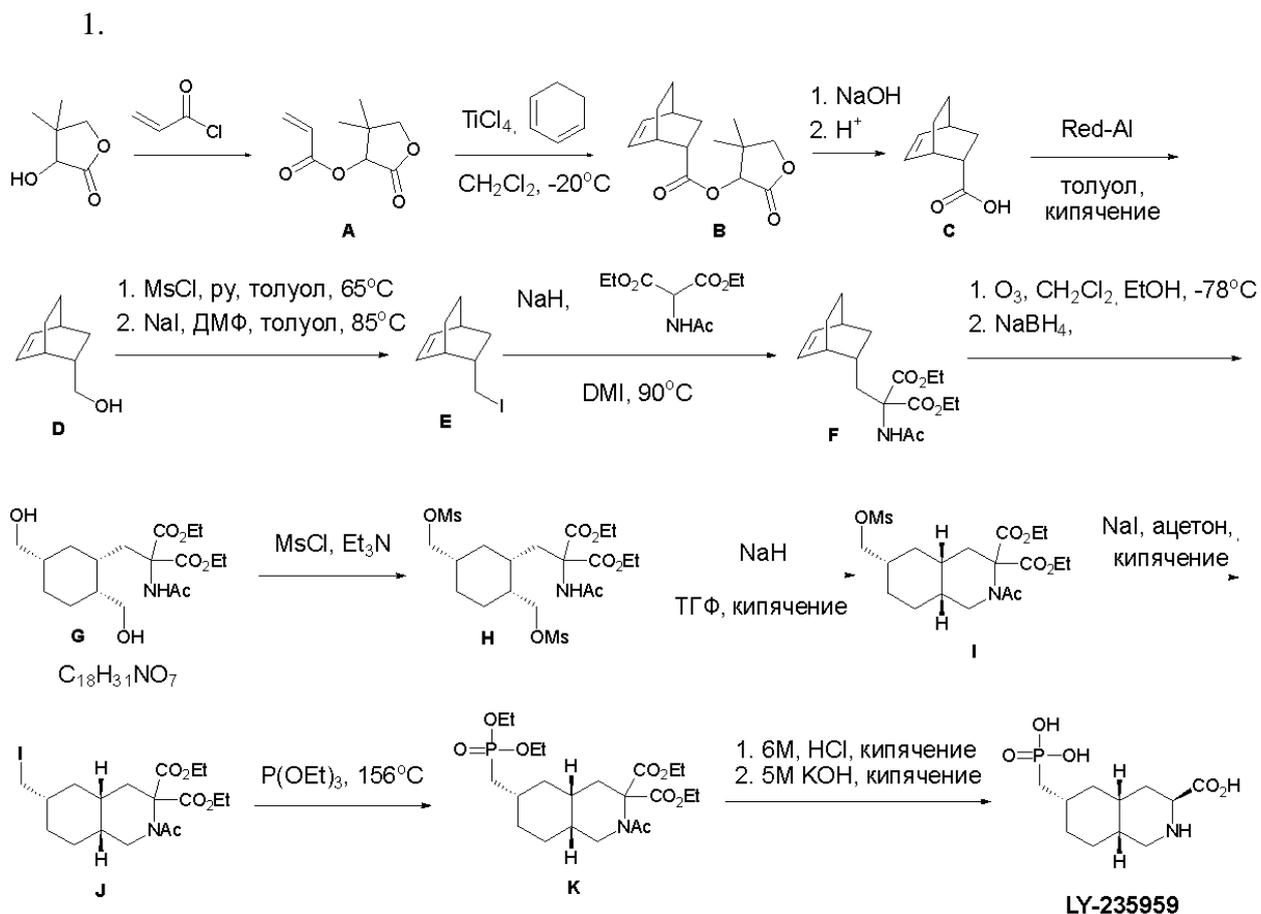
Ответ: чтобы получить раствор для промывания необходимо смешать 9,87 мл 3 % раствора перекиси водорода и 20,90 мл 3 % раствора уксусной кислоты.

Критерии оценивания:

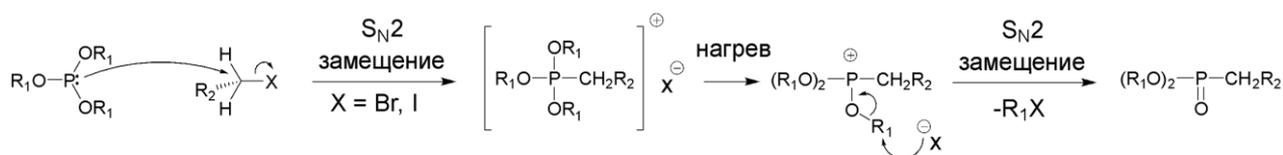
№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верное определение элементов X и Y по 1 баллу	2
2	Верный ответ (любое другое разумное предположение также поощряется) – 0,5 баллов	0,5
3	За каждую из реакций 1-17 по 0,5 балла, за каждое верно определенное вещество А-Р по 0,5 балла. Верный ответ на вопрос про реакции 3 и 4 – 1 балл	17,5
4	Верное уравнение реакции – 0,5 балла	0,5
5	Расчет объема каждого из растворов по 0,25 баллов	0,5
	ИТОГО:	21

Задание 2.

Реакция Арбузова



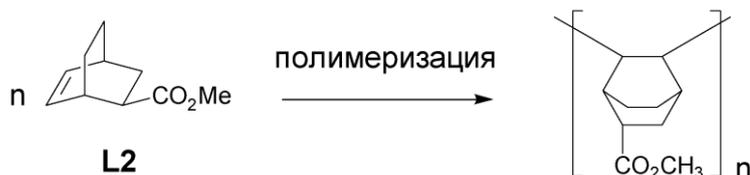
2.



3. В ответе участниками может быть указана конфигурация только одного атома углерода при функциональной группе, в таком случае **L1** – S изомер, а **L2** – R изомер.



4.



№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верные структурные формулы веществ А-К (независимо от стереохимии) по 1 баллу	11
2	Верный механизм реакции Арбузова (2 балла - в случае наличия незначительной ошибки или отсутствии одной из стадий; 1 балл - при наличии нескольких ошибок)	3
3	Приведены структурные формулы С1, С2, L1, L2 с учетом стереохимии (если перепутаны С2 и С1, а также L2 и L1, то 0.5 балла за каждое вещество, тогда $0.5 \times 4 = 2$ балла)	6
4	Правильно указаны абсолютные конфигурации L1 и L2	2
5	Верная реакция полимеризации с L2	1,5
	ИТОГО:	23,5

Задание 3.

Ферментативная кинетика

1. Для уравнений (1) и (2) согласно закону действующих масс, в пустые квадраты необходимо написать недостающие концентрации и константы скорости, а для уравнения (3), согласно материальному балансу недостающую равновесную концентрацию фермента. Таким образом, уравнения (1) – (3) должны иметь следующий вид:

$$(1) v = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat} \times [ES]$$

$$(2) \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0$$

$$(3) [E]_0 = [E] + [ES]$$

2. Для получения уравнения Михаэлиса-Ментен необходимо использовать вспомогательные уравнения (1)-(3), при этом (1) является уравнением куда необходимо подставить все неизвестные переменные. Как видно из уравнения (1), [ES] необходимо выразить через другие известные параметры. Для этого из (3) выразим [E] и подставим полученное выражение в (2):

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0$$

откуда можем раскрыть скобки и окончательно выразить [ES]:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{cat} + k_{-1} + k_1[S]}$$

и подставить это выражение в (1):

$$v = \frac{k_{cat}k_1[E]_0[S]}{k_{cat} + k_{-1} + k_1[S]}$$

чтобы привести это выражение к виду:

$$v = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

необходимо числитель и знаменатель поделить на k_1 , поскольку в знаменателе член [S] не имеет коэффициента k_1 . Тогда получим окончательно выражение

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{\frac{k_{cat} + k_{-1}}{k_1} + [S]}$$

откуда находим что:

$$V_{max} = k_{cat}[E]_0$$

$$K_m = \frac{k_{cat} + k_{-1}}{k_1}$$

3. Правильными являются следующие утверждения с приведенными обоснованиями

(a)	2) сколько каталитических циклов (оборотов) фермент совершает в единицу времени	k_{cat} константа скорости первого порядка (имеет <u>размерность с^{-1}</u>), показывающая частоту совершения акта химического процесса, иными словами сколько раз происходит химический акт в единицу времени. <i>Замечание от автора: достаточно присутствия в обосновании одного из подчеркнутых ключевых слов.</i>
(b)	3) $\frac{V_{max}}{2}$	Подставив $[S] = K_m$ в уравнение Михаэлиса-Ментен можно найти что $v = \frac{V_{max}}{2}$
(c)	3) $\text{с}^{-1} \times \text{М}^{-1}$	Поскольку k_{cat} имеет размерность с^{-1} и K_m имеет размерность моль/л (М), то k_{cat}/K_m имеет размерность $\text{с}^{-1} \times \text{М}^{-1}$

4. Необходимо заметить, что ацильная часть для всех субстратов является одинаковой и только меняется уходящая группа. Из этого следует, что константа k_3 будет одинакова для всех субстратов. При изменении структуры уходящей группы, как в случае *n*-нитрофенола и *m*-нитрофенола можно увидеть, что k_{cat} практически одинаковы и можно предположить, что в этих случаях $k_{cat} = k_3 = 120 \text{ с}^{-1}$, поскольку известно, что стадия деацилирования является лимитирующей. Отсюда следует что k_3 для всех субстратов также равна 120 с^{-1} . Положив это, можно далее оценить значения k_2 :

$$k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow k_2 = \frac{k_{cat} k_3}{k_3 - k_{cat}}$$

и в этих случаях можно получить, что $k_2 = 50 \text{ с}^{-1}$ для *o*-нитрофенилового эфира и $k_2 = 264 \text{ с}^{-1}$ для фенилового эфира. Зная эти значения, можно оценить K_s :

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow K_s = K_m \frac{k_2 + k_3}{k_3}$$

и найти, что для случая *o*-нитрофенилового эфира $K_s = 9.32 \times 10^{-4} \text{ М}$ и для фенилового эфира $K_s = 1.16 \times 10^{-3} \text{ М}$. Поскольку по условию K_s не зависит от структуры уходящей группы, то можно использовать одно из полученных значений или для удобства принять оценку $K_s \approx 10^{-3}$ в дальнейших расчетах, поскольку оба значения достаточно близки. Зная K_s , можно оценить нижний предел k_2 для *n*-нитрофенилового и *m*-нитрофенилового эфиров

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow k_2 = k_3 \left(\frac{K_s}{K_m} - 1 \right)$$

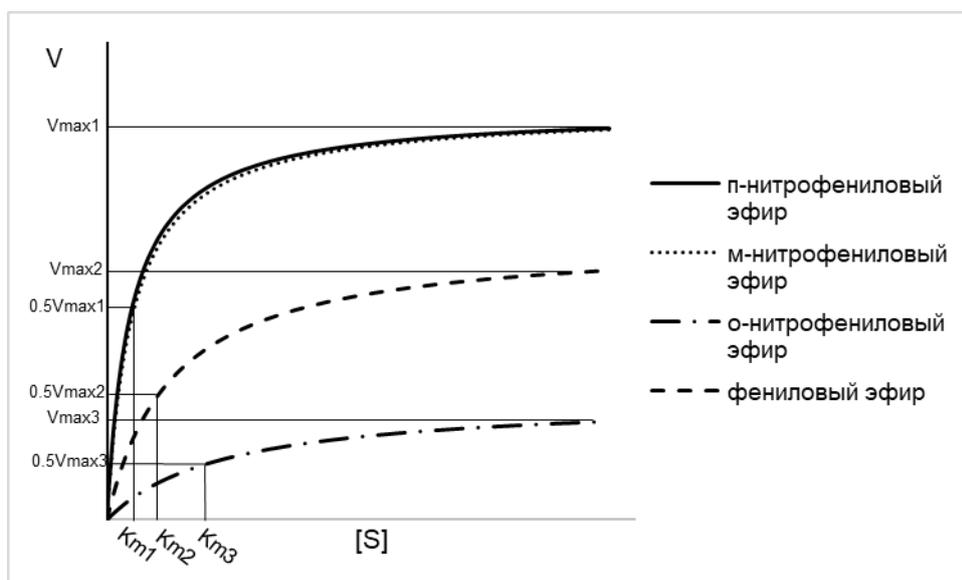
и получить значения $k_2 = 789 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 769 \text{ с}^{-1}$ для *n*-нитрофенилового и *m*-нитрофенилового эфиров соответственно. Можно заметить, что, если подставить эти значения в $k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$ можно получить значения k_{cat} отличные от приведенных в условии задачи. Причиной этому является то, что при условии стационарности, при которых были выведены выражения для кинетических параметров, не позволяют дать точную оценку индивидуальных констант.

Итого имеем следующие оценки индивидуальных констант для сложных эфиров:

Сложный эфир	k_3, c^{-1}	k_2, c^{-1}	K_s, M
<i>n</i> -нитрофениловый	120	789	1×10^{-3}
<i>m</i> -нитрофениловый	120	769	1×10^{-3}
<i>o</i> -нитрофениловый	120	50	1×10^{-3}
фениловый	120	264	1×10^{-3}

Замечание от автора: при вычислении индивидуальных констант возможны незначительные отклонения в силу округления отдельных величин. При оценивании необходимо опираться на значения, которые приведены в решении участника. Округления допустимы, но только в разумных пределах и по правилам математики.

5. Кривые Михаэлиса-Ментен выглядят следующим образом



Поскольку значения констант для *n*-нитрофенилового и *m*-нитрофенилового эфиров практически одинаковы, то кривые будут очень похожи (V_{max1} и K_{m1} на рисунке). В случае фенилового и *o*-нитрофенилового эфиров необходимо заметить, что значения k_{cat} составляют примерно 70% и 30 % от k_{cat} для *n*-нитрофенилового и *m*-нитрофенилового эфиров, соответственно V_{max2} и V_{max3} должны также составлять 70% и 30 % от V_{max1} . Значения констант Михаэлиса можно определить как точку, отсекающую ось абсцисс в половине от максимальной скорости. Соответственно, значения K_{m1} , K_{m2} , K_{m3} будут отложены на графике как представлено на рисунке, что также соответствует порядку значений, приведенных в условии задачи.

Замечание от автора: правильное расположение критических точек V_{max} и K_m для каждой кривой (хотя они и не могут быть отмечены отдельно на графике) и соблюдение примерных пропорций является необходимым условием при оценивании.

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верно написаны недостающие параметры (1 балл каждый ответ)	3
2	Верно выведены V_{max} и K_m (1 балл каждый ответ)	2

3а	Верно выбраны правильные утверждения (1 балл каждый ответ)	3
3б	Приведены обоснования (1 балл каждый ответ)	3
4	Верно оценены все константы (1 балл за каждую неизвестную константу)	6
5	Верно построены кривые (2 балла за каждую кривую)	6
	ИТОГО:	23

Задание 4.

На страже природы

Во-первых, можно догадаться, что **X** – цианид, т.к. использование цианидов – распространенный промышленный растворный способ добычи золота. Скорее всего, разбавленный раствор цианида с кислородом без нагревания не сможет окислить золото до степени окисления (CO) +3, поэтому проверяем CO +1. При этом координационное число равно двум, комплекс линейный с лигандами CN⁻. Вычисляем катион и получаем комплекс **Y** - **Na[Au(CN)₂]**, и, соответственно, **NX** – **NaCN**.

Во-вторых, можно заметить, что *реакция 4* – качественная реакция на роданид-ионы (тиоцианат), поэтому в *реакции 3* можно допустить, что цианид переходит в роданид и отсюда предположить, что **X** - цианид.

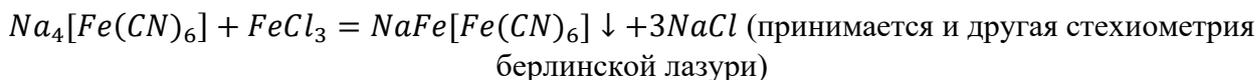
1. Итого: **NX** – **NaCN**, **Y** - **Na[Au(CN)₂]**, **Z** – **Na[Ag(CN)₂]**, **A** – **BrCN**.

Уравнения реакций:

- $4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$
- $2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$
- $CN^- + S_2^{2-} = NCS^- + S^{2-}$
- $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- = [Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH_2O, n = 1,2,3$
- $AgNO_3 + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$
- $NaCN + Br_2 = BrCN + NaBr$
- $2Br_2 + N_2H_5Cl = N_2 \uparrow + 4HBr + HCl$

2. Достаточно добавить разбавленную кислоту: цинк растворится, золото – нет.

3. Если добавить в раствор, содержащий цианид-анионы, раствор Fe²⁺, нагреть в течении нескольких минут и добавить раствор Fe³⁺, то получится синий осадок берлинской лазури:



4.

Осадок	Концентрация аниона	Произведение растворимости	Равновесная концентрация катионов серебра (M)
AgRd	10 ⁻⁶ M	$K_s = [Ag^+][Rd^-] = 10^{-18,1}$	$[Ag^+] = 10^{-12,1}$
AgCl	7,05 · 10 ⁻³ M	$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$	$[Ag^+] = 2,21 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	2,60 · 10 ⁻³ M	$K_s = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 7,7 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = 0,172$

Сначала выпадет осадок серебра с замещенным роданином, затем хлорид серебра, и, третьим, выпадет осадок сульфата серебра.

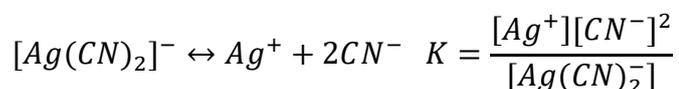
5. Найдем начальную концентрацию цианид-анионов в растворе:



$$\frac{1}{2} C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$$

$$C(CN^-) = 0,0300 \text{ M}$$

Далее вычислим равновесные концентрации цианид-анионов. Т.к. это точка конечного титрования, $[Ag^+] = 10^{-12,1}$ и все серебро находится в комплексе. С учетом разбавления $[Ag(CN)_2]^- = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Из уравнения



Находим $[CN^-] = 2,46 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$$6. \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C = 6,9 \cdot 10^4 \cdot C = 0,69.$$

Ответ: $C = 10^{-5} \text{ M} = 0,26 \text{ мг/л}$. Значение превышает ПДК.

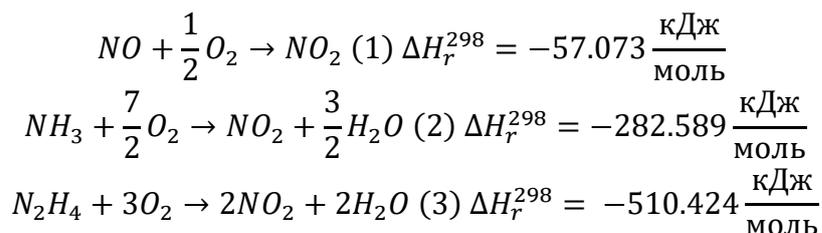
Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1а	Определение вещества NX 1 б. (если определен только анион – 0,5 балла)	1
1б	Определение веществ Y, Z, A по 0,5 б.	1,5
1в	Уравнения реакций по 0,5 б. (полный балл за сокращенное ионное уравнение)	3,5
2	Способ очистки золота от цинка	0,5
3	Качественная реакция на цианид-анион	2
4	Верная последовательность образования осадков	3
5а	Правильно найденная начальная концентрация цианида	1
5б	Правильно найденная равновесная концентрация цианида	1,5
6а	Вычисление концентрации цианидов	1
6б	Указание превышения ПДК	1
	ИТОГО:	16

Задание 5.

Знакомство с хемоинформатикой

1. При изменении температуры энтальпии реакций меняются не так сильно, поэтому может наблюдаться корреляция новых значений теплот сгорания со значениями теплот при 298 К. Также из химических свойств понятно, что гидразин менее стабилен, чем аммиак, а окисление NO выделяет не так много тепла. Поэтому при увеличении температуры можно положить, что гидразин будет выделять больше всего тепла. Посчитаем энтальпии реакций при 298 К:



2. Видно, что наибольшее выделение теплоты наблюдается при окислении гидразина. Посчитаем теперь теплоту реакции горения гидразина при температуре 1520 К:

$$x = \frac{T}{10000 \text{ К}} = \frac{1520}{10000} = 0.152$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{1520}(O_2) &= 0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + \\+ 10 \cdot \left(29,934 \cdot 0,152 - \frac{2 \cdot 7,814 \cdot 10^{-3}}{0,152} + 6,698 \cdot 10^{-2} + 23,933 \cdot 0,152^2 - 2 \cdot 9,855 \cdot 0,152^3 + 3 \cdot \right. \\&\quad \left. \cdot 2,574 \cdot 0,152^4 \right) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 50.020 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{1520}(H_2O) &= -241,814 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + \\+ 10 \cdot \left(35,358 \cdot 0,152 + \frac{2 \cdot 3,396 \cdot 10^{-2}}{0,152} - 1,151 + 64,313 \cdot 0,152^2 - 2 \cdot 37,394 \cdot 0,152^3 + 3 \cdot \right. \\&\quad \left. \cdot 13,002 \cdot 0,152^4 \right) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -182.671 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{1520}(NO_2) &= 34,192 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + \\+ 10 \cdot \left(60,916 + \frac{2 \cdot 3,228 \cdot 10^{-2}}{0,152} - 2,341 - 14,528 \cdot 0,152^2 + 2 \cdot 22,999 \cdot 0,152^3 - 3 \cdot 8,123 \cdot \right. \\&\quad \left. \cdot 0,152^4 \right) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 105,750 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

$$\Delta H^{1520}(N_2H_4) = 95,18 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} +$$

$$+ 10 \cdot \left(108,447 + \frac{2 \cdot 1,468 \cdot 10^{-1}}{0,152} - 7,761 + 47,775 \cdot 0,152^2 - 2 \cdot 27,936 \cdot \right.$$

$$\left. \cdot 0,152^3 + 3 \cdot 8,594 \cdot 0,152^4 \right) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 210,939 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Тогда

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{1520}(N_2H_4) = \sum_{\text{прод}} c_i \Delta H_i^{1520} - \sum_{\text{реак}} c_i \Delta H_i^{1520} =$$

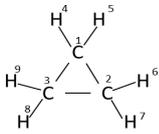
$$= \left(2 \cdot \left(-182,671 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + 2 \cdot 105,750 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 3 \cdot 50,02 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 210,939 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) =$$

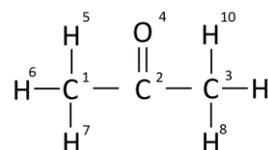
$$= -514,841 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{1520}(NO) = -60,157 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^{1520}(NH_3) = -372,0385 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

3. Матрица связей для циклопропана:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	1	1	1				
2	1		1			1	1		
3	1	1						1	1
4	1								
5	1								
6		1							
7		1							
8			1						
9			1						



4. Один из вариантов соединения - ацетон:

5. Видно, что матрицы связей симметричны, поэтому можно убрать дублирующиеся значения.

6. Кроме того, в случае углеводородов и многих других органических соединений можно пренебречь атомами водорода, поскольку их можно легко восстановить по валентности углерода.

Пример сокращенной матрицы связей циклопропана:

	1	2	3
1		1	1
2			1

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Правильно рассчитанная энтальпия сгорания вещества (4 балла в случае незначительных ошибок)	6
2	Любой логичный способ, кроме перебора всех вариантов	3
3	Матрица связей циклопропана и приведены обоснования	1
4	Любое вещество, подходящее под приведенную матрицу связей	1,5
5	Приведен любой верный способ	2,5
6	Приведен верный ответ	2,5
	ИТОГО:	16,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H Hydrogen 1.008																	He Helium 4.003
Li Lithium 6.968	Be Beryllium 9.012											B Boron 10.814	C Carbon 12.011	N Nitrogen 14.007	O Oxygen 15.999	F Fluorine 18.998	Ne Neon 20.180
Na Sodium 22.990	Mg Magnesium 24.306											Al Aluminium 26.982	Si Silicon 28.085	P Phosphorus 30.974	S Sulfur 32.068	Cl Chlorine 35.452	Ar Argon 39.948
K Potassium 39.098	Ca Calcium 40.078	Sc Scandium 44.956	Ti Titanium 47.867	V Vanadium 50.942	Cr Chromium 51.996	Mn Manganese 54.938	Fe Iron 55.845	Co Cobalt 58.933	Ni Nickel 58.693	Cu Copper 63.546	Zn Zinc 65.38	Ga Gallium 69.723	Ge Germanium 72.630	As Arsenic 74.922	Se Selenium 78.971	Br Bromine 79.904	Kr Krypton 83.798
Rb Rubidium 85.468	Sr Strontium 87.62	Y Yttrium 88.906	Zr Zirconium 91.224	Nb Niobium 92.906	Mo Molybdenum 95.95	Tc Technetium [99]	Ru Ruthenium 101.07	Rh Rhodium 102.906	Pd Palladium 106.42	Ag Silver 107.868	Cd Cadmium 112.414	In Indium 114.818	Sn Tin 118.710	Sb Antimony 121.760	Te Tellurium 127.60	I Iodine 126.904	Xe Xenon 131.293
Cs Caesium 132.905	Ba Barium 137.327	La-Lu Lanthanoids 57-71	Hf Hafnium 178.49	Ta Tantalum 180.948	W Tungsten 183.84	Re Rhenium 186.207	Os Osmium 190.23	Ir Iridium 192.217	Pt Platinum 195.084	Au Gold 196.967	Hg Mercury 200.592	Tl Thallium 204.384	Pb Lead 207.2	Bi Bismuth 208.98	Po Polonium [210]	At Astatine [210]	Rn Radon [222]
Fr Francium [223]	Ra Radium [226]	Ac-Lr Actinoids 89-103	Rf Rutherfordium [267]	Db Dubnium [268]	Sg Seaborgium [271]	Bh Bohrium [272]	Hs Hassium [277]	Mt Meitnerium [276]	Ds Darmstadtium [281]	Rg Roentgenium [280]	Cn Copernicium [285]	Nh Nihonium [288]	Fl Flerovium [289]	Mc Moscovium [289]	Lv Livermorium [293]	Ts Tennessine [293]	Og Oganesson [294]
		La-Lu Lanthanoids 57-71	La Lanthanum 138.905	Ce Cerium 140.116	Pr Praseodymium 140.908	Nd Neodymium 144.242	Pm Promethium [145]	Sm Samarium 150.36	Eu Europium 151.964	Gd Gadolinium 157.25	Tb Terbium 158.925	Dy Dysprosium 162.500	Ho Holmium 164.930	Er Erbium 167.259	Tm Thulium 168.934	Yb Ytterbium 173.045	Lu Lutetium 174.967
		Ac-Lr Actinoids 89-103	Ac Actinium [227]	Th Thorium 232.038	Pa Protactinium 231.036	U Uranium 238.029	Np Neptunium [237]	Pu Plutonium [239]	Am Americium [243]	Cm Curium [247]	Bk Berkelium [247]	Cf Californium [252]	Es Einsteinium [252]	Fm Fermium [257]	Md Mendelevium [258]	No Nobelium [259]	Lr Lawrencium [262]

Key:

113	Symbol
Nh	name
Nihonium	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]
[278]	

Electrochemical series

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Solubility table

anion/cation	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – soluble M – slightly soluble (< 0,1 M) H – insoluble (-) (< 10⁻⁴ M) – compound does not exist

JUNIOR LEAGUE

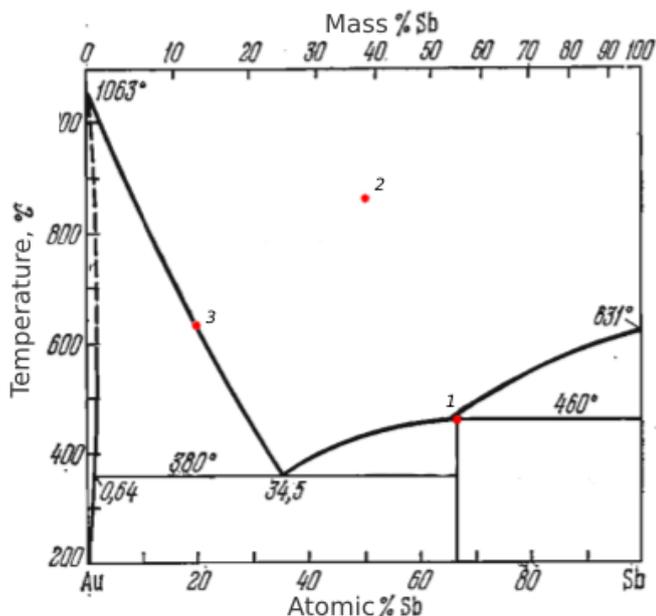
Problem 1

Minerals of Yakutia



Republic of Sakha (Yakutia) is a resource-rich region of Russia. One of the most important mineral raw materials in Yakutia is antimony, which accounts for 82% of Russia's reserves. The main antimony reserves are concentrated in the Adycha-Taryn ore zone in the north-eastern part of the republic. Antimony is also a by-product of certain gold deposits. Aurostibite is a mineral of the pyrite group that occurs in gold-bearing quartz veins and is a natural intermetallic.

The figure shows the Gold-Antimony phase diagram*.



A temperature-composition phase diagram is a diagram whose lines show the compositions of phases that are in equilibrium at different temperatures. One of the lines that shows the mixtures with the lowest melting point is called the eutectic. Below the eutectic line, the system exists only in a solid state. The basic equation to calculate the number of degrees of freedom is the Gibbs rule of phases:

$$f = K - \Phi + 2$$

where K is the number of components, Φ is the number of phases, and f is the number of degrees of freedom - the smallest number of independent system variables (temperature, pressure, concentrations) that need to be given in order to fully describe the state of the system.

The line in the phase diagram characterizing the complete melting of the solid phase is called the liquidus line, above which only liquid is found.

Gold can be extracted from aurostibite by decomposition. Gold is also extracted from large chunks of waste rock by separation of native gold followed by cyanidation or amalgamation. With

the cyanidation method, crushed rock is dissolved in an alkaline solution of sodium cyanide with air permeation (**reaction 1**). The gold is separated from this solution with zinc dust (**reaction 2**).

The equation for the cyanidation reaction:



Questions:

- Using the phase diagram, determine the chemical formula of compound 1 - aurostibite.
- Determine the composition of the eutectic mixture and its melting point?
- In which phase states can compound 1 exist? Explain.
- Using the phase rule, determine the number of degrees of freedom at point 2.
- Determine the composition of the mixture at point 3 on the liquidus line.
- Specify the melting points of Au and Sb.
- What would be the Gibbs energy of formation of aurostibite under standard conditions? Use the enthalpy and entropy values given in Table 1 to calculate.

Table 1: Thermodynamic parameters for the formation of aurostibite.

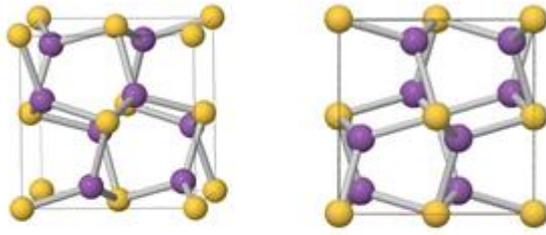
$S^\circ, J/(mol \cdot K)$	$H^\circ, kJ/mol$
138.8	-12.97

- Calculate the equilibrium constant under standard conditions.
- Calculate the heat effect of reaction (1) using the data from Table 2:

Table 2. Standard enthalpies of formation of the reaction participants (1).

Substance	NaCN	H ₂ O	Na[Au(CN) ₂]	NaOH
$\Delta H_f^\circ, kJ/mol$	-91.0	-285.84	0.5	-425.61

- Write the reaction equation (2).
- How much heat will be released during the reaction 1 if the initial mass of NaCN – 12.25 g, initial volumes of O₂, H₂O (under standard conditions) are 16.8 and 7.84 litres, respectively, and the mass of Au is 108.35 g.
- The crystal structure of aurostibite is a cubic lattice with lattice parameters $a = 6.646 \text{ \AA}$. The packing density coefficient k is a criterion of packing density, defined as the ratio of the total volume of all spheres in a unit cell to the volume of the cell.



$$k = \frac{\frac{4}{3}\pi(N_{Au}R_{Au}^3 + N_{Sb}R_{Sb}^3)}{V_{cell}}$$

where N is the number of atoms per unit cell, R_{Au} and R_{Sb} are the radii of gold and antimony atoms respectively, V_{cell} is the cell volume.

Calculate the molecular packing factor using the values: the radius of the gold atom is 1.44 Å and the radius of the antimony atom is 1.59 Å.

*Source: Structure and Properties of Double Metal Systems: in 3 vols: Vol.3 / A.E. Vol, I.K. Kagan. - M., 1976. - 816 p.: ill.

Problem 2

ANTIMONK

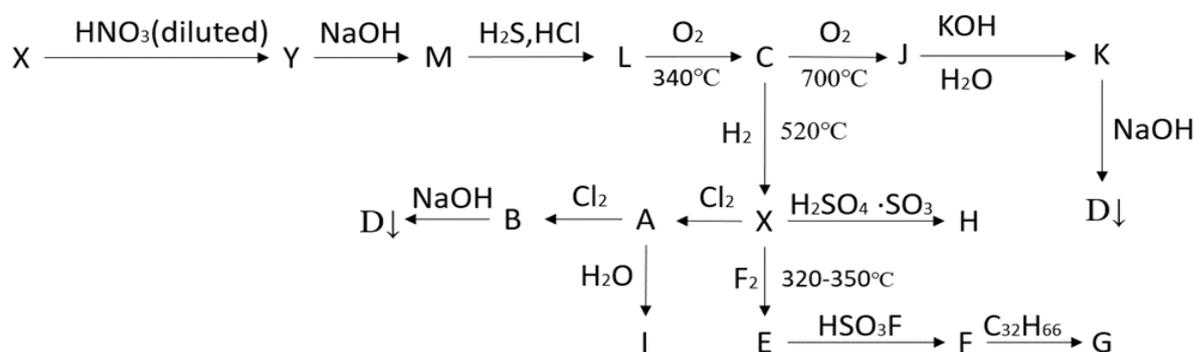


The origin of the name of this element is still wrapped in an enigma nowadays, there are many versions – serious and comic.

So, there is the legend that a certain hegumen accidentally fed the powder of this element to the pigs – and they began to gain weight. Then the hegumen thought that he had a miraculous nutrient, standing on a par with the elixir of life and the philosopher's stone. But the sudden success prompted him to further experiments with the food of the indigenous monks, which ended very badly.

However, this element has found wide application in many areas of human life: in the production of batteries, matches, diodes, infrared detectors and Hall's sensors.

Yakutia is notable for the fact that it is here that the entire element **X** of Russia is mined, because in terms of the saturation of highly concentrated ores, the Adycha-Taryn ore zone has no analogues in the world.



Identify all substances and write down all reactions taking place, if it is known:

Substance	C	H	I	E	F
$\omega(\mathbf{X}), \%$	83.53	45.80	70.29	56.17	38.43

L – sulfide mineral of element **X**, moreover, in the reaction $L \rightarrow C$ oxidation number of element **X** does not change;

Y – hydrated oxide with the element **X** in oxidation number +3;

F – the acid that is 10^{12} times stronger than sulfuric acid;

G – the cation that does not contain the element **X**. Also, gas released as a result of the reaction.

Problem 3

Noble Gas Compounds



Since the discovery of noble gases, scientists around the world have repeatedly attempted to obtain their compounds, but until the middle of the XX century all attempts were unsuccessful. In 1962, Neil Bartlett of the University of British Columbia conducted a reaction involving noble gas. A few weeks later, R. Hoppe's group from the University of Munster also reported success in this area. After that, a number of xenon compounds were discovered and characterized during the year.

Xenon compounds (**A**, **B**, **C**) are obtained by direct interaction of elements in a nickel vessel, which is passivated by interaction with **D** due to the formation of a protective film.

The composition of the products of this synthesis depends on the **D** content and total pressure:

1. $\text{Xe(g.)} + \text{D} \rightarrow \text{A(g.)}$ (Xe in excess, 1 atm, 400 °C) (reaction 1)
2. $\text{Xe(g.)} + 2\text{D} \rightarrow \text{B (g.)}$ (6 atm, 600 °C, Xe : D = 1 : 5) (reaction 2)
3. $\text{Xe(g.)} + 3\text{D} \rightarrow \text{C (g.)}$ (60 atm, 300 °C, Xe :D = 1 : 20) (reaction 3)

Based on the reaction data, it is possible to obtain other more complex xenon compounds. For example, the synthesis of potassium perxenate involves the interaction of Xe with **D** with a large excess of **D**. The resulting compound undergoes hydrolysis to form **E** (reaction 4), which in an alkaline solution disproportionates to form a perxenate ion (reaction 5)

Questions:

1. Name the substances A-E.
2. Write the reaction equations 1-5.
3. It is known that substance E explodes in air with a crystal mass of more than 20 mg. Calculate the maximum safe volume of xenon for the synthesis of potassium perxenate.
4. Suggest the structural formula and spatial structure of the perxenate ion.
5. In 1993, a method of using xenon in medicine was developed in Russia. Name what xenon is used for in medicine.
6. Xenon compounds are used in the transportation of fluorine, and these compounds can also be used in rocket fuel. Name the properties due to which they can be used in this area. What are these compounds?

Problem 4

On Environmental Protection



The Republic of Sakha (Yakutia) is among the top three gold producers in Russia. At the end of 2021, the Republic of Sakha (Yakutia) produced 42 tons of gold, 4% more than the previous year.

In Yakutia, both ore and alluvial gold are mined. For alluvial gold mining, gold dredges are used which are enrichment facilities based on the filtration of gold grains from rocks. However, mechanical processing is insufficient for extracting ore gold.

There are several ways to extract gold from ores. One of them is based on the use of salt **NX** where **N** is a metal cation and **X** is an anion. A dilute solution of **NX** is sprayed on a large hill of crushed ore, resulting in the dissolution of gold with the formation of substance **Y** (mass fraction of gold $\omega_{\text{Au}} = 72.42\%$) (*reaction 1*). The solution of gold is collected in tanks, filtered, and then reduced with zinc powder (*reaction 2*).

However, **X** is highly toxic, so it is necessary to regulate its content in treatment ponds and rivers. The maximum allowable concentration (MAC) of **X** is 0.07 mg/L.

One way to qualitatively determine **X** is to evaporate a concentrated solution consisting of **NX** and ammonium disulfide (*reaction 3*), then adding to this the appropriate amount of FeCl_3 solution (*reaction 4*) whereupon the mixture turns red.

After detection of **X** in the analyte, quantitative analysis is carried out. One way to quantify **X** is to titrate the **NX** solution with a standard AgNO_3 solution. To do this, a few drops of indicator 5-[n-(dimethylamino)benzidylene]-rhodanine are mixed with an aliquot of **NX** solution. The AgNO_3 titrant from the buret is added dropwise to the analyte to form complex salt **Z** (*reaction 5*). With an excess drop of AgNO_3 solution, a red precipitate of silver with substituted rhodanine is formed. ($\text{Ag}^+ + \text{Rd}^- \leftrightarrow \text{AgRd} \downarrow$, $K_s = 10^{-18.1}$, where Rd^- represents rhodanine and K_s is the solubility constant).

The concentration of **X** may also be quantified via spectrophotometry. In this method, an excess of bromine water is added to the **NX** solution to form substance **A** ($\omega_{\text{Br}}=75.43\%$) (*reaction 6*). Unreacted bromine is then titrated with a solution of hydrazinium chloride (*reaction 7*). **A** reacts with a mixture of pyridine and benzidine to form a red-violet solution (molar absorption coefficient $\epsilon=6.9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). The optical density of the resulting solution is determined, and the concentration of **X** is calculated.

Questions

1. Identify substances **NX**, **Y**, **Z**, and **A**. Write equations for all the reactions.
2. In *reaction 2*, an excess of zinc is added for complete precipitation of gold. Suggest a way to separate gold from zinc powder.
3. Suggest another qualitative reaction for **X**.
4. Find the order in which the precipitates will form with the addition of substituted rhodanine during titration with a AgNO_3 solution. Assume that only chloride and sulfate anions are present in the water, and the concentration of each anion is 250 mg/L. The concentration of rhodanine is 10^{-6} M.

5. Titration of a 10.00 mL aliquot of the **NX** solution required 15.00 mL of a 0.0100 M AgNO_3 solution. Find the initial and equilibrium concentrations of **X**. The concentration of rhodanine is 10^{-6} M.

6. As a result of the spectrophotometric analysis, an optical density value of 0.69 was obtained. Determine the concentration of **X**. Ignore the absorption of radiation by water and the cuvette. Does this value exceed the MAC?

Additional Information

1. The complexation equilibrium constant K of substance **Z** is $K = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = 8.0 \cdot 10^{-22}$, where L is the ligand, M is the complexing agent, and ML_n is the complex compound.

2. The solubility product constant of AgCl and Ag_2SO_4 are $1.56 \cdot 10^{-10}$ and $7.7 \cdot 10^{-5}$, respectively.

3. The Bouguer-Lambert-Beer law: $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, where A is the optical density, $l = 1 \text{ cm}$ is the cuvette width, C is the molar concentration [mol/L], ε is the molar absorption coefficient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

Problem 5

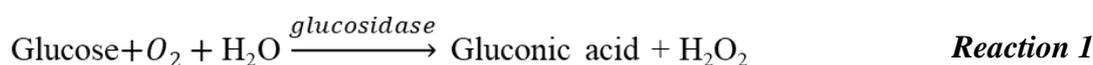
Prussian Blue – Based biosensors



Glucose is the most important metabolite for medical diagnosis, that is, a chemical compound involved in metabolism. An increase in glucose levels is the main sign of diabetes mellitus.

Currently, there is a tendency to switch to continuous monitoring of glucose levels. Electrochemical biosensors are the most promising and convenient devices that allow rapid blood analysis, because they are characterized by high sensitivity, selectivity, short response time, cheapness and ease of use. Biosensors consist of two components: a physicochemical component (transducer) and a chemical recognition system (receptor).

The principle of action of biosensors on glucose is to measure the current of electrooxidation of hydrogen peroxide released during the enzymatic reaction on the surface of the electrocatalyst.



Questions:

1. Write the reaction 1 of obtaining gluconic acid during the oxidation of the aldehyde group of glucose using the structural formulas of the compounds.

2. In hydrogen peroxide molecules, oxygen atoms are in the oxidation state -1, so hydrogen peroxide has the properties of both an oxidizer and a reducing agent. Depending on the reaction of the medium and on whether the oxidizer or reducing agent is hydrogen peroxide in this reaction, the products of the redox interaction will be different.

Write the equations of redox half-reactions of hydrogen peroxide in acidic, neutral and alkaline solutions.

3. The simplest method for determining the content of hydrogen peroxide is titration with potassium permanganate.

Write the equation of the reaction between potassium permanganate and hydrogen peroxide in the presence of sulfuric acid.

4. Prussian blue is the most promising material for the construction of sensors for hydrogen peroxide, as it has a high catalytic activity to this analyte and provides high selectivity in the presence of oxygen.

Prussian blue $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (PB) is an iron(III) hexacyanoferrate, in which an iron (III) atom is coordinated with nitrogen atoms, and an iron (II) atom is coordinated with a carbon atom of the cyanide group. Write the equations of reactions for obtaining Prussian blue.

5. The PB deposited on the electrode surface can be characterized by the cyclic voltammogram method. The voltammogram represents the dependence of the current on the potential of both the anode and cathode process.

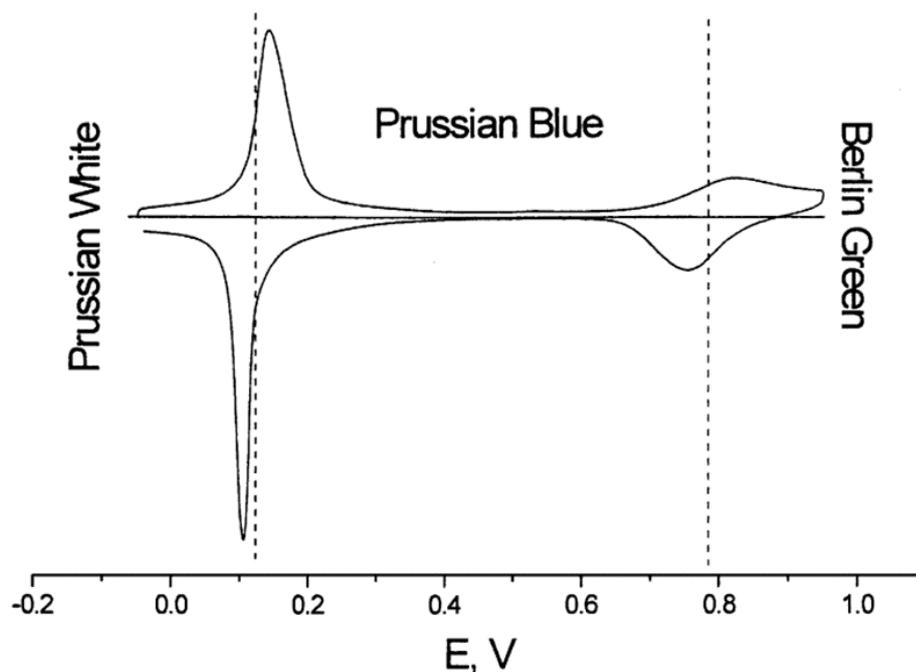


Figure 1. Cyclic voltammogram of an electrode modified with Prussian Blue

The voltammogram shows the presence of two pairs of peaks of redox activity of the electrocatalyst. The position of the first pair corresponds to a formal potential of 0.15 V and characterizes the transition of PB into a fully restored colorless form, Prussian White ($\omega(\text{K}) = 15.4\%$). During the restoration of Prussian Blue to Prussian White on the electrode, the electron transfer process is accompanied by compensation of the electrode charge by absorption of potassium cations from the working solution (**Reaction 2**). The formal potential of the second pair of peaks is approximately 0.8 V and corresponds to the transition of PB into a fully oxidized form, Berlin Green. For the process of oxidation of Prussian Blue at a potential of 0.8 V, the regularity of charge compensation during electron transfer by addition of the anion A^- (**Reaction 3**) is preserved. In the range of 0.2-0.8 V potentials, the inorganic polycrystal exists in the form of brightly colored Prussian Blue.

Determine the formulas of the compounds: Prussian White and Berlin Green, indicating the charge of the complexing ion.

6. Make up the equations of reactions 2-3 in full ionic form.

7. At a potential of 0 mV, the stable form of the polycrystal is Prussian White, which effectively gives electrons to the substrate, thereby reducing it to water. Then the Prussian Blue is restored to Prussian White again, taking electrons from the electrode. Charge compensation occurs due to the inclusion of potassium cations in the film.

Propose equations describing electrocatalysis.

SENIOR LEAGUE

Problem 1

Metals of life



The role of metals in the modern world is enormous: it is state security (weapons, war machines, ships); development of industry (metal mining, machine building, aircraft construction, etc.); trade (sale of rolled metal products, jewelry, weapons, etc.); construction (use of metal fittings); improvement of living standards (laying pipelines, power lines, overpasses, etc.); development of healthcare (tools, appliances).

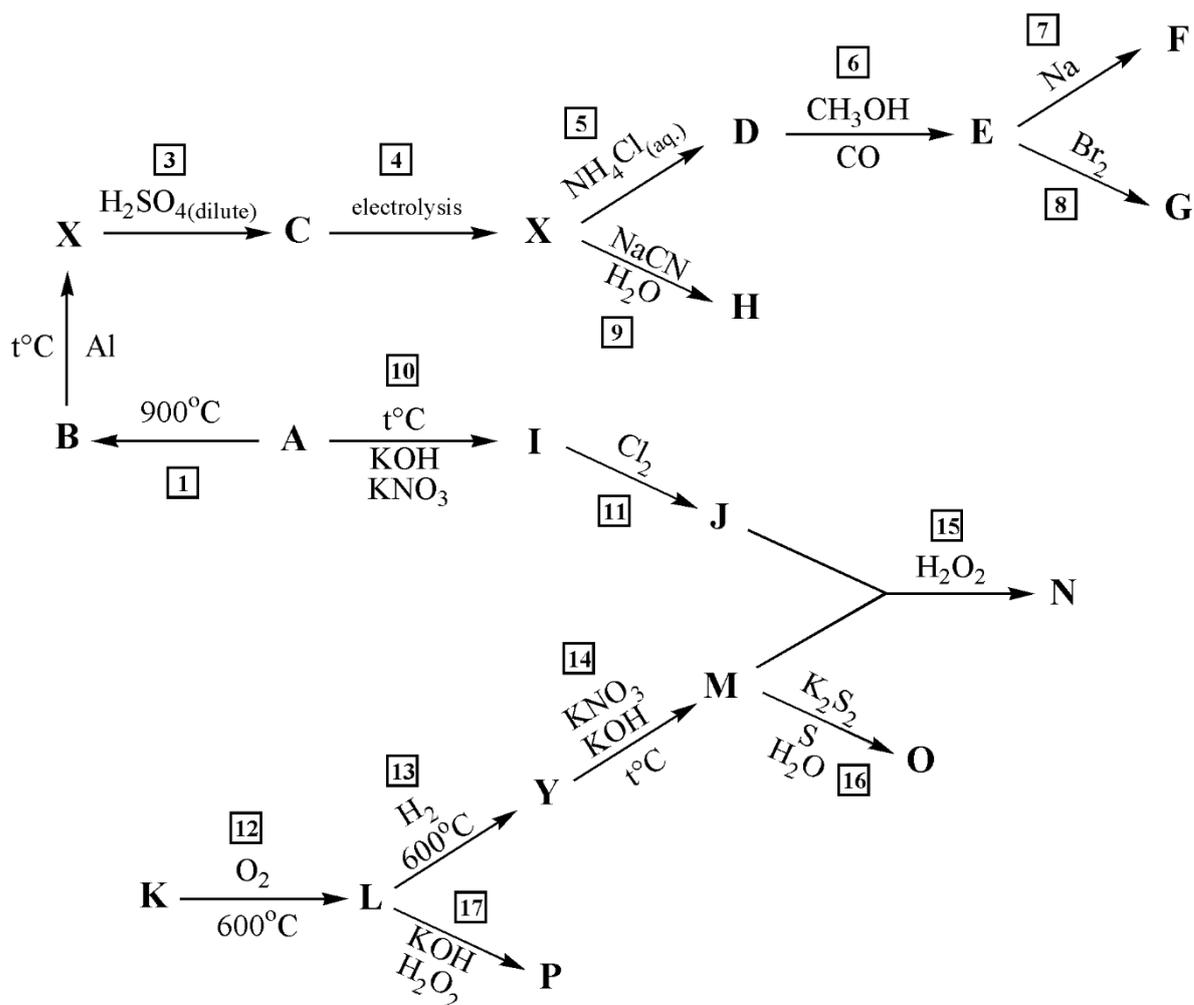
The biological role of metals in all plant and animal organisms is also known, since metal ions are found in them in the form of complex (coordination) compounds. Biometals are necessary to the human body for normal functioning and development; without them, there would be no life.

The development of knowledge about the chemical composition of the human body and the significance of chemical elements for human life and health is dealt with by inorganic biochemistry, a field of science that emerged on the edge of chemistry, biology and medicine. The study of metals will make it possible to find fundamentally new approaches to the treatment of previously incurable diseases.

Ten metals vital to the living organism are called the «metals of life». The chemical elements **X** and **Y** are metals whose discovery is connected with the name of the Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele. According to the average content in the body (according to Vernadsky) they are trace elements that are constantly included in the composition of organisms and have a certain biological significance. An adult human body contains about 12 mg of **X** (*43 wt. % is in the bones, the rest in the soft tissues*) and about 9 mg of **Y** (*of which 5 mg is in the bones*). The biological role of **X** and **Y** is determined primarily by the fact that they are part of metalloenzymes. Deficiency or overabundance of these trace elements negatively affects human health.

Questions:

1. The chemical elements **X** and **Y** in the long-period Mendeleev table are in adjacent groups and periods. If all **X** (metallic) contained in the bones of an adult is dissolved in a dilute solution of nitric acid at 40°C and 250 kPa, 0.652 ml of colorless gas will be released. Find the trace elements **X** and **Y**.
2. How do you think these metals get into the human body?
3. Decipher the scheme of transformations, write the equations of all the reactions and specify the unknown substances **A-P**. What are reactions 3 and 4 for?



Additional information:

Substance	A	F	G	H	N
$\omega(\text{X}), \%$	63.19	25.20	19.99	16.86	3.30

Substance	K	L	N	O	P
$\omega(\text{Y}), \%$	59.94	66.66	51.86	20.74	31.76

Substances with X	A	Mineral from which metal X is produced in industry. When calcined, its mass is reduced by 12,27 %
	B, C, D	No further information
	E	In the structure of substance there are no other atoms between the atoms of X
	F, G, H	X is in these substances in uncharacteristic oxidation states
	J	The diluted aqueous solution of the substance has a crimson color
I	The quantitative composition of substance I is the same as M, but the qualitative composition is different	
Substances with Y	M	The quantitative composition of substance M is the same as I, but the qualitative composition is different

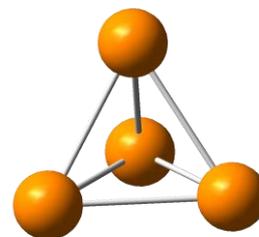
	K	A mineral from which the metal Y is extracted in industry. When K is fired, a gas with a pungent odor is released
	O	This substance contains two pentagonal metallacycles in the inner sphere, two types of ligands with the same qualitative composition, which are quantitatively related 1:2
	P	The coordination number Y is 8
Substances with X and Y	N	Metals X and Y are quantitatively 1:9, and <i>in reaction 15</i> , metal X takes 3 electrons and Y does not change its oxidation number, the charge of the inner sphere N is -6

4. When a person is poisoned with substance **J** in the pre-hospital phase or immediately after admission to hospital, nasogastric tube lavage is carried out. A solution made by mixing solutions of hydrogen peroxide and acetic acid is used for this purpose. Under the influence of the above remedies a toxicant is converted to harmless compounds. Write the equation of the reaction.

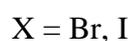
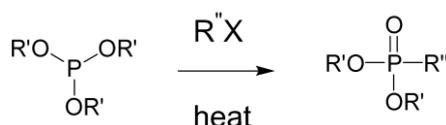
5. Calculate what volumes of 3 % hydrogen peroxide solution and 3 % acetic acid solution must be mixed to obtain a lavage solution if a person was poisoned by 550 mg of substance **J**? Take the densities of the solutions to be 1 g/cm³.

Problem 2

Arbuzov Reaction



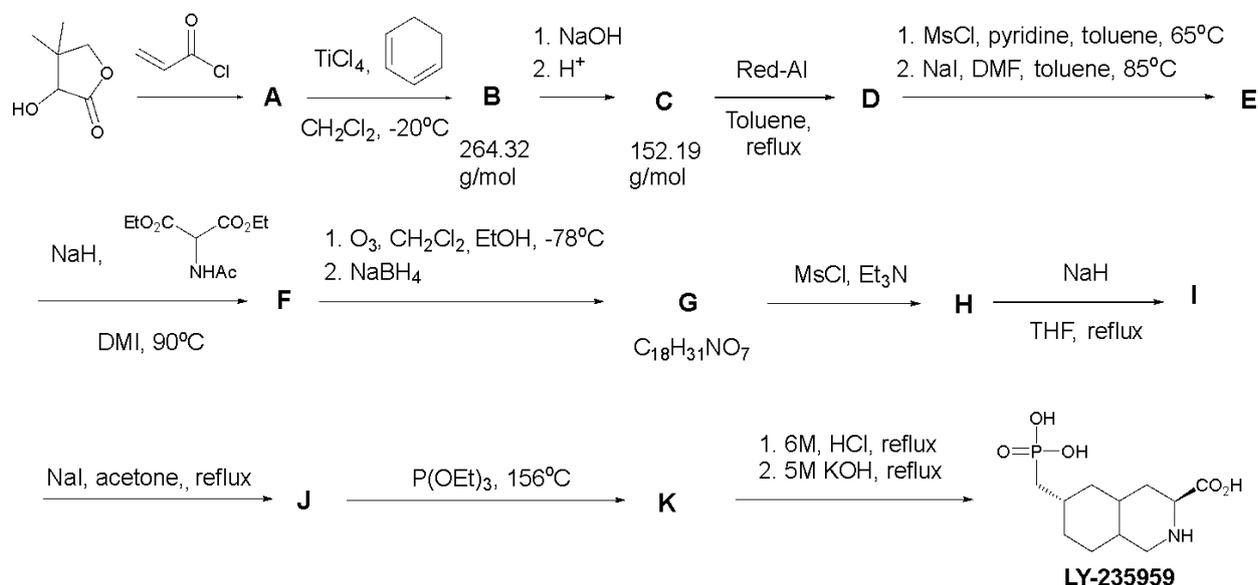
One of the most famous Russian chemists A.E. Arbuzov was born 145 years ago. The 1957 Nobel Laureate in Chemistry A. Todd called him "the greatest figure in the organic chemistry of phosphorus". The Arbuzov reaction (Michaelis-Arbuzov reaction) is the alkylation of trialkyl phosphites with alkyl halides to form dialkyl phosphonates and proceeds as follows:

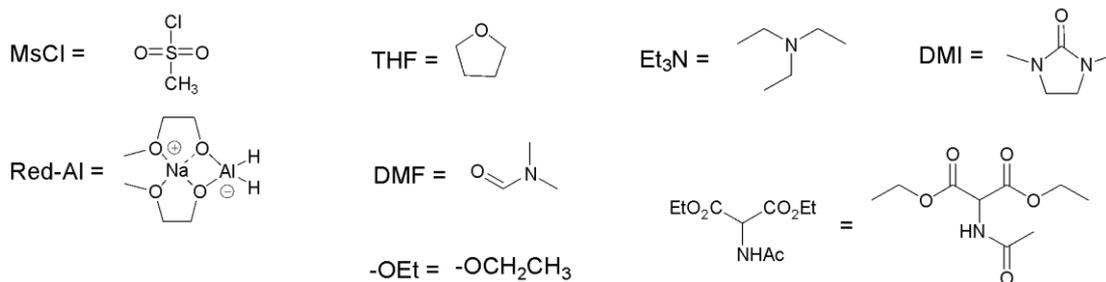


Scheme 1. Arbuzov reaction

The resulting phosphonates are widely used as insecticides in agriculture as well as in the preparation of drugs and other physiologically active organophosphorus compounds such as **LY-235959** which is an N-methyl-D-aspartate receptor (NMDA receptor) antagonist. NMDA receptor antagonists are used for the treatment of Alzheimer's disease.

Below is a scheme for the synthesis of **LY-235959**:



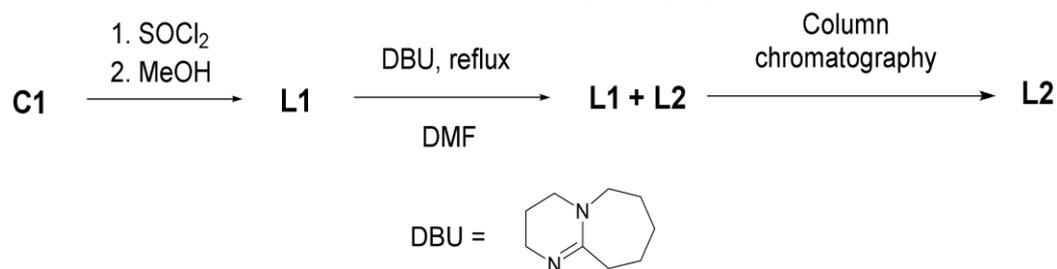


Questions:

1. Draw the structural formula of compounds **A** - **K** (stereochemistry can be omitted). Compounds **B**, **C**, **D**, **E** and **F** contain a bridging bicyclic structure.

2. Write the mechanism of the Arbuzov reaction according to **Scheme 1** or via the transformation of **J** to **K**.

Product **C** is a mixture of diastereomers **C1** and **C2** in the ratio 97:3 respectively. Due to steric hindrance, **C1** does not undergo polymerization unlike **C2** and its analogues. Therefore, the following transformations for **C1** are carried out to obtain the required polymerizable *exo*-isomer **L2**:



3. Draw the structural formula of compounds **C1**, **C2**, **L1** and **L2**. For **L1** and **L2** indicate the absolute configuration (i.e., R or S) *only* of the chiral carbon atom with the functional group.

4. Draw the polymerization reaction for **L2**.

Problem 3

On Environmental Protection



The Republic of Sakha (Yakutia) is among the top three gold producers in Russia. At the end of 2021, the Republic of Sakha (Yakutia) produced 42 tons of gold, 4% more than the previous year.

In Yakutia, both ore and alluvial gold are mined. For alluvial gold mining, gold dredges are used which are enrichment facilities based on the filtration of gold grains from rocks. However, mechanical processing is insufficient for extracting ore gold.

There are several ways to extract gold from ores. One of them is based on the use of salt **NX** where **N** is a metal cation and **X** is an anion. A dilute solution of **NX** is sprayed on a large hill of crushed ore, resulting in the dissolution of gold with the formation of substance **Y** (mass fraction of gold $\omega_{\text{Au}} = 72.42\%$) (*reaction 1*). The solution of gold is collected in tanks, filtered, and then reduced with zinc powder (*reaction 2*).

However, **X** is highly toxic, so it is necessary to regulate its content in treatment ponds and rivers. The maximum allowable concentration (MAC) of **X** is 0.07 mg/L.

One way to qualitatively determine **X** is to evaporate a concentrated solution consisting of **NX** and ammonium disulfide (*reaction 3*), then adding to this the appropriate amount of FeCl_3 solution (*reaction 4*) whereupon the mixture turns red.

After detection of **X** in the analyte, quantitative analysis is carried out. One way to quantify **X** is to titrate the **NX** solution with a standard AgNO_3 solution. To do this, a few drops of indicator 5-[n-(dimethylamino)benzidylene]-rhodanine are mixed with an aliquot of **NX** solution. The AgNO_3 titrant from the buret is added dropwise to the analyte to form complex salt **Z** (*reaction 5*). With an excess drop of AgNO_3 solution, a red precipitate of silver with substituted rhodanine is formed. ($\text{Ag}^+ + \text{Rd}^- \leftrightarrow \text{AgRd} \downarrow$, $K_S = 10^{-18.1}$, where Rd^- represents rhodanine and K_S is the solubility constant).

The concentration of **X** may also be quantified via spectrophotometry. In this method, an excess of bromine water is added to the **NX** solution to form substance **A** ($\omega_{\text{Br}}=75.43\%$) (*reaction 6*). Unreacted bromine is then titrated with a solution of hydrazinium chloride (*reaction 7*). **A** reacts with a mixture of pyridine and benzidine to form a red-violet solution (molar absorption coefficient $\epsilon=6.9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). The optical density of the resulting solution is determined, and the concentration of **X** is calculated.

Questions

1. Identify substances **NX**, **Y**, **Z**, and **A**. Write equations for all the reactions.
2. In *reaction 2*, an excess of zinc is added for complete precipitation of gold. Suggest a way to separate gold from zinc powder.
3. Suggest another qualitative reaction for **X**.
4. Find the order in which the precipitates will form with the addition of substituted rhodanine during titration with a AgNO_3 solution. Assume that only chloride and sulfate anions are present in the water, and the concentration of each anion is 250 mg/L. The concentration of rhodanine is 10^{-6} M .

5. Titration of a 10.00 mL aliquot of the **NX** solution required 15.00 mL of a 0.0100 M AgNO_3 solution. Find the initial and equilibrium concentrations of **X**. The concentration of rhodanine is 10^{-6} M.

6. As a result of the spectrophotometric analysis, an optical density value of 0.69 was obtained. Determine the concentration of **X**. Ignore the absorption of radiation by water and the cuvette. Does this value exceed the MAC?

Additional Information

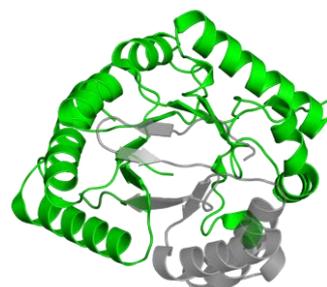
1. The complexation equilibrium constant K of substance **Z** is $K = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = 8.0 \cdot 10^{-22}$, where L is the ligand, M is the complexing agent, and ML_n is the complex compound.

2. The solubility product constant of AgCl and Ag_2SO_4 are $1.56 \cdot 10^{-10}$ and $7.7 \cdot 10^{-5}$, respectively.

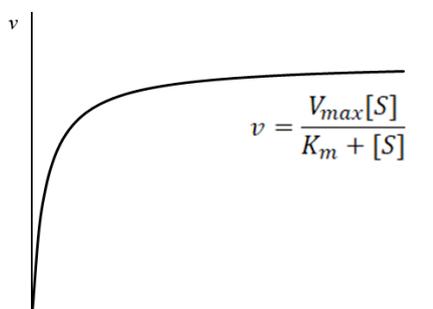
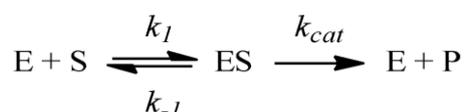
3. The Bouguer-Lambert-Beer law: $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, where A is the optical density, $l = 1 \text{ cm}$ is the cuvette width, C is the molar concentration [mol/L], ε is the molar absorption coefficient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

Problem 4

Enzyme kinetics



Enzymes are protein macromolecules facilitating catalysis of chemical reactions in living organisms. Enzyme catalyzed reactions are described by Michaelis-Menten kinetic scheme



where E – enzyme, S – substrate, ES – enzyme-substrate complex, P – product, k_i – reaction rate constant of corresponding step, rate of enzymatic reaction is described by expression and curve as shown on the picture. Here V_{max} – maximum rate of reaction, K_m – Michaelis constant, [S] – concentration of a substrate.

In order to obtain the expression for rate of enzymatic reaction, you should use three equations:

$$(1) v = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat} \times \boxed{} - \text{rate of enzymatic reaction}$$

$$(2) \frac{d[ES]}{dt} = \boxed{} - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0 - \text{steady-state assumption}$$

$$(3) [E]_0 = \boxed{} + [ES] - \text{total concentration of enzyme}$$

- Identify missing parameters.
- Express V_{max} and K_m through k_1 , k_{-1} , k_{cat} and total concentration of enzyme $[E]_0$ (where it's required) using equations (1)-(3). Assume that all reaction rate constants, total enzyme concentration $[E]_0$ and substrate concentration [S] are known parameters.

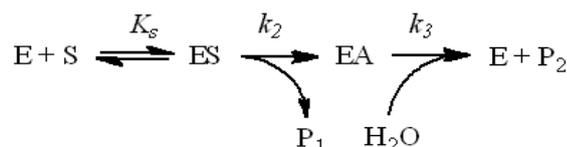
The meaning of k_{cat} is \boxed{a} , Michaelis constant K_m shows specificity of enzyme towards a substrate and if $[S] = K_m$ reaction rate v is equal to \boxed{b} . The ratio k_{cat}/K_m shows catalytic efficiency of enzyme and has unit \boxed{c} .

- Choose one right answer for (a), (b) and (c) from the table below and write an explanation.

Possible answers	
(a)	1) how fast enzyme binds with a substrate
	2) how many catalytic cycles (turnovers) enzyme performs in one unit of time

	3) how many molecules of enzyme are consumed in reaction in one unit of time
(b)	1) $\frac{V_{max}}{4}$
	2) $2V_{max}$
	3) $\frac{V_{max}}{2}$
(c)	1) s^{-1}
	2) $s^{-1} \times M$
	3) $s^{-1} \times M^{-1}$

Many enzymatic reactions are proceeding by so-called three stage mechanism with formation of intermediate acyl-enzyme EA and two products P₁ and P₂



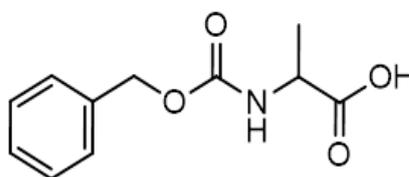
where $K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$. For this scheme kinetic parameters k_{cat} and K_m are related with individual constants next way

$$k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$$

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3}$$

For enzymatic hydrolysis of esters of N-benzyloxycarbonyl-alanine, which is catalyzed by proteinase from streptococcus, next values of k_{cat} and K_m were obtained

Ester	k_{cat}, s^{-1}	$K_m \times 10^{-4}, M$
<i>p</i> -nitrophenolic	120	1.32
<i>m</i> -nitrophenolic	120	1.35
<i>o</i> -nitrophenolic	35.5	6.58
phenolic	82.5	3.64



Structure of N- benzyloxycarbonyl-alanine

4. Assess the values of the individual constants k_2 , k_3 , K_s for each substrate, if K_s does not depend on the structure of leaving group for given substrates and deacylation step is rate limiting (constant k_3) for *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters.

5. Based on the values of k_{cat} and K_m draw on one figure curves of reaction rate v dependence on $[S]$ for given substrates. Assume that $[E]_0$ is the same in all cases.

Problem 5

Introduction to Chemoinformatics



Chemoinformatics is a scientific direction that arose at the intersection of chemistry, biology, pharmacology, mathematics and computer science. It is engaged in the processing of experimental data, and also develops approaches that make it possible to predict in advance the chemical, physical and biological properties of new, including not yet synthesized compounds. Chemoinformatics is also one of the most promising areas of science; every year there is an increase in investment in this area, which has already reached enormous quantities.

Let's imagine the following situation:

1. You are a chemist working at the Institute of High-Energy Compounds and you are faced with the task of finding a nitrogen-containing substance, the oxidation of which to NO_2 in oxygen at a temperature of 1520 K will release the most amount of energy. Try to find it using the data from the following table:

Substance	O_2	H_2O	NO_2	NO	NH_3	N_2H_4
$\Delta H_0^{298}, \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$	0	-241.814	34.192	91.265	-45.94	95.18
c_1	29.934	35.358	60.916	35.038	62.025	108.447
c_2	$7.814 \cdot 10^{-3}$	$-3.396 \cdot 10^{-2}$	$-3.228 \cdot 10^{-2}$	$-1.294 \cdot 10^{-2}$	$-8.963 \cdot 10^{-2}$	$-1.468 \cdot 10^{-1}$
c_3	$-6.698 \cdot 10^{-2}$	1.151	2.341	$6.972 \cdot 10^{-1}$	4.124	7.761
c_4	23.933	64.313	-14.528	8.894	49.621	47.775
c_5	-9.855	-37.394	22.999	-6.554	-25.190	-27.936
c_6	2.574	13.002	-8.123	3.074	7.818	8.594

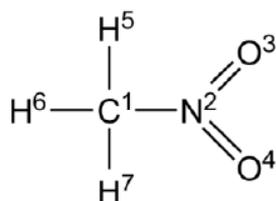
For calculations, use the formula:

$$\Delta H_T - \Delta H_0^{298} = 10 \cdot \left(c_1 x - \frac{2c_2}{x} - c_3 + c_4 x^2 + 2c_5 x^3 + 3c_6 x^4 \right) \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

where $x = \frac{T}{10000 \text{ K}}$; $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$ – constants.

2. Explain how you simplified the search for a potentially perspective substance for solving the task?

But a chemoinformatic chemist must also be able to store information about his compounds. It turns out that the formulas of compounds can be stored not only in the form of those chemical formulas that we are all used to, but also in a matrix form (a matrix is a rectangular table of numbers, which can be considered as a collection of rows and columns). For example, the formula for nitromethane is written as:



	1	2	3	4	5	6	7
1	0	1	0	0	1	1	1
2	1	0	2	2	0	0	0
3	0	2	0	0	0	0	0
4	0	2	0	0	0	0	0
5	1	0	0	0	0	0	0
6	1	0	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0	0

This is a bond matrix that characterizes the bond multiplicity between numbered atoms in a molecule (thus, the intersection of 1 and 2 in the table corresponds to the fact that there is a single bond between atoms with number 1 and with number 2).

- Try to make a bond matrix for cyclopropane.
- Suggest a molecule and give its structural formula if its bond matrix is:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1			1	1	1			
2	1		1	2						
3		1						1	1	1
4		2								
5	1									
6	1									
7	1									
8			1							
9			1							
10			1							

Zeros in the table can be omitted

- Suggest a way to remove redundant information from the bond matrix.
- Is it possible to ignore hydrogen in bond matrices, for example, of hydrocarbons?

JUNIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1

Minerals of Yakutia

1. From the phase diagram we can see that the Sb content in aurostibite is 66.6%, Au 33.3%. $\text{Au:Sb} = 33.3:66.6 = 1:2$, we conclude that the formula of aurostibite is AuSb_2 .

2. The composition of the eutectic mixture is determined from the position of the eutectic point. The Sb content is 34.5%, Au 65.5%. $\text{Au:Sb} = 65.5:34.5 = 1.899:1 = 19:10$, the composition of the eutectic mixture $\text{Au}_{19}\text{Sb}_{10}$. The melting point of the eutectic mixture can be determined from the phase diagram. By definition the eutectic is the line showing the mixture with the lowest melting point. Below this line only the solid mixture can exist. Consequently, the melting point of an eutectic mixture is 380 deg C.

3. Solid state. The liquid state is not formed under any conditions, as incongruent melting occurs. The compound in the liquid state is unstable and disintegrates into two components.

4. 2 Components Au and Sb, 1 phase is liquid, hence we get that $f = 2 - 1 + 2 = 3$.

5. To determine the composition, you have to lower the straight line to the abscissa axis line. The Sb content is 20.0%, Au 80.0%. $\text{Au:Sb} = 80.0:20.0 = 4:1$, the composition of the eutectic mixture Au_4Sb . The melting point is 380°C.

6. The melting temperatures can also be determined from the phase diagram by crossing the liquidus line with the ordinate axis. The melting temperatures of Au and Sb are 1063 and 631°C respectively.

7. The Gibbs energy is calculated using the formula $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. The temperature at standard conditions is 298.15K. $\Delta G^\circ = -54353.22$ J/mol.

8. The equilibrium constant is found from the formula $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ by potentiation method. It is necessary to express $\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$, then raise the exponent to a degree equal to each part of the equation: $e^{\ln K_p} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$. From the mathematical formula

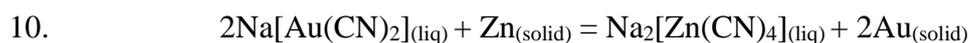
$$e^{\ln x} = x \text{ we get: } K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-54353,22}{8,314 \cdot 298,15}} = 3,33 \cdot 10^9.$$

9. According to Hess's law, the heat effect of reaction is equal to the difference of sum of standard enthalpies of formation of products and sum of standard enthalpies of formation of reagents with their stoichiometric coefficients taken into account.

$$\Delta H_{reaction}^\circ = \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ(\text{reagents})$$

It should also be remembered that the enthalpy of formation of a simple substance in the standard state is 0.

$$\Delta H_{reaction}^\circ = \{4 \cdot 0.5 + 4 \cdot (-425.61)\} - \{8 \cdot (-91.0) + 2 \cdot (-285.84)\} = -400.76 \text{ kJ/mol.}$$



$$11. \quad \left\{ \begin{array}{l} (\text{NaCN}) = \frac{12.25}{49} = 0.25 \text{ mol;} \\ (\text{O}_2) = \frac{16.8}{22.4} = 0.75 \text{ mol;} \\ (\text{H}_2\text{O}) = \frac{7.84}{22.4} = 0.35 \text{ mol;} \\ (\text{Au}) = \frac{108.35}{197} = 0.55 \text{ mol.} \end{array} \right.$$

We calculate by the lack of reagent, NaCN is in the lack .

During the reaction it will be released:

$$Q = -400.76 * \frac{0,25}{8} = -12.52 \text{ kJ/mol.}$$

12. First, the number of atoms per unit cell must be determined.

$$N_{Au} = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4, N_{Sb} = 1 * 8 = 8.$$

The cell is cubic, that's why its volume equals $V_{cell} = a^3 = 6.646^3 = 293.55 \text{ \AA}^3$.

Substitute the values in the formula:

$$k = \frac{\frac{4}{3}\pi(N_{Au}R_{Au}^3 + N_{Sb}R_{Sb}^3)}{V_{cell}}, \text{ hence } k = \frac{\frac{4}{3}\pi(4*1.44^3 + 8*1.59^3)}{293.55} = 0.629.$$

Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1	The chemical formula of aurostibite is determined	1.5
2a	Composition of eutectic mixture is determined	2
2b	Melting point is given	1.5
3a	Possible phase states of compound 1 are determined	2
3b	An explanation is given	2
4	Number of degrees of freedom is determined	1.5
5	Composition at point 3 is determined	1.5
6	Correct melting points for antimony and gold 1 x 2	2
7	Standard Gibbs energy is calculated	1
8	Equilibrium constant is calculated	1
9	Heat effect of reaction is calculated (1)	1
10	Equation of reaction is written (2)	1.5
11	Heat quantity is determined	1.5
12	Molecular packing factor is calculated	3.5
	TOTAL:	23.5

Problem 2

On Environmental Protection

First, we can guess that **X** is cyanide, since the use of cyanide is a common industrial method in gold mining. Most likely, a dilute solution of cyanide with oxygen without heating will not be able to oxidize gold to the oxidation state (OS) +3, so we check OS +1. In this case the coordination number is two and a linear complex is formed with CN^- ligands. We calculate the cation and identify **Y** - $Na[Au(CN)_2]$, which means that **NX** - $NaCN$.

Secondly, we can notice that *reaction 4* is a qualitative reaction on rhodanide (thiocyanate) ions, so in *reaction 3* we can assume that cyanide is transferred to rhodanide (thiocyanate) and from here we can assume that **X** is cyanide.

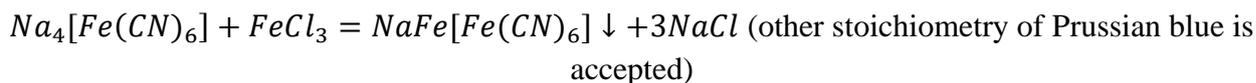
1. Total: **NX** - $NaCN$, **Y** - $Na[Au(CN)_2]$, **Z** - $Na[Ag(CN)_2]$, **A** - $BrCN$.

Reaction equations:

- $4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$
- $2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$
- $CN^- + S_2^{2-} = NCS^- + S^{2-}$
- $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- = [Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH_2O, n = 1,2,3$
- $AgNO_3 + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$
- $NaCN + Br_2 = BrCN + NaBr$
- $2Br_2 + N_2H_5Cl = N_2 \uparrow + 4HBr + HCl$

2. It is enough to add dilute acid: zinc will dissolve, gold will not.

3. If you add Fe^{2+} to a solution containing cyanide anions, heat it for a few minutes, and then add Fe^{3+} solution, you get a blue precipitate of Prussian blue:



- 4.

Precipitate	Anion concentration	Solubility product constant	Equilibrium concentration of silver cation (mol/L)
AgRd	10^{-6} mol/L	$K_s = [Ag^+][Rd^-] = 10^{-18.1}$	$[Ag^+] = 10^{-12.1}$
AgCl	$7.05 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1.56 \cdot 10^{-10}$	$[Ag^+] = 2.21 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	$2.60 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$K_s = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 7.7 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = 0.172$

Silver with substituted rhodamine will precipitate first, then silver chloride, and third, silver sulfate will precipitate.

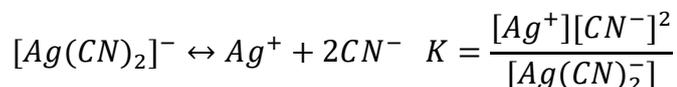
5. Let's find the initial concentration of cyanide anions in the solution:



$$\frac{1}{2}C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$$

$$C(CN^-) = \mathbf{0.0300 \text{ mol/L}}$$

Next, we calculate the equilibrium concentrations of cyanide anions. Since this is the final titration point, $[Ag^+] = 10^{-12.1}$ and all the silver is in the soluble complex form. Considering dilution $[Ag(CN)_2^-] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. From the equation:



We find that $[CN^-] = \mathbf{2.46 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$.

$$6. \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C = 6.9 \cdot 10^4 \cdot C = 0.69.$$

Answer: $C = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \mathbf{0.26 \text{ mg/L}}$. The value exceeds the MAC.

Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1a	Identify of NX 1 p. (if only X is defined – 0.5 points)	1
1b	Identify of substances Y, Z, A 0.5 p. for each	1.5
1c	Reaction equations 1 p. for each (full score for net ionic equation)	7
2	Correct way to separate gold from zinc	0.5
3	Qualitative reaction for cyanide anion	2
4	Correct sequence of precipitate formation	3
5a	Correct initial concentration of cyanide	1
5b	Correct equilibrium concentration of cyanide	2
6a	Calculation of cyanide concentration	1
6b	Indication of excess MAC	1
	TOTAL:	20

Problem 3

Noble Gas Compounds

1. A = XeF₂, B= XeF₄, C= XeF₆, D= F₂, E=XeO₃.

2. 1) Xe + F₂ = XeF₂

2) Xe + 2F₂ = XeF₄

3) Xe + 3F₂ = XeF₆

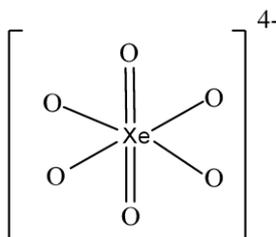
4) XeF₆ + 3H₂O = XeO₃ + 6HF

5) 2XeO₃ + 4KOH = K₄XeO₆ + Xe + O₂ + 2H₂O

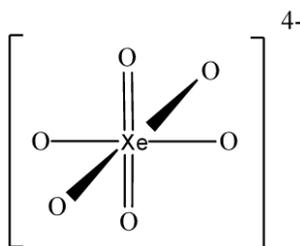
3. For the calculation, you can take 19 mg of XeO₃. $n(\text{XeO}_3) = 0.019/179 = 1.06 \cdot 10^{-4}$ mol. Then the volume of xenon can be found from the reaction data 3 by the general gas equation: $V(\text{Xe}) = (n(\text{XeO}_3) \cdot R \cdot T) / P = (1.06 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 573) / (6,08 \cdot 10^6 \text{ Pa}) = 0.083 \text{ ml}$.

Also, the acceptable solution is: $V(\text{Xe}) = 1.06 \cdot 10^{-4} \cdot 22.4 = 0.0024 \text{ l}$ or 2.4 ml.

4. Structural formula



The spatial structure of the perxenate ion is octahedral



5. The main use of xenon in medicine is anesthesia.

6. Fluorine is convenient to store and transport in the form of xenon fluorides. Xenon fluorides have the strongest oxidizing properties, as a result of which they can be used as oxidizers of rocket fuel.

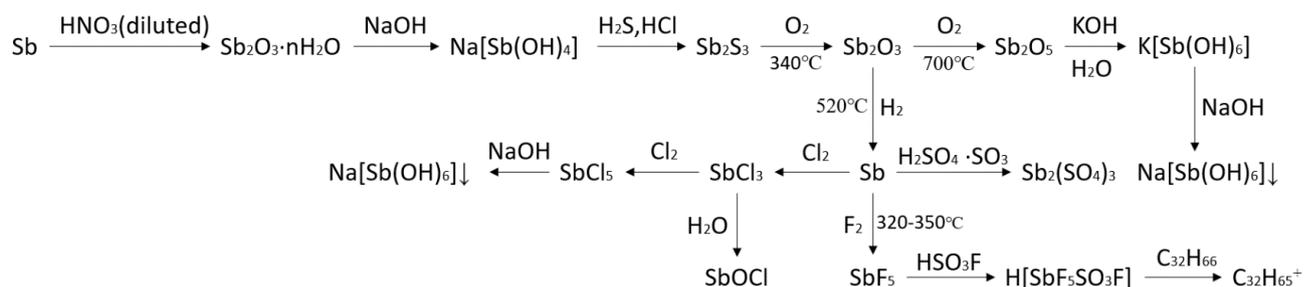
Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1	Correctly determined A-E: 1 point x 5 compounds	5
2a	Correct equations of reactions 1- 4: 1 point for each reaction	4
2b	Correct equations of reaction 5	2
3	Calculation of xenon volume	1

4	Structural formula (1 point) and spatial structure (1 point) of the perxenate ion	2
5	Use as anesthesia	2
6	Compounds – xenon fluorides 1.5 points, oxidizing properties 1 points	2.5
	TOTAL:	18.5

Problem 4

ANTIMONK



Element **X** is antimony. Because this follows from the name of the task and its description (antimonk), but it is also possible to confirm that it is antimony using the mass fraction of the element in **E**. The scheme shows that element **X** was reacted with fluorine, then **E** is fluoride of **X**. From the mass fraction, we can compile a table of various ratios of fluorine atoms and atomic mass of **X** (conditionally, the formula can be represented as **SbF_x**):

Table of atomic mass values of X at various x

Number of fluorine atoms	Atomic mass X, g/mole
1	24.35
2	48.70
3	73.05
4	97.40
5	121.75
6	146.10

In terms of mass and chemical properties, only antimony is suitable. Therefore **E** – SbF₅, **X** – **Sb**.

Antimony usually has valence (III) or (V), which suggests that chlorination of **X** occurs in two stages (**A** – SbCl₃, **B** – SbCl₅). In water, SbCl₃ is hydrolyzed to **I** - SbOCl, which is also confirmed by the mass fraction of antimony in the compound:

$$\omega\%(\text{X}) = 70.29 = \frac{121.75 \text{ g/mole}}{(121.75 + 16 + 35.45) \text{ g/mole}} * 100\%$$

H – Sb₂(SO₄)₃, because the oxidation in oleum occurs up to the +3 oxidation state and this is obtained from the mass fraction of antimony in the compound:

$$\omega\%(\text{X}) = 45.80 = \frac{121.75 \frac{\text{g}}{\text{mole}} * 2}{(121.75 * 2 + 96.07 * 3) \text{ g/mole}} * 100\%$$

F – magic acid of composition **H[SbF₅SO₃F]**

$$\omega\%(\text{X}) = 38.43 = \frac{121.75 \text{ g/mole}}{(121.75 + 19.00 * 6 + 32.07 + 48.00 + 1.01) \text{ g/mole}} * 100\%$$

G is the C₃₂H₆₅⁺ cation. The condition of task gives hints that the cation does not contain **Sb**, and also has the extremely strong acidic properties of magic acid, which is able to protonate hydrocarbons.

Sb is oxidized in concentrated HNO_3 to an oxidation number of +3, so **Y** – $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

M – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ (allowed $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$)

It is known that **L** is a sulfide mineral, then **L** – Sb_2S_3

C – Sb_2O_3 Because during the oxidation of the sulfide mineral, the oxidation number of antimony remains the same. Also, the formula **C** can be obtained from the mass fraction of antimony: it is quite expected that during the roasting of the sulfide, antimony oxide is formed, which is also evidenced by the reduction of **C** with hydrogen to obtain a simple substance **X**. From the mass fraction of antimony, we find the ratio $\text{Sb}:\text{O} = \frac{83.56 \text{ g}}{121.75 \text{ g/mole}} : \frac{16.44 \text{ g}}{16.00 \text{ g/mole}} \approx 0.68:1.03 \approx 1:1.5 = 2:3$.

Accordingly, the formula **C** – Sb_2O_3 .

J – Sb_2O_5

K – $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

D – $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Re action equations:

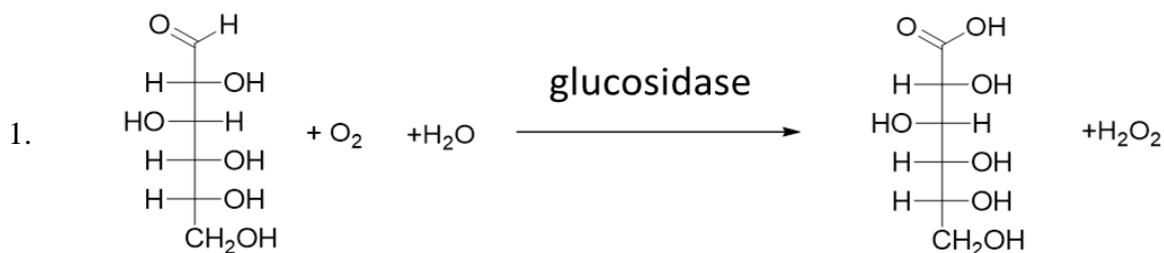
1. $2\text{Sb} + 2\text{HNO}_3 + (n - 1) \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} \uparrow$
2. $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + (n - 3)\text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 \uparrow$
5. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$
6. $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
7. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow + \text{KOH}$
8. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$
9. $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 \uparrow$
10. $2\text{Sb} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SbCl}_3$
11. $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SbCl}_5$
12. $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$
13. $\text{SbCl}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow + 5\text{NaCl}$
14. $2\text{Sb} + 5\text{F}_2 \xrightarrow{320-350^\circ\text{C}} 2\text{SbF}_5$
15. $\text{SbF}_5 + \text{HSO}_3\text{F} \rightarrow \text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]$
16. $\text{H}[\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}] + \text{C}_{32}\text{H}_{66} \rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{65}^+ + [\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}]^- + \text{H}_2 \uparrow$

Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1	For each of the reactions 0.5 p	8
2	Correctly identified substances X,Y,M,L,C,J,K,A,B,E 0.5 p. for each	5
3	Correctly identified substances I,H,D 1 p. for each.	3
4	Correctly identified substances G,F 2 p. for each	4
	TOTAL:	20

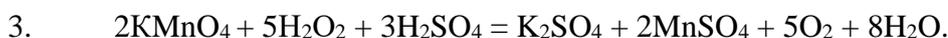
Problem 5

Prussian Blue – Based biosensors

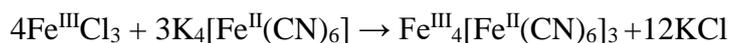


2.

Medium	H ₂ O ₂ as oxidizing agent	H ₂ O ₂ as reducing agent
Acidic	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Neutral	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Alkaline	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



4. Prussian Blue can be synthesized chemically by mixing Potassium ferricyanide and ferric chloride (III):



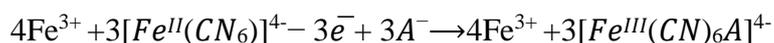
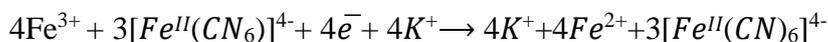
5. Berlin Green $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$

Prussian White contains potassium ions in its composition. The molar mass of Prussian Blue is 859.253 g/mol.

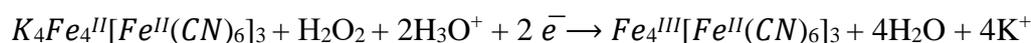
$$w(K) = \frac{n \cdot 39.10}{n \cdot 39.10 + 859.253} \cdot 100\% = 15.4\%, \text{ where } n \text{ is the number of potassium ions.}$$

Solving the equation, we find $n = 4$, then Prussian White is $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$

6. The reactions are



7. Equations that describe the process of electrocatalysis:



Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Grade
1	The reaction equation is written correctly	2
2	The equations of half-reactions are correctly written - 0.5 p. each.	3
3	The correct entry of the reaction equation - 1 p.	1
4	The correct method is proposed for obtaining -1 p.	1
5	The formulas of compounds are correctly written - 1.5 p.	3
6	The reaction equations are correctly written -2 p.	4
7	The correct answer is given-2 p.	4
	TOTAL:	18

SENIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1

Metals of life

1. The colorless gas emitted as a result of the reaction is nitric oxide (II). Let's find the amount of gas using the ideal gas equation of state:

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 0.652 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot (40 + 273.15)} = 6.261 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

It is reasonable to check **X** with oxidation number +2 and +3 in the resulting nitrates.



$$n(X) = 1.5n(\text{NO}) = 9.391 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0.012 \cdot 0.43}{9.391 \cdot 10^{-5}} = 54.95 \text{ g/mol}$$

This corresponds to the molar mass of manganese (**Mn**).



$$n(X) = n(\text{NO}) = 6.261 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0.012 \cdot 0.43}{6.261 \cdot 10^{-5}} = 82.41 \text{ g/mol}$$

There are no metals with this molar mass.

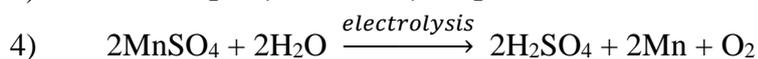
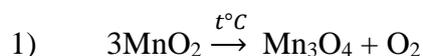
We obtain that **X** is manganese.



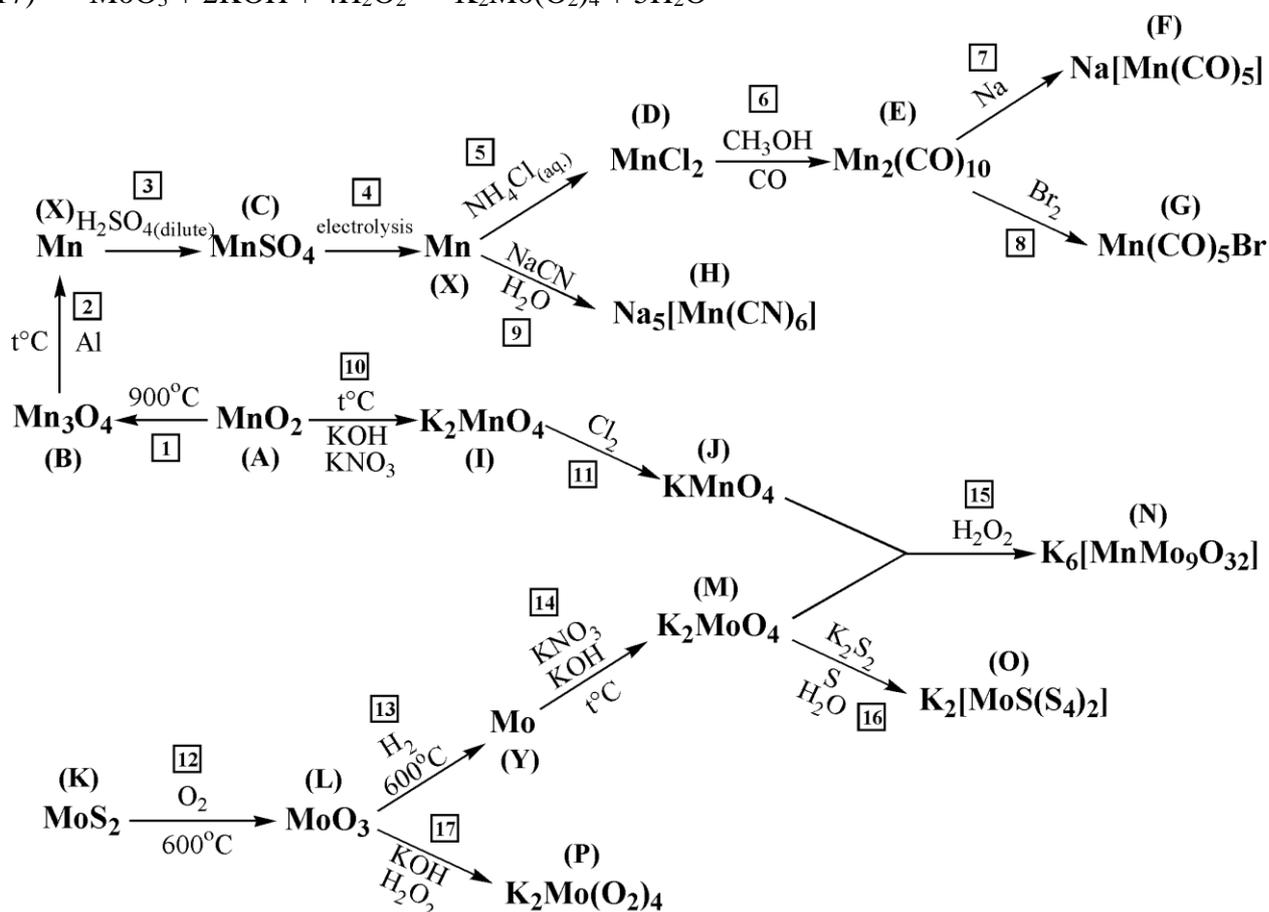
Manganese is in group 6 and period 4 of the long-period table of D.I. Mendeleev. There are non-metals in groups 5 and 7 in period 3. They do not fit the conditions of the problem. The remaining elements in the 5th period are in groups 5 and 7. These are molybdenum and ruthenium. Ruthenium is not on the list of "life metals", then **Y** is molybdenum.

2. The sources of metals in the human body are food, water, and dietary supplements.

3. Reaction equations:

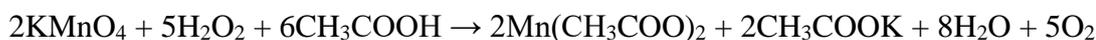


- 5) $\text{Mn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 6) $2\text{MnCl}_2 + 10\text{CO} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{Cl}_2$
- 7) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$
- 8) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$
- 9) $2\text{Mn} + 12\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- 10) $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$
- 12) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
- 13) $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{Mo} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MoO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $2\text{KMnO}_4 + 18\text{K}_2\text{MoO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] + 26\text{KOH} + 8\text{O}_2$
- 16) $\text{K}_2\text{MoO}_4 + 4\text{K}_2\text{S}_2 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{MoS}(\text{S}_4)_2] + 8\text{KOH}$
- 17) $\text{MoO}_3 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$



Reactions 3 and 4 are necessary to purify manganese, because after aluminothermy (reaction 2) manganese can be obtained with impurities.

4. The equation of the reaction occurring during the neutralization of the substance **J**:



5.

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{0.550}{39.10 + 54.94 + 4 \cdot 16.00} = 0.00348 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.5n(\text{KMnO}_4) = 0.00870 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3n(\text{KMnO}_4) = 0.01044 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.00870 \cdot 34.02 = 0.296 \text{ g.}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01044 \cdot 60.06 = 0.627 \text{ g.}$$

$$m_{\text{sol}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0.296}{0.03} = 9.87 \text{ g.}$$

$$m_{\text{sol}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.627}{0.03} = 20.90 \text{ g.}$$

$$V_{\text{sol}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{9.87}{1} = 9.87 \text{ ml}$$

$$V_{\text{sol}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{20.90}{1} = 20.90 \text{ ml}$$

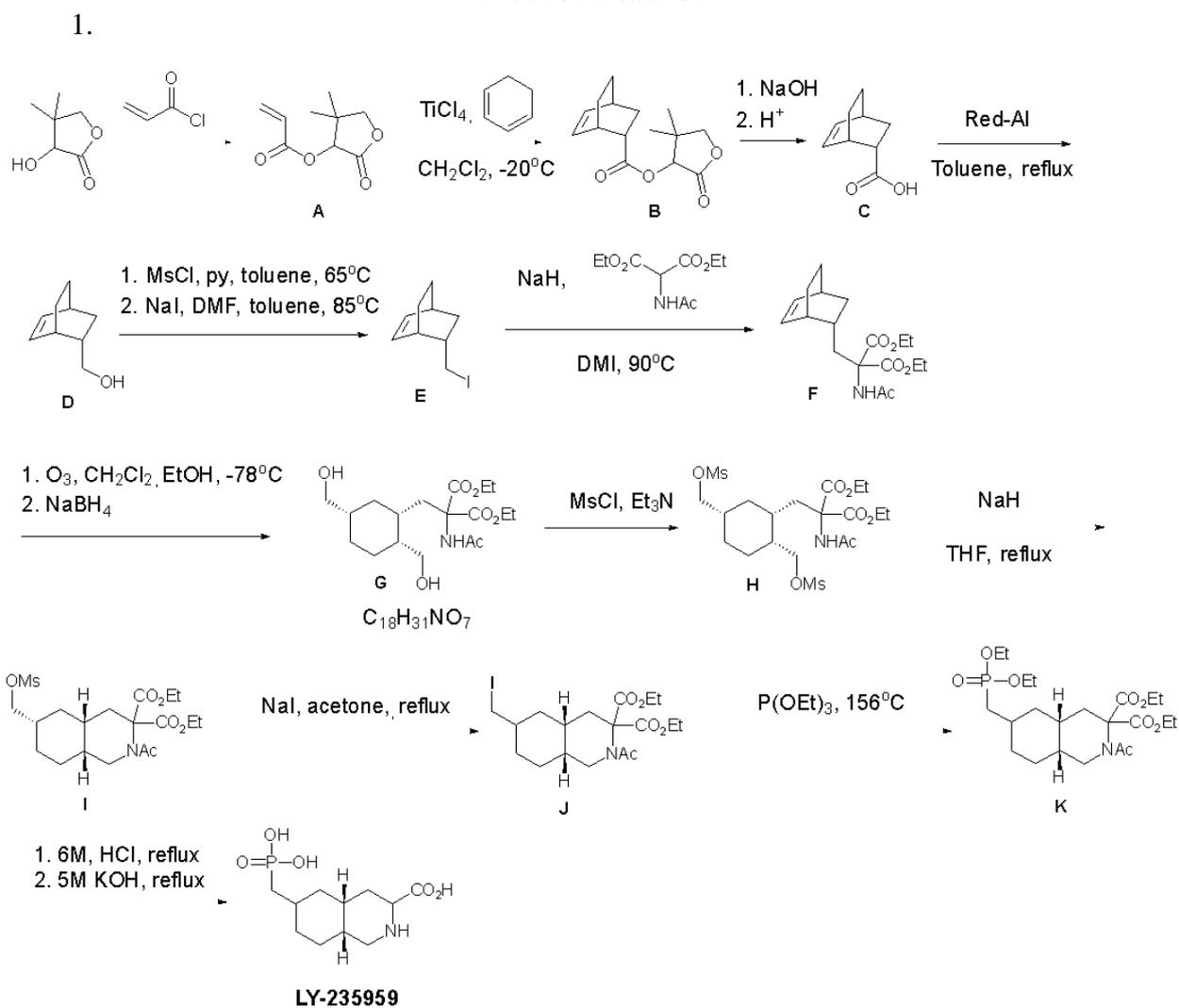
Answer: To obtain a solution for washing, you need to mix 9.87 ml of 3 % hydrogen peroxide solution and 20.90 ml of 3 % acetic acid solution.

Evaluation system:

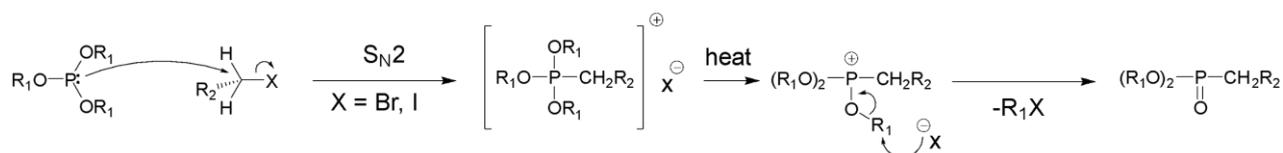
№ question	Evaluation system	Grade
1	Correct identification of elements X and Y by 1 point	2
2	Correct answer (any other reasonable guess is also encouraged) – 0.5 points	0.5
3	0.5 points for each of reactions 1-17, 0.5 points for each correctly identified substance A-P . Correct answer to the question about reactions 3 and 4 – 1 point	17.5
4	Correct reaction equation – 0.5 points	0.5
5	Calculation of the volume of each of the solutions for 0.25 points	0.5
	TOTAL:	21

Problem 2

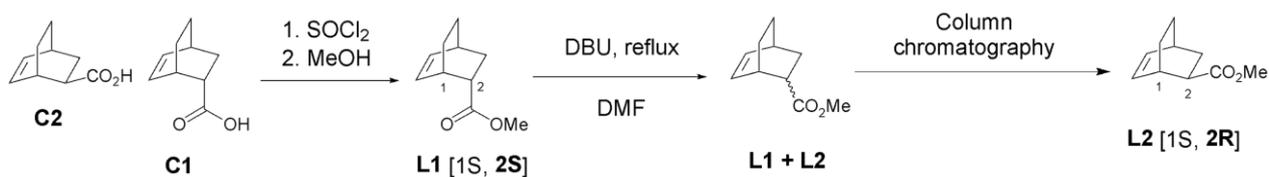
Arbuzov Reaction



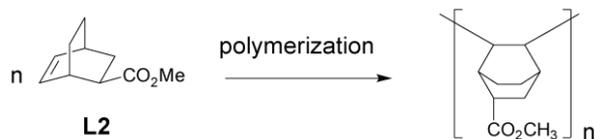
2.



3. The participants should indicate the configuration of *only* one chiral carbon atom. **L1** is the *S* isomer, and **L2** is the *R* isomer.



4.



Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1	For formulas of compounds A-K (Stereochemistry is not counted)	11
2	For the correct mechanism of Arbuzov reaction (Give 2 points if there are minor errors or missing reaction step; give 1 point in case of major error)	3
3	For formulas of compounds C1, C2, L1, and L2 with correct stereochemistry (If C2 and C1 are switched as well as L2 and L1 , then give 0.5 points for each, i.e. 0.5x4 = 2 points)	6
4	For the correct absolute configuration of the chiral atom of L1 and L2	2
5	For the correct polymerization reaction of L2	1.5
	TOTAL:	23.5

Problem 3

Enzyme kinetics

1. In the equations (1) and (2) missing concentrations and reaction rate constants must be filled out according to the law of mass action, in case of equation (3) missing parameter is enzyme concentration. Overall, equations (1) – (3) must be written as shown below.

$$(1) \quad v = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat} \times [ES]$$

$$(2) \quad \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0$$

$$(3) \quad [E]_0 = [E] + [ES]$$

2. To obtain the Michaelis-Menten equation you should use equations (1)-(3), where (1) is the equation where you put all unknown variables. From equation (1) [ES] must be expressed through known parameters. To do that, from equation (3) we express [E] and put it into equation (2)

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{cat} + k_{-1})[ES] = 0$$

after opening the brackets, we can finally express [ES]:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{cat} + k_{-1} + k_1[S]}$$

and then put it into equation (1):

$$v = \frac{k_{cat}k_1[E]_0[S]}{k_{cat} + k_{-1} + k_1[S]}$$

In order to transform this expression in the way which is given below

$$v = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

we divide nominator and denominator by k_1 , because in denominator [S] doesn't have coefficient k_1 . Finally, we obtain next expression

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{\frac{k_{cat} + k_{-1}}{k_1} + [S]}$$

from that we find that

$$V_{max} = k_{cat}[E]_0$$

$$K_m = \frac{k_{cat} + k_{-1}}{k_1}$$

3. Next answers with given explanations are correct

(a)	2) how many catalytic cycles (turnovers) enzyme performs in one unit of time	k_{cat} <u>first order rate constant</u> (with <u>unit s^{-1}</u>). It shows the frequency of chemical reaction act, in other words how often act of reaction occurs in one unit of time. <i>Author's note: key underlined words are enough.</i>
(b)	3) $\frac{v_{max}}{2}$	If we put $[S] = K_m$ in Michaelis-Menten equation, we obtain that $v = \frac{v_{max}}{2}$
(c)	3) $s^{-1} \times M^{-1}$	Since k_{cat} has unit s^{-1} and K_m has unit mol/l (M), then k_{cat}/K_m has unit $s^{-1} \times M^{-1}$

4. Since in all substrates acyl part remains same and only leaving group is different, k_3 is same for all substrates. In case of the *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters k_{cat} values are almost same, so we can assume that $k_{cat} = k_3 = 120 s^{-1}$, since deacylation is rate limiting step. This means that for all substrates k_3 is equal to $120 s^{-1}$. Putting this value, we can find k_2 :

$$k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow k_2 = \frac{k_{cat} k_3}{k_3 - k_{cat}}$$

This gives us, $k_2 = 50 s^{-1}$ for *o*-nitrophenolic ester and $k_2 = 264 s^{-1}$ for phenolic ester, knowing that we can find K_s :

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow K_s = K_m \frac{k_2 + k_3}{k_3}$$

For *o*-nitrophenolic ester $K_s = 9.32 \times 10^{-4} M$ and for phenolic ester $K_s = 1.16 \times 10^{-3} M$. Since K_s doesn't depend on the structure of leaving group, we can use one of the obtained values, or assume $K_s \approx 10^{-3}$. Knowing K_s , we can assess the lower limit of k_2 for *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters.

$$K_m = K_s \frac{k_3}{k_2 + k_3} \Leftrightarrow k_2 = k_3 \left(\frac{K_s}{K_m} - 1 \right)$$

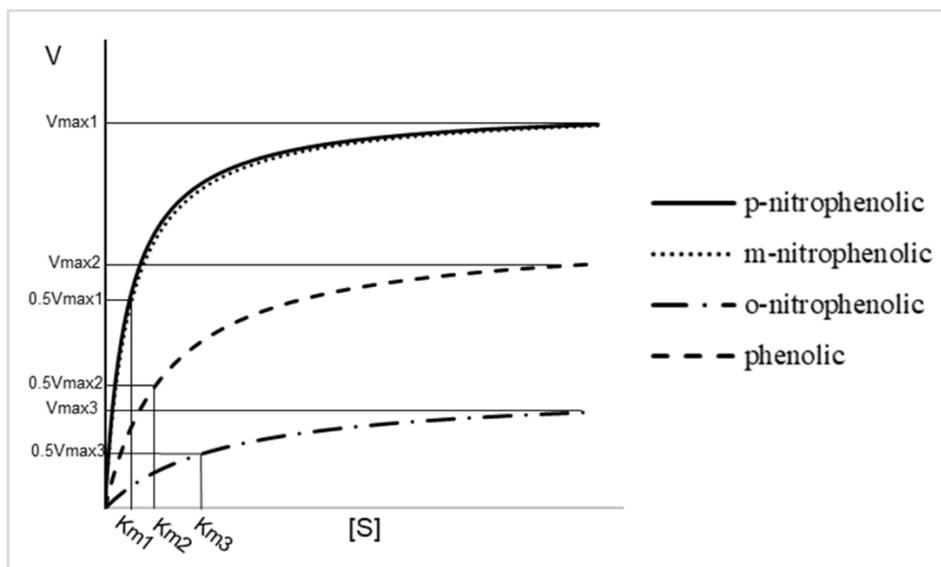
This gives $k_2 = 789 s^{-1}$ and $k_2 = 769 s^{-1}$ for *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters respectively. If put these values into $k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$, obtained k_{cat} values are different from values given in the problem. This is because steady-state assumption doesn't allow precise assessment of individual constants.

To summarize, next values of individual constants are obtained:

Ester	k_3, s^{-1}	k_2, s^{-1}	K_s, M
<i>p</i> -nitrophenolic	120	789	1×10^{-3}
<i>m</i> -nitrophenolic	120	769	1×10^{-3}
<i>o</i> -nitrophenolic	120	50	1×10^{-3}
Phenolic	120	264	1×10^{-3}

Author's note: small variations are possible in calculations due to different approximations. For evaluation answers obtained by a participant are considered first. However, approximations should be made following mathematics rules and in a reasonable range.

5. Michaelis-Menten curves should look next way



Since values of constants in case of *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters are almost same curves will be similar (V_{max1} and K_{m1} on the figure). In case of phenolic and *o*-nitrophenolic esters k_{cat} values are 70% and 30 % from k_{cat} for *p*-nitrophenolic and *m*-nitrophenolic esters, accordingly V_{max2} and V_{max3} are 70% и 30 % from V_{max1} . Michaelis constants can be obtained on the X axis on the point of half of maximum rate. Accordingly, K_{m1} , K_{m2} , K_{m3} are shown on the figure.

Author's note: correct location of critical points such as V_{max} and K_m for each curve and keeping approximate proportions is necessary.

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Grade
1	Correctly written missing parameters (1 point each answer)	3
2	Correct expression of V_{max} и K_m (1 point each answer)	2
3a	Correct choice answer (1 point each answer)	3
3b	Correctly given explanation (1 point each explanation)	3
4	Correct assessment of constants (1 point for each unknown constant)	6
5	Correctly drawn curves (2 points for each curve)	6
	TOTAL:	23

Problem 4

On Environmental Protection

First, we can guess that **X** is cyanide, since the use of cyanide is a common industrial method in gold mining. Most likely, a dilute solution of cyanide with oxygen without heating will not be able to oxidize gold to the oxidation state (OS) +3, so we check OS +1. In this case the coordination number is two and a linear complex is formed with CN⁻ ligands. We calculate the cation and identify the complex **Y** - Na[Au(CN)₂], which means that **NX** - NaCN.

Secondly, we can notice that *reaction 4* is a qualitative reaction on rhodanide (thiocyanate) ions, so in *reaction 3* we can assume that cyanide is transferred to rhodanide (thiocyanate) and from here we can assume that **X** is cyanide.

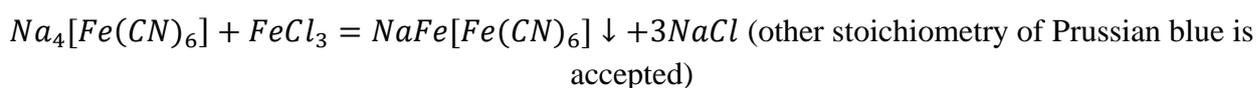
1. Total: **NX** - NaCN, **Y** - Na[Au(CN)₂], **Z** - Na[Ag(CN)₂], **A** - BrCN.

Reaction equations:

1. $4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$
2. $2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$
3. $CN^- + S_2^{2-} = NCS^- + S^{2-}$
4. $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + nNCS^- = [Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH_2O, n = 1,2,3$
5. $AgNO_3 + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$
6. $NaCN + Br_2 = BrCN + NaBr$
7. $2Br_2 + N_2H_5Cl = N_2 \uparrow + 4HBr + HCl$

2. It is enough to add dilute acid: zinc will dissolve, gold will not.

3. If you add Fe²⁺ to a solution containing cyanide anions, heat it for a few minutes, and then add Fe³⁺ solution, you get a blue precipitate of Prussian blue:



- 4.

Precipitate	Anion concentration	Solubility product constant	Equilibrium concentration of silver cation (mol/L)
AgRd	10 ⁻⁶ mol/L	$K_s = [Ag^+][Rd^-] = 10^{-18.1}$	$[Ag^+] = 10^{-12.1}$
AgCl	7.05 · 10 ⁻³ mol/L	$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$	$[Ag^+] = 2.21 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	2.60 · 10 ⁻³ mol/L	$K_s = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 7.7 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = 0.172$

Silver with substituted rhodamine will precipitate first, then silver chloride, and third, silver sulfate will precipitate.

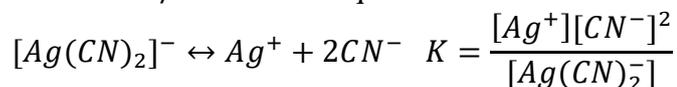
5. Let's find the initial concentration of cyanide anions in the solution:



$$\frac{1}{2}C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$$

$$C(CN^-) = \mathbf{0.0300 \text{ mol/L}}$$

Next we calculate the equilibrium concentrations of cyanide anions. Since this is the final titration point, $[Ag^+] = 10^{-12.1}$ and all the silver is in the soluble complex form. Considering dilution $[Ag(CN)_2^-] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. From the equation:



We find that $[CN^-] = \mathbf{2.46 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$.

$$6. \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C = 6.9 \cdot 10^4 \cdot C = 0.69.$$

Answer: $C = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \mathbf{0.26 \text{ mg/L}}$. The value exceeds the MAC.

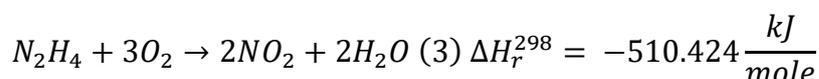
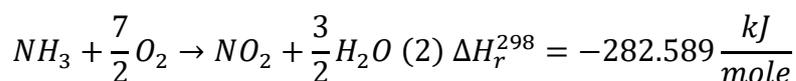
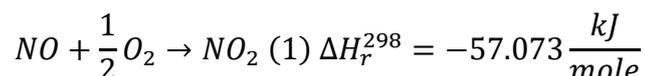
Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1a	Identify of NX 1 p. (if only X is defined – 0.5 points)	1
1b	Identify of substances Y, Z, A 0.5 p. for each	1.5
1c	Reaction equations 0.5 p. for each (full score for net ionic equation)	3.5
2	Correct way to separate gold from zinc	0.5
3	Qualitative reaction for cyanide anion	2
4	Correct sequence of precipitate formation	3
5a	Correct initial concentration of cyanide	1
5b	Correct equilibrium concentration of cyanide	1.5
6a	Calculation of cyanide concentration	1
6b	Indication of excess MAC	1
	TOTAL:	16

Problem 5

Introduction to Chemoinformatics

1. With a change in temperature, the enthalpies of reactions do not change so much, therefore, a correlation of the new values of the heat of combustion with the heat of combustion at 298 K can be observed. It is also clear from the chemical properties that hydrazine is less stable than ammonia, and the oxidation of NO does not release so much amount of heat. Therefore, with increasing temperature, it can be assumed that hydrazine will release the most amount of heat. Let's calculate the enthalpies of reactions at 298 K:



2. It can be seen that the most amount of heat release is observed during the oxidation of hydrazine. Let's calculate the heat of reaction of combustion of hydrazine at a temperature of 1520K:

$$x = \frac{T}{10000 \text{ K}} = \frac{1520}{10000} = 0.152$$

$$\Delta H^{1520}(O_2) = 0 \frac{kJ}{mole} +$$

$$+10 \cdot \left(29.934 \cdot 0.152 - \frac{2 \cdot 7.814 \cdot 10^{-3}}{0.152} + 6.698 \cdot 10^{-2} + 23.933 \cdot 0.152^2 - 2 \cdot 9.855 \cdot 0.152^3 + 3 \cdot 2.574 \cdot 0.152^4 \right) \frac{kJ}{mole} = 50.020 \frac{kJ}{mole}$$

$$\Delta H^{1520}(H_2O) = -241.814 \frac{kJ}{mole} +$$

$$+10 \cdot \left(35.358 \cdot 0.152 + \frac{2 \cdot 3.396 \cdot 10^{-2}}{0.152} - 1.151 + 64.313 \cdot 0.152^2 - 2 \cdot 37.394 \cdot 0.152^3 + 3 \cdot 13.002 \cdot 0.152^4 \right) \frac{kJ}{mole} = -182.671 \frac{kJ}{mole}$$

$$\Delta H^{1520}(NO_2) = 34.192 \frac{kJ}{mole} +$$

$$+10 \cdot \left(60.916 + \frac{2 \cdot 3.228 \cdot 10^{-2}}{0.152} - 2.341 - 14.528 \cdot 0.152^2 + 2 \cdot 22.999 \cdot 0.152^3 - 3 \cdot 8.123 \cdot 0.152^4 \right) \frac{kJ}{mole} = 105.750 \frac{kJ}{mole}$$

$$\Delta H^{1520}(N_2H_4) = 95.18 \frac{kJ}{mole} +$$

$$+10 \cdot \left(108.447 + \frac{2 \cdot 1.468 \cdot 10^{-1}}{0.152} - 7.761 + 47.775 \cdot 0.152^2 - 2 \cdot 27.936 \cdot 0.152^3 + 3 \cdot 8.594 \cdot \right.$$

$$\left. \cdot 0.152^4 \right) \frac{kJ}{mole} = 210.939 \frac{kJ}{mole}$$

Then

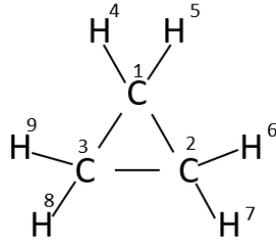
$$\Delta H_{combustion}^{1520}(N_2H_4) = \sum_{prod} c_i \Delta H_i^{1520} - \sum_{reag} c_i \Delta H_i^{1520} = \left(2 \cdot \left(-182.671 \frac{kJ}{mole} \right) + 2 \cdot \right.$$

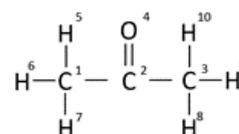
$$\left. \cdot 105.750 \frac{kJ}{mole} - 3 \cdot 50.02 \frac{kJ}{mole} - 210.939 \frac{kJ}{mole} \right) = -514.841 \frac{kJ}{mole}$$

$$\Delta H_{combustion}^{1520}(NO) = -60.157 \frac{kJ}{mole}$$

$$\Delta H_{combustion}^{1520}(NH_3) = -372.0385 \frac{kJ}{mole}$$

3. Bond matrix for cyclopropane:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	1	1	1				
2	1		1			1	1		
3	1	1						1	1
4	1								
5	1								
6		1							
7		1							
8			1						
9			1						



4. One of the variants for the substance is acetone:

5. It can be seen that the bond matrices are symmetrical, so you can remove duplicate values.

6. In addition, in the case of hydrocarbons and many other organic substances, hydrogen atoms can be neglected, since they can be easily built by the valency of carbon.

An example of a shortcut cyclopropane bond matrix:

	1	2	3
1		1	1
2			1

Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Grade
1	Correctly calculated enthalpy of combustion of a substance (Give 4 points in case of minor error)	6
2	Any logical method, except for enumeration of all options	3
3	Bond matrix of cyclopropane	1
4	Any substance that fits the given bond matrix	1.5
5	Any correct method given	2.5
6	Correct answer is given	2.5
	TOTAL:	16.5