



Министерство образования и науки Республики Саха (Якутия)  
 ГАУ ДО «Малая академия наук Республики Саха (Якутия)»  
 ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»  
 ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени  
 М.К. Аммосова»

*XXX Международная олимпиада школьников*

«ТУЙМААДА»

Химия

*XXX International school olympiad*

"TUUMAADA"

Chemistry

*learning*

*guidance*

SUPPORT

**COACH**

*direction*

**advice**

**knowledge**

*skill*

*student*

**motivation**

**training**

**LEARN**



ГОД ПЕДАГОГА  
И НАСТАВНИКА

#### **Состав методической комиссии международной олимпиады «Туймаада-2023» (ХИМИЯ)**

1. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»» – председатель;
2. Спиридонов Александр Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник - руководитель лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова» – член;
3. Верейкина Виктория Васильевна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
4. Голиков Алексей Николаевич, аспирант университета Myongji (Респ. Корея), – член;
5. Емельянов Георгий Петрович, аспирант Корейского научно-исследовательского института биологических наук и биотехнологии (Респ. Корея), – член;
6. Оконешников Артур Алексеевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
7. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
8. Решетников Виктор Петрович, студент факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
9. Сивцев Семен Исаевич, младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
10. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
11. Степанова Татьяна Сергеевна, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», – член.

#### **Состав жюри международной олимпиады «Туймаада-2023» (ХИМИЯ)**

1. Спиридонов Александр Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник - руководитель лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – председатель;
2. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»», – заместитель председателя;
3. Данилова Сахаяна Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – секретарь;
4. Охлопкова Айталиа Алексеевна, д.т.н., профессор, руководитель ОП «Фундаментальная и прикладная химия» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», действительный член Академии наук Республики Саха (Якутия), – член;
5. Верейкина Виктория Васильевна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
6. Маркова Марфа Алексеевна, младший научный сотрудник лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
7. Оконешников Артур Алексеевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
8. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
9. Сивцев Семен Исаевич, младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
10. Сидорова Долгуйаана Николаевна, ассистент химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член;
11. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
12. Степанова Татьяна Сергеевна, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», – член;

13. Стручкова Татьяна Семеновна, к.т.н., доцент химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член.

*Авторы заданий: Спиридонов А.М., 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-2023» 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 – member;
3. Vereykina Victoria Vasilievna, PhD in Chemistry Sciences, Laboratory of Technogenic Gas Hydrates, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – member;
4. Golikov Aleksei Nikolaevich, PhD student of the Chemistry Department, Myongji University (South Korea) – member;
5. Emelyanov Georgiy Petrovich, PhD student of the Korea Research Institute of Biological Sciences and Biotechnology (South Korea) – member;
6. Okoneshnikov Artur Alekseevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
7. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
8. Reshetnikov Victor Petrovich, a student of the Faculty of Materials Science, Moscow State University – member;
9. Sivtsev Semyon Isaevich, a junior researcher of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
10. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University – member;
11. Stepanova Tatyana Sergeevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University – member;

#### **Jury structure of the International Olympiad «Tuymaada-2023» 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. Okhlopkova 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. Vereykina Victoria Vasilievna, PhD in Chemistry Sciences, Laboratory of Technogenic Gas Hydrates, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences - member
6. Markova Marfa Alekseevna, a junior researcher of the Laboratory of Materials Science, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
7. Okoneshnikov Artur Alekseevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
8. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
9. Sivtsev Semyon Isaevich, a junior researcher of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
10. Sidorova Dolguyaana Nikolaevna, assistant of the Chemical department of the Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University – member;
11. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University – member;
12. Stepanova Tatyana Sergeevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University – member;
13. Struchkova Tatyana Semenovna, PhD in Technical Sciences, the associate professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University – member;

*Authors of problems: Spiridonov A.M., 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 Aluminum 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 Caesium 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 [278]	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 Nh Nihonium [278]	atomic number Symbol name 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 <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag <sup>+</sup>	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba <sup>2+</sup>	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca <sup>2+</sup>	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg <sup>2+</sup>	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn <sup>2+</sup>	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg <sup>2+</sup>	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb <sup>2+</sup>	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn <sup>2+</sup>	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

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

# МЛАДШАЯ ЛИГА

## Задание 1.

### ЭЛЕМЕНТЫ ОДНОЙ ГРУППЫ



Простые вещества  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , элементы которых принадлежат к одной группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева, обладают высокой реакционной способностью, и в природе существуют в основном в виде соединений. Известно, что природный изотоп элемента вещества  $X_1$  может быть использован в ЯМР-спектроскопии.

Примечательно, что данные вещества могут взаимодействовать между собой, образуя бинарные соединения. При взаимодействии  $X_1$  и  $X_2$  может образовываться целый ряд газообразных соединений, состав которых зависит от условий проведения реакции. Вещество **A**, полученное прямым взаимодействием  $X_1$  и  $X_2$  (*реакция 1*) содержит в своем составе 38.35% элемента  $X_2$  по массе. Однако при избытке  $X_1$  образуется газообразное вещество **B** (*реакция 2*). Желтовато-серую жидкость **C** можно получить двумя способами: либо при взаимодействии  $X_1$  и  $X_3$  в более жестких условиях при нагревании до 200 °С (*реакция 3*), либо при 10°С путем взаимодействия веществ **A** и  $X_3$  с выделением  $X_2$  (*реакция 4*). Кроме того, при взаимодействии веществ **C** и **A** получается бесцветное твердое соединение **D** (*реакция 5*).

Вещество **D** содержит в себе все три элемента простых веществ  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , его молекулярная масса равна 229,5 г/моль, а массовые доли элементов соотносятся как:

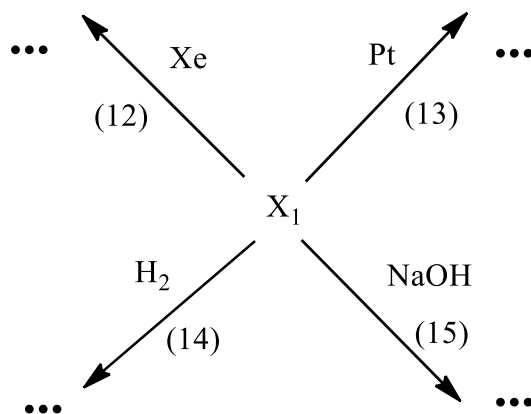
$$X_1 : X_2 : X_3 = 3,21 : 1 : 2,25$$

Также известно, что вещества **A**, **B** и **C** легко гидролизуются, при этом вещество **C** гидролизуетея со взрывом (*реакции 6-8*).

Простые вещества  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  также по-разному взаимодействуют с водой. Так,  $X_1$  взаимодействует с водой со взрывом, а вещества  $X_2$  и  $X_3$  в воде диспропорционируют (*реакции 9-11*).

Еще раз отметим выдающиеся свойства вещества  $X_1$ , он может вступать в реакции с различными веществами, как например (*реакции 12-15*):





**Вопросы:**

1. Определите вещества **X<sub>1</sub>**, **X<sub>2</sub>**, **X<sub>3</sub>**, **A**, **B**, **C** и **D**. Опишите физические свойства простых веществ **X<sub>1</sub>**, **X<sub>2</sub>** и **X<sub>3</sub>**, предложите структуру вещества **D**, ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения *реакций 1-15*.

**Задание 2**

**"КАК МНОГО МЕСТА ТАМ, ВНИЗУ"**



Нанотехнология — это создание и использование материалов и устройств, имеющих нанометровые размеры, т. е. работа на уровне атомов, молекул и супрамолекулярных структур. Приставка «нано» происходит от греческого слова «нанос», что означает «карлик» или «гном» и в международной системе единиц (СИ), равна одной миллиардной части исходной единицы. Сегодня нанотехнологии активно используются в различных областях таких, как машиностроение, промышленность, сельское хозяйство, электроника, экология, фармацевтика, медицина и многих других.

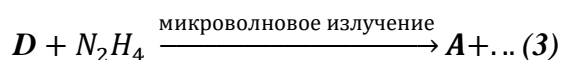
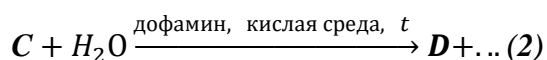
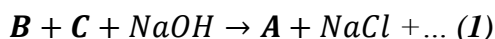
Магнитные наночастицы на основе **A** представляют собой перспективный материал для разработки селективных контрастирующих веществ для магнитно-резонансной томографии (МРТ), лечения рака с помощью гипертермии, доставки лекарств. Практически используемые методы синтеза магнитных наночастиц включают в себя ряд основных: соосаждение, термическое разложение, гидротермальный, микроэмульсионный и микроволновые методы. Рассмотрим наиболее простые методы получения **A**.

Для получения **A** чаще всего используется метод соосаждения. Этот метод основан на получении **A** из раствора солей **B** и **C** путем добавления основания в инертной атмосфере при комнатной или повышенной температуре (*реакция 1*). Также одним из простых методов получения наночастиц **A** является метод микроволнового синтеза. Этот метод позволяет получать монодисперсные стержневые магнитные наночастицы **A**. Синтез состоит из двух стадий. На первом этапе получают прекурсор\* **D**, модифицированный дофамином путем гидролиза водного раствора **C** (*реакция 2*). На втором этапе **D** подвергают воздействию микроволнового излучения в присутствии гидразина в качестве восстановителя (*реакция 3*).

\*Прекурсор – (лат. praecursor — предшественник), вещество, которое может выступать в качестве исходного компонента для синтеза более сложного вещества.

**Вопросы:**

Ниже представлены описанные выше схемы синтеза **A**.



1. Определите вещества **A-D**, металл **M**, если известны следующие данные:

**A** – смешанный оксид металла **M**. **D** -гидроокисел **M**.

Соединение	<b>A</b>	<b>B</b>
Массовая доля металла, %	72,4	44,1

Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения *реакций (1-3)*
3. Для каких целей в синтезе прекурсора **D** используют дофамин?
4. Сколько граммов исходных компонентов потребуется для получения 2.0 г **A** методом соосаждения? Считать, что реакция идет с количественным выходом.
5. От чего зависят магнитные характеристики материалов на основе образующихся наночастиц?
6. Какие особые свойства магнитных наночастиц **A** позволяют использовать их для перечисленных медицинских применений.
7. Назовите минерал с химической формулой **A**.

### Задание 3

#### МЕТОД ГИЛЛЕСПИ

Метод отталкивания локализованных электронных пар валентной оболочки центрального атома (метод Гиллеспи) - один из подходов в химии, необходимый для объяснения и предсказания геометрии молекул. Согласно этой теории, молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимально. Исходными данными для указанного метода являются число связанных с центральным атомом других атомов, валентные возможности всех связанных атомов, количество электронов на внешнем слое центрального атома.

При рассмотрении геометрической формы молекулы методом Гиллеспи её формула записывается в виде  $A X_n E_m$ , где  $A$  – центральный атом;  $X$  – лиганды, с которым центральный атом образует химическую связь, то есть даёт связывающие электронные пары;  $E$  – неподелённая электронная пара;  $n, m$  – соответственно число связывающих и неподелённых электронных пар.

Для того чтобы определить строение молекулы методом Гиллеспи, предлагается следующий порядок действий:

1. На основании формулы молекулы определяется число лигандов  $n$ , с которыми центральный атом образует связь и записывается формула  $A X_n E_m$  с указанием значения  $n$ .
2. Находится общее число связывающих и неподелённых электронных пар ( $n + m$ ) по формуле:

$$(n + m) = \frac{1}{2} \cdot (N_0 + N_L - z) - \pi$$

где  $N_0$  – число электронов центрального атома на его внешнем электронном слое;  $N_L$  – число электронов лигандов, участвующих в образовании связей с центральным атомом;  $\pi$  – число  $\pi$ -связей в молекуле;  $z$  – заряд иона (в случае определения строения молекулярного аниона).

3. Определяется пространственное расположение всех электронных пар (*таблица 1, столбец 2*).
4. Находится число неподелённых электронных пар  $m$  и уточняется формула молекулы  $A X_n E_m$  (указывается значение  $m$ ).
5. Устанавливается геометрия молекулы (*таблица 1, столбец 3*).

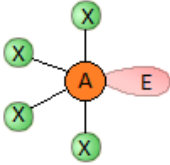
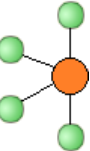
Дополнения к методу Гиллеспи:

Каждая молекула представляет собой геометрическую фигуру, вписанную в сферу. Молекула будет иметь минимум энергии, если все связывающие электронные пары будут



равноудалены друг от друга на поверхности сферы. Неподелённая электронная пара занимает на сфере большую площадь, что приводит к уменьшению валентного угла. Чем больше в молекуле неподелённых электронных пар  $E$ , тем меньше валентный угол.

Таблица 1. Геометрия молекул

Тип молекулы	Пространственное расположение электронных пар	Геометрия молекулы
$AX_4E$	<p>Тригональная бипирамида</p> 	<p>Дисфеноид</p> 
$AX_3E_2$	Тригональная бипирамида	Т-образная форма
$AX_2E_3$	Тригональная бипирамида	Линейная
$AX_6$	Октаэдр	Октаэдр
$AX_5E$	Октаэдр	Квадратная пирамида
$AX_4E_2$	Октаэдр	Плоский квадрат
$AX_2$	Линейное	Линейная
$AX_3$	Плоский треугольник	Плоский треугольник
$AX_2E$	Плоский треугольник	Угловая
$AX_4$	Тетраэдр	Тетраэдр
$AX_3E$	Тетраэдр	Тригональная пирамида
$AX_2E_2$	Тетраэдр	Угловая
$AX_5$	Тригональная бипирамида	Тригональная бипирамида

Дипольный момент молекулы

Дипольный момент  $\mu$  – это векторная величина. Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех связей. Дипольный момент

многоатомной молекулы зависит не только от полярности отдельных связей в молекуле, но и от геометрической формы молекулы.

Например, в линейной молекуле  $\text{CO}_2$  каждая из связей  $\text{C}-\text{O}$  полярна, а молекула в целом неполярна ( $\mu(\text{CO}_2)=0$ ), так как дипольные моменты связей компенсируют друг друга (рис. 1). В угловой молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  связи расположены под углом и векторная сумма дипольных моментов двух связей выражается диагональю параллелограмма (рис. 1). Если  $\mu \neq 0$ , то молекула полярна.

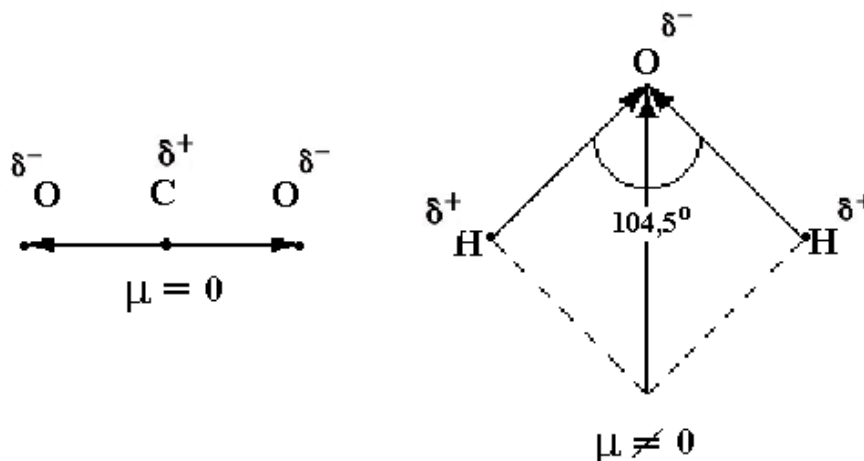


Рисунок 1. Дипольные моменты молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$

**Вопросы:**

1. Определите геометрию и нарисуйте пространственное расположение электронных пар молекулы (иона) с использованием метода Гиллеспи для следующих соединений:



2. Определите возможные формулы молекул, состоящих из одного центрального атома серы (S) и атомов кислорода (O) и хлора (Cl), если известно, что общее число связывающих и неподелённых электронных пар в молекуле равно 4. Нарисуйте геометрию молекул.

3. Определите полярность молекул:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Ответ подтвердите изображением дипольного момента молекулы.

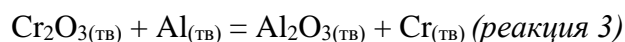
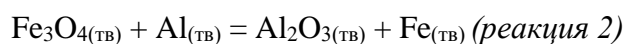
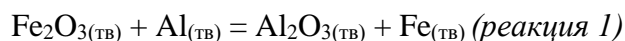
## Задание 4

### АЛЮМИНОТЕРМИЯ

Возможность восстановления металлов из их оксидов с помощью алюминия была открыта русским ученым Николаем Бекетовым в середине XIX века. Позднее немецкий химик Ганс Гольдшмит в 1895 году изобрел состав так называемой «термитной смеси» для осуществления алюминотермической реакции, которая и по сей день широко используется для получения металлов и сплавов из их оксидов.

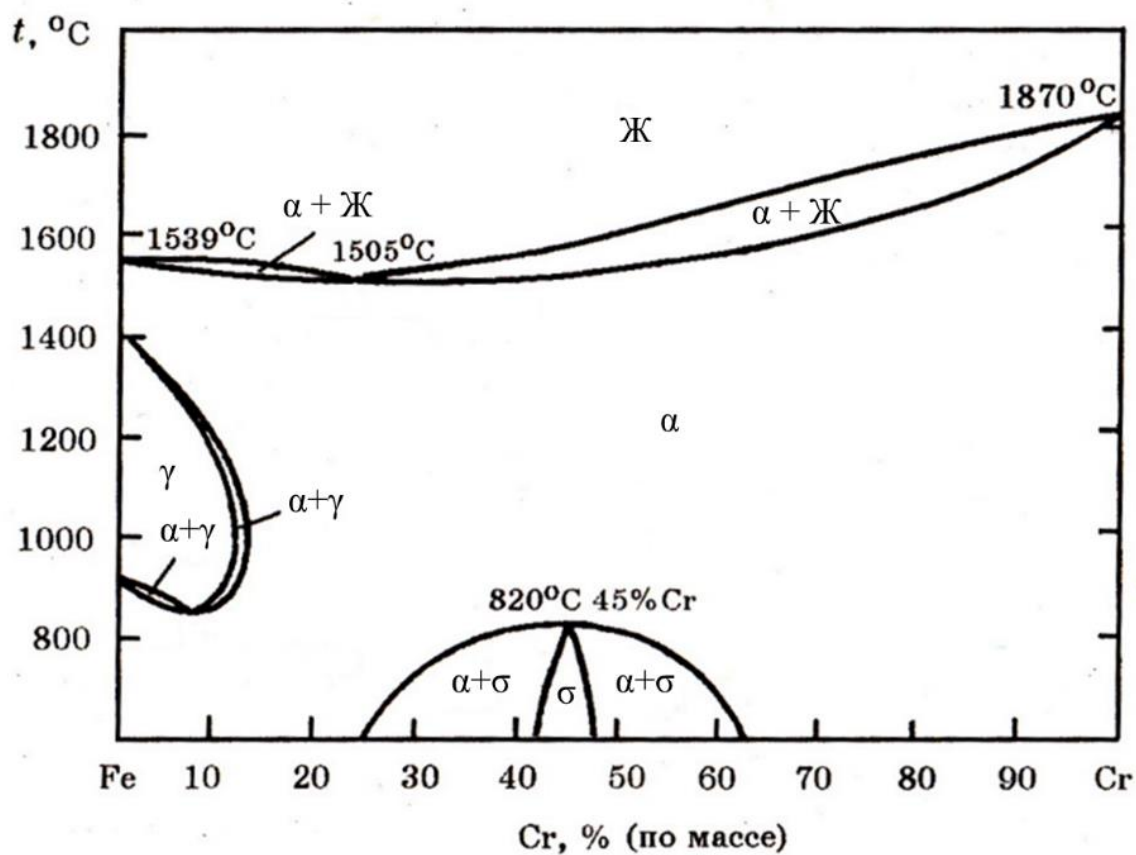
#### Вопросы:

1. Движущей силой алюминотермической реакции является выделение большого количества теплоты. Как называются химические реакции с выделением теплоты?
2. Расставьте коэффициенты и рассчитайте тепловой эффект следующих реакций, используя приведенные в таблице значения теплот образований веществ.



Вещество	Q <sub>обр</sub> , кДж/моль
Al <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	1675.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	822.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(ТВ)</sub>	1120
Cr <sub>2</sub> O <sub>3(ТВ)</sub>	1128
Al <sub>(ТВ)</sub>	0
Fe <sub>(ТВ)</sub>	0
Cr <sub>(ТВ)</sub>	0

3. Напишите, какая из выше перечисленных термитных смесей в расчете на 1 г стехиометрической смеси будет иметь наибольший тепловой эффект. Ответ подтвердите расчетами.
4. Рассчитайте состав термитной смеси для получения 1 г феррохрома с содержанием хрома w(Cr)=60%. Для расчетов используйте реакции 1 и 3, ответ выразите в граммах.
5. Ниже приведена фазовая диаграмма Fe-Cr



где Ж – жидкая фаза (расплав), α, γ, σ – твердые фазы.

Напишите, в каком фазовом состоянии будет находиться феррохром, полученный в пункте 4, по окончании реакции. Ответ подтвердите расчетами. Считайте, что только 60% теплоты, выделенной в ходе реакции, идет на нагревание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe и Cr. Изменением удельной теплоемкости веществ ( $C_{\text{уд}}$ ) при изменении температуры можно пренебречь.

Вещество	$C_{\text{уд}}$ , Дж/кг $\times$ °C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1350
Fe	670
Cr	850

## Задание 5

### МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ S-АРИЛИРОВАНИЯ ТИОГИДАНТОИНОВ

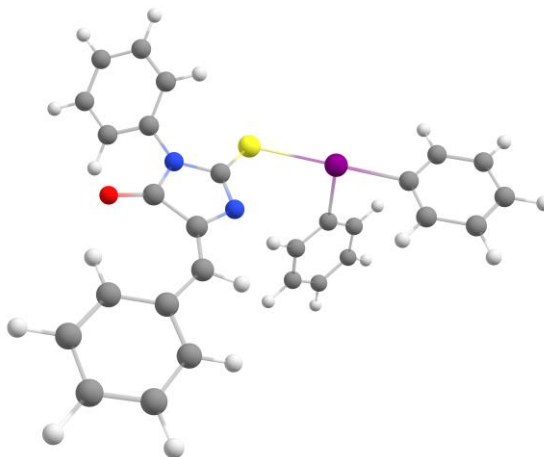


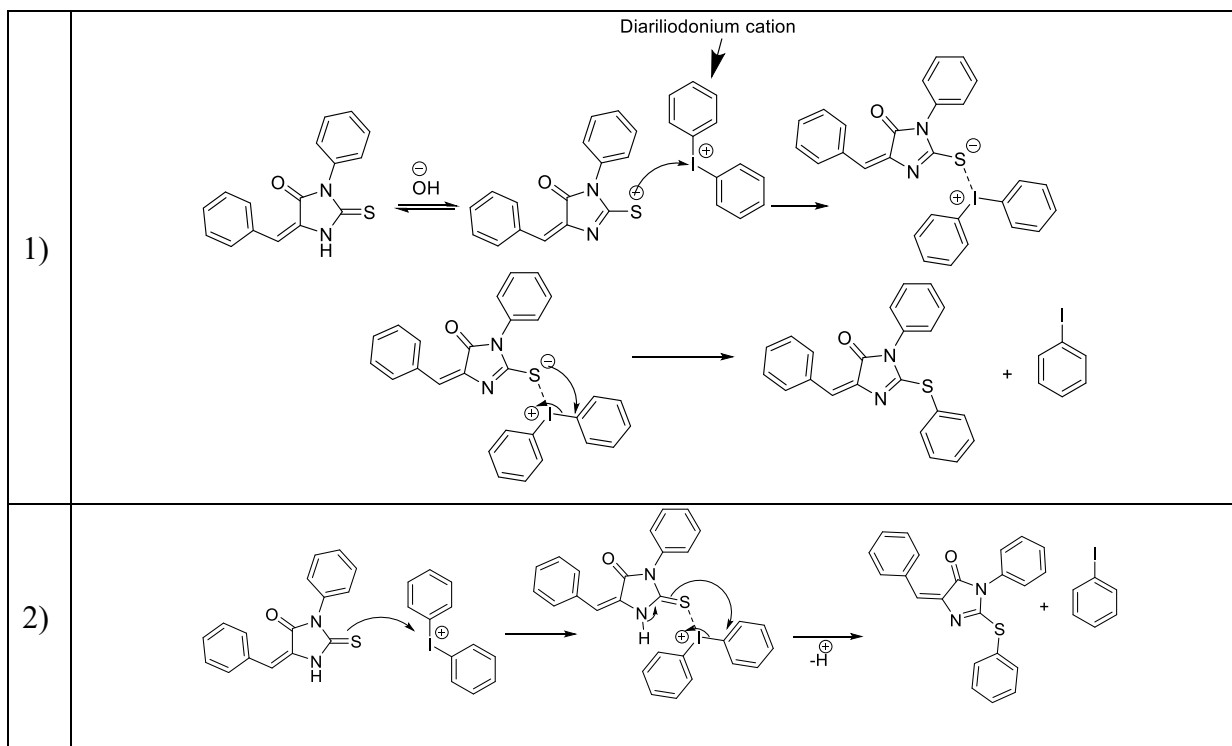
Рисунок 1. Тиогидантоин (слева) реагирует с катионом диарилиодония (справа). Двойные связи опущены.

Гидантоины получили широкую известность благодаря их противосудорожным свойствам, что делает их применимыми в качестве средств от эпилепсии. Однако их серные аналоги – тиогидантоины (рис. 1) также обладают биологической активностью и могут применяться в качестве лекарств от некоторых форм рака.

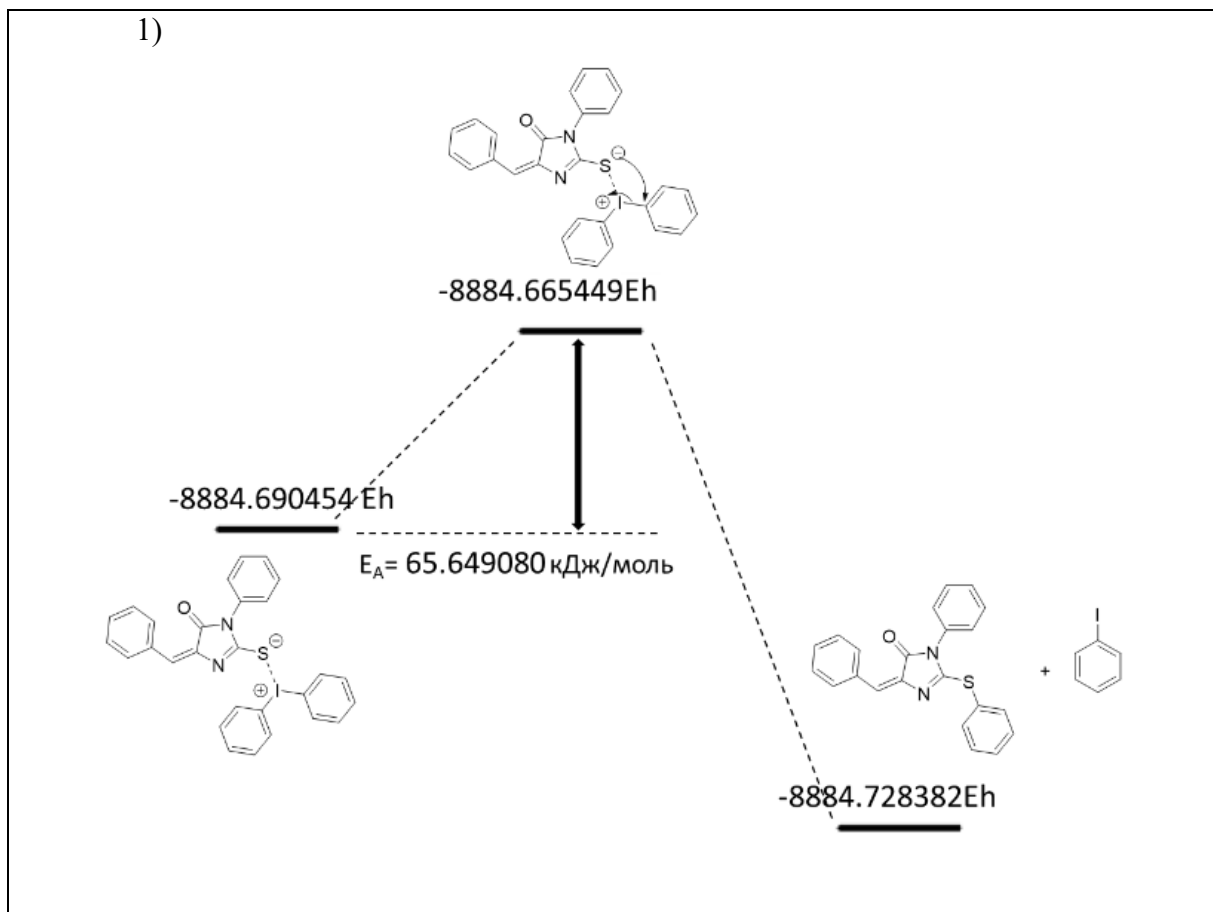
К сожалению, на сегодняшний день синтез некоторых производных тиогидантоина, а именно S-арилированных тиогидантоинов затруднён, так как нет универсального способа создания связи между углеродом и серой. Но совсем недавно нашёлся перспективный реагент для решения этой проблемы – соль диарилиодония, которая легко присоединяет к тиогидантоину различные заместители по атому серы. Учёные уже получили экспериментальные результаты, но до сих пор никто достоверно не знает механизм реакции S-арилирования данного тиогидантоина с помощью катиона диарилиодония. Одним из подходов для изучения механизмов реакций является моделирование реакции с помощью квантовохимических методов. И в данной задаче вы сможете поучаствовать в настоящем научном исследовании, рассмотрев реакцию S-арилирования в роли квантового химика.

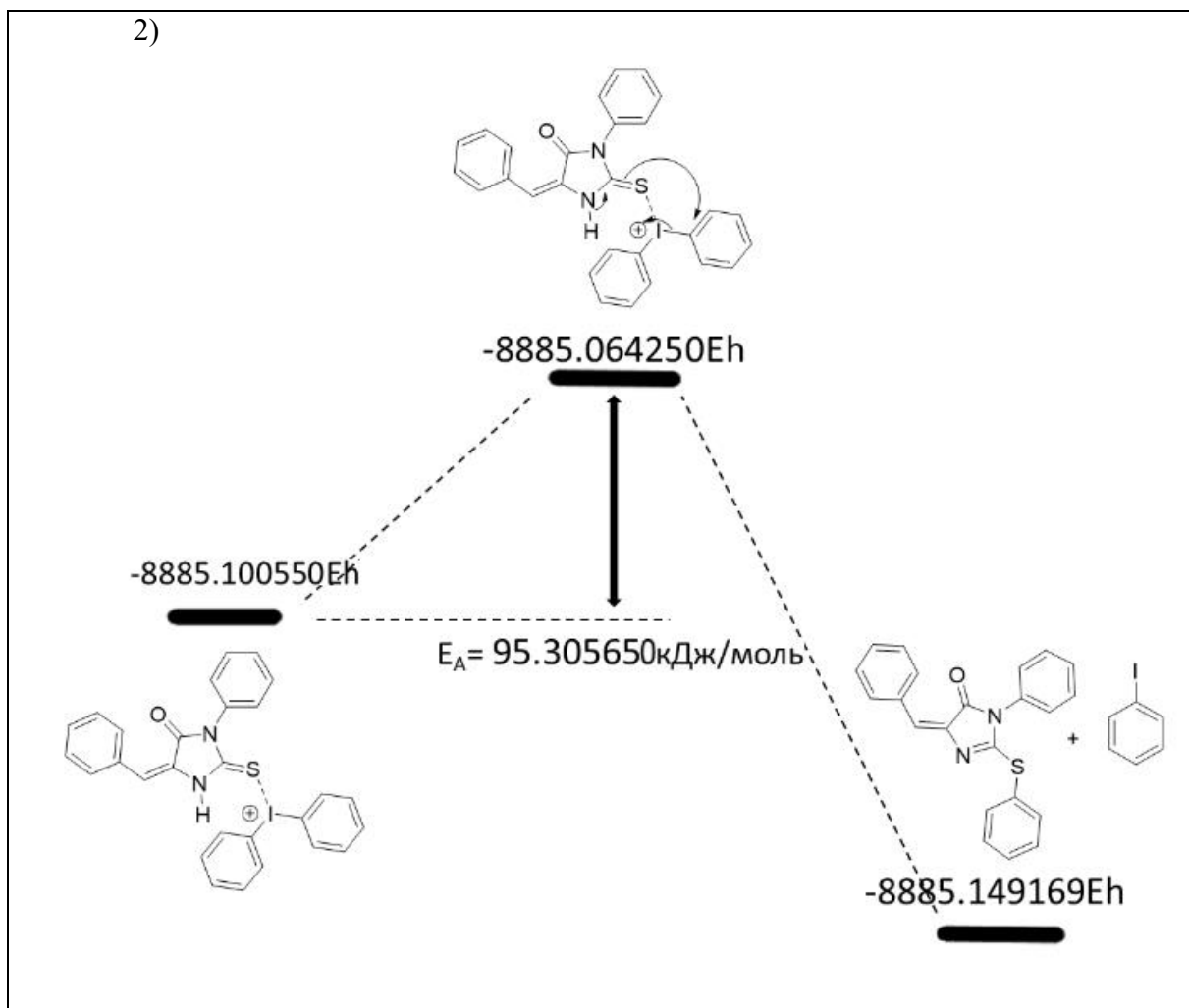
#### **Вопросы:**

1. Давайте рассмотрим 2 возможных механизма реакции. Какая роль основания в первом механизме? Как это может влиять на лёгкость присоединения катиона йода к сере?



Наиболее простым способом оценки реализуемости того или иного механизма является анализ энергий активации реакций. В данном случае можно рассматривать энергетические профили последних реакций в обоих механизмах:

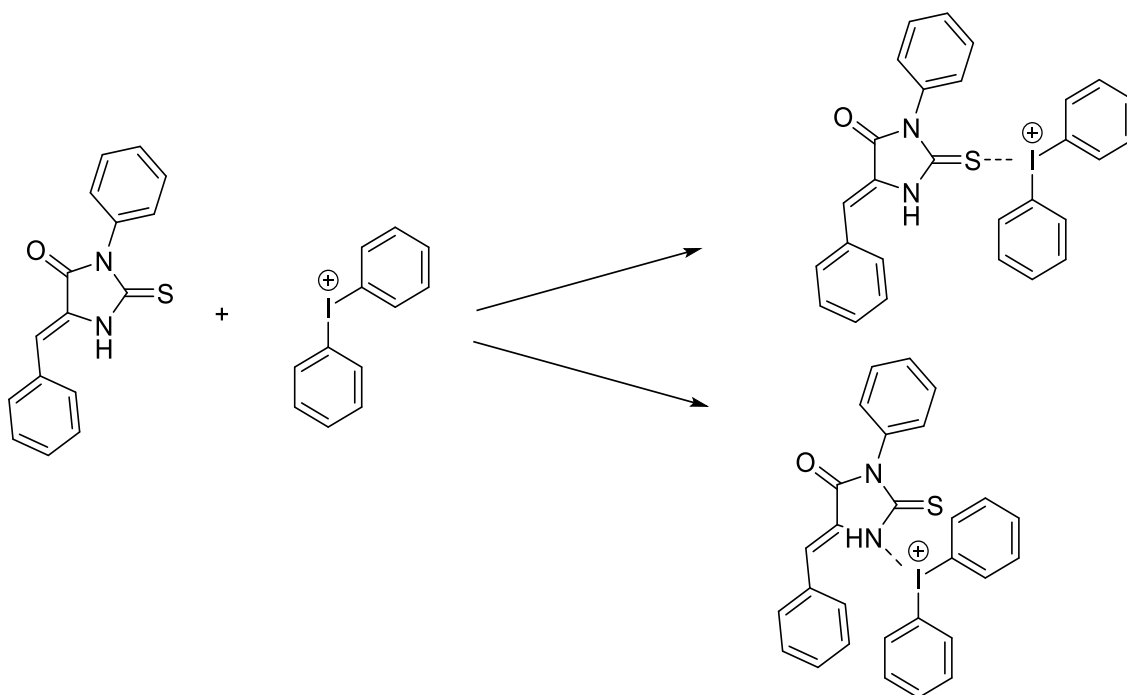




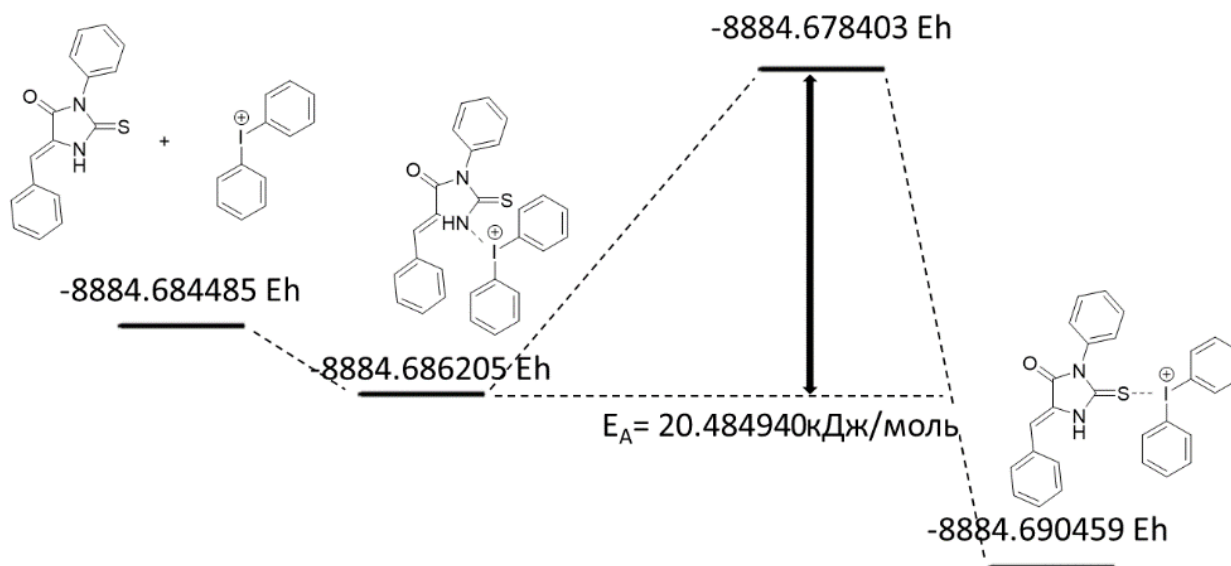
- По какому механизму реакция протекает быстрее? Во сколько раз быстрее при температуре 298 K? Считайте, что в реакциях различны лишь энергии активации, а другие параметры (температура, концентрации и т.д.) и вид кинетического уравнения одинаковы.
- Почему катализатор ускоряет химические реакции?
- Почему первый механизм имеет меньшую энергию активации по сравнению со вторым?
- Оцените энтальпию реакций, которые отражены в энергетических профилях. Ответ представьте в кДж/моль. Eh – это энергия Хартри.
- Предложите любой свой вариант (или варианты) механизма того, как ещё может протекать реакция S-арилрования тиогидантоинов.



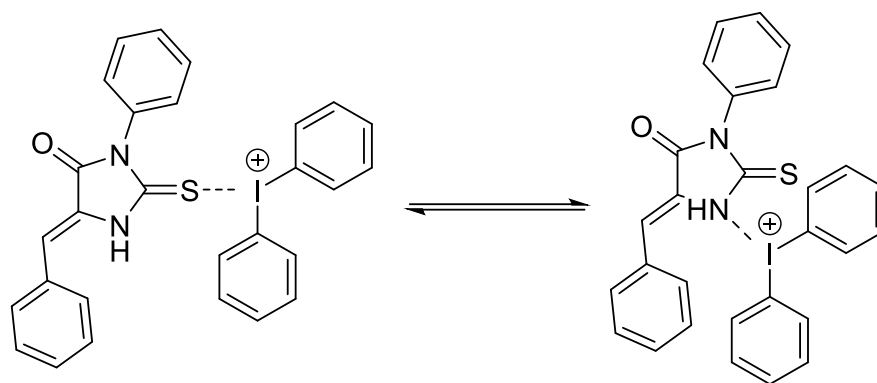
Также в ходе расчётов было выявлено, что реакция может протекать по совершенно иному пути:



То есть, образование предреакционного комплекса может протекать как по сере, так и по соседнему атому азота. Энергетический профиль данных реакций приведен на следующей схеме:



Допустим, протекает равновесная реакция:



7. Определите энергию активации перехода комплекса диарилиодония с серой в комплекс диарилиодония с азотом.
8. Пусть установилось равновесие, а оба кинетических уравнений реакций имеют следующий вид:  $v = k \cdot [A]$ , где  $[A]$  – это концентрация соответствующего комплекса. Определите соотношение между концентрациями комплексов при температуре 298 К. Считайте, что предэкспоненциальные множители реакций одинаковы.

# СТАРШАЯ ЛИГА

## Задание 1

### ВРЕМЯ ЧИТАТЬ



13 февраля – день родного языка и литературы в Якутии. В этот день в 1892 г. родился Семен Андреевич Новгородов. В 1917 г. он разработал якутский алфавит на основе международного фонетического алфавита, активно продвигал идею о необходимости обучения на родном языке. На алфавите С. А. Новгородова были опубликованы первые учебники и художественные произведения на якутском языке.

Печать книг и газет была бы невозможна без революционного изобретения Иоганна Гутенберга. В 1440-х годах он создал печатный станок. Каждая буква печаталась с помощью литеры – прямоугольного бруска с рельефным зеркальным изображением буквы на одной стороне. Литеры были изготовлены преимущественно из сплава двух металлов **X** и **Y** (**X** тяжелее **Y**), из-за его низкой температуры плавления (порядка 200-300<sup>o</sup>C) и относительной дешевизны металлов **X** и **Y**.

Металл **X** получают обжигом минерала **M1** (бинарное соединение) (*реакция 1*) с последующим восстановлением коксом твердого остатка (*реакция 2*). Металл **Y** получают восстановлением минерала **M2** коксом (*реакция 3*).

Сплав **X** и **Y** реагирует с избытком хлора при нагревании с образованием белых кристаллов **A** (*реакция 4*) и бесцветной жидкости **B** (*реакция 5*) после охлаждения до комнатной температуры. Жидкость **B** реагирует с водой, и образуется белый аморфный осадок **C** (*реакция 6*), прокаливание которого приводит к образованию вещества **M2** (*реакция 7*).

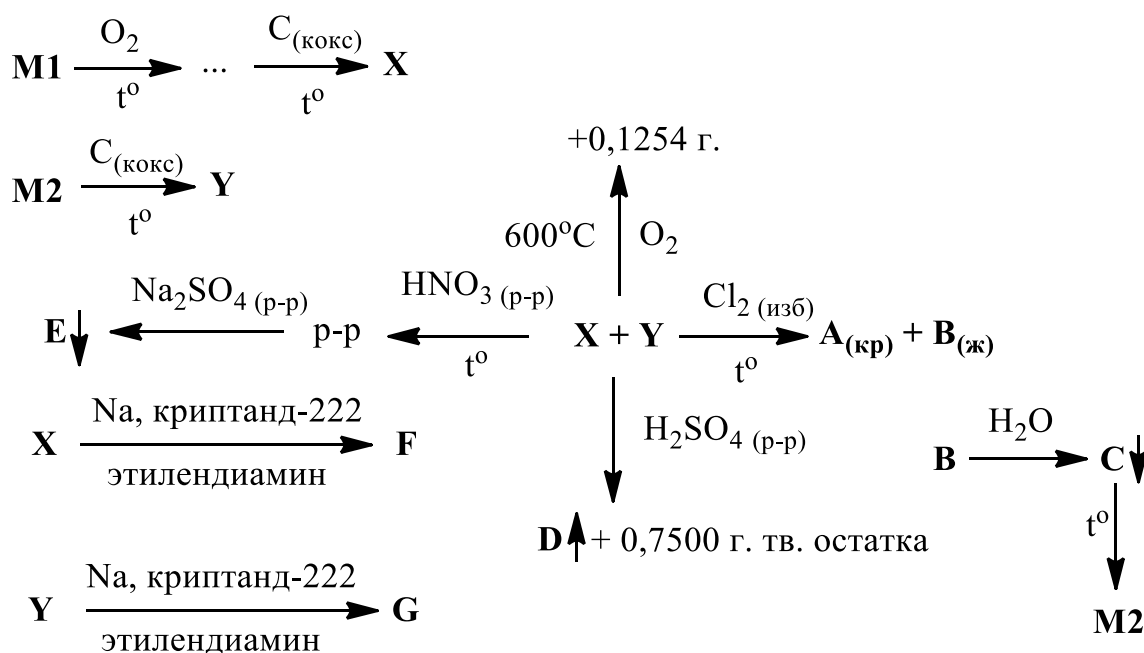
Для определения количественного состава сплава были взяты три одинаковые пробы с массой 1,000 г.

При обжиге первой пробы на воздухе при 600 <sup>o</sup>C масса увеличилась на 0,1254 г (*реакции 8, 9*).

При обработке второй пробы избытком раствора разбавленной серной кислоты выделяется газ **D** (*реакция 10*). Полученную смесь отфильтровали и высушили. Масса твердого остатка составила 0,7500 г.

Третья проба полностью растворяется в разбавленной азотной кислоте при нагревании (*реакции 11, 12*). При добавлении к полученному раствору сульфата натрия выпадает белый осадок **E** массой 1,098 г (*реакция 13*).

При реакции **X** с металлическим натрием и криптандом-222 (см. ниже) в этилендиамина образуется красная соль **F** (масс. доли  $\omega(\text{X})=56,49\%$ ,  $\omega(\text{Na})=2,51\%$ ) (*реакция 14*), а при той же реакции с **Y** образуется соль **G** ( $\omega(\text{Y})=42,65\%$ ,  $\omega(\text{Na})=3,31\%$ ) (*реакция 15*).



**Вопросы:**

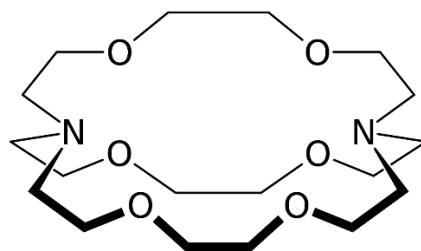
1. Определите элементы **X** и **Y**. В чем недостаток использования сплавов **X**?
2. Определите вещества **M1**, **M2**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Нарисуйте строение аниона **F** (или **G**). Назовите его геометрию.

Соединение **B** является основным реактивом для получения металлорганических соединений на основе **Y**, которые используются во многих отраслях в качестве стабилизатора пластмасс поливинилхлорида, биоцидов и обработки стекол.

Например, при взаимодействии **B** с  $\text{PhMgBr}$  в толуоле образуется вещество **H** ( $\omega(\text{Y})=27,82\%$ ) (*реакция 16*), а при дальнейшем нагревании образуется соединение **I** ( $\omega(\text{Y})=30,82\%$ ) (*реакция 17*), используемое в сельском хозяйстве в качестве фунгицида.

4. Определите **H** и **I**. Напишите уравнения реакций 16 и 17.
5. Для чего используются фунгициды?

*Справочная информация:*



Структура криптанда-222

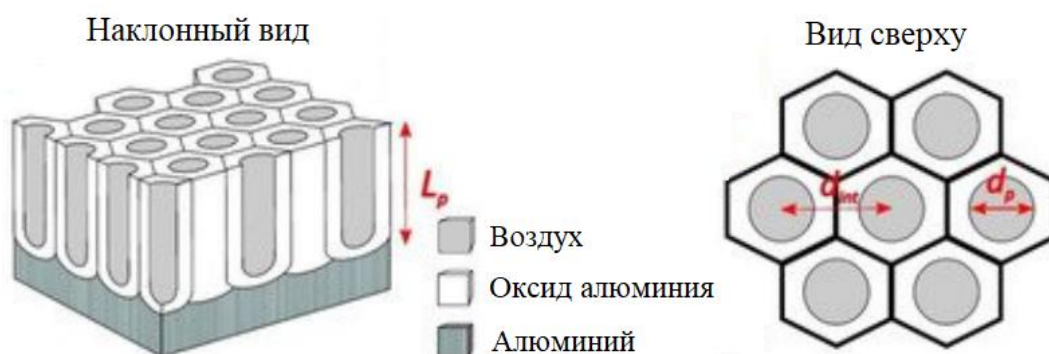
## Задание 2

### ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



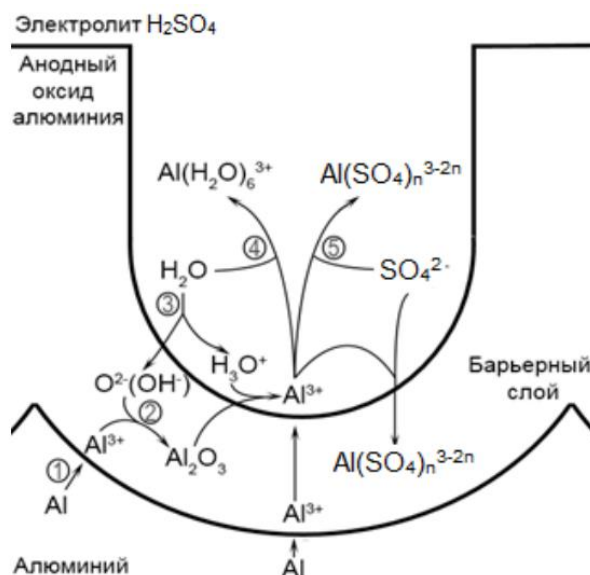
Анодный оксид алюминия (АОА) – это пористый материал, формирующийся на поверхности металла при электрохимическом окислении алюминия или его сплавов в различных растворах электролитов. АОА механически твёрдый и хрупкий, способен выдерживать высокие давления и температуры, является диэлектриком, обладает химической устойчивостью.

Структуру такого материала можно представить в виде гексагонально упорядоченного массива ячеек, при этом в центре каждой ячейки находится цилиндрическая пора (рис. 1). Физико-химические процессы роста пор, происходят в сплошном, так называемом барьерном слое оксида, разделяющем металл и электролит у основания пор (рис. 2).



**Рис. 1.** Структура и геометрические особенности пористого АОА.

$L_p$  – толщина АОА,  $d_{int}$  – расстояние между центрами соседних пор,  $d_p$  – диаметр поры.



**Рис. 2.** Схема процессов (вид сбоку), протекающих у основания пор при анодном окислении алюминия в растворе серной кислоты.

На основе анодного оксида алюминия создаются фотонные кристаллы (ФК), которые чрезвычайно перспективны для создания новых устройств в оптике и сенсорике. В современном материаловедении ФК – это новый тип оптических материалов, представляющих собой искусственную структурно-организованную среду, в которой происходит периодическое изменение показателя преломления на масштабе, сопоставимом с длиной волны света. ФК получают методом электрохимического анодирования алюминия в различных электролитах с периодическим изменением подаваемого напряжения или силы тока.

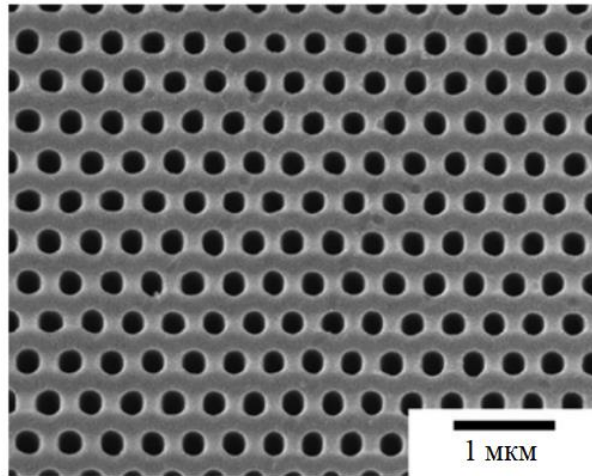
**Вопросы:**

1. Напишите уравнения химических реакций всех процессов (реакции 1-5) при анодировании алюминия в растворе серной кислоты, представленных на рис 2.

Эффективный показатель преломления пористого АОА  $n_{\text{eff}}$  можно представить в виде следующей зависимости (1):

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{AOA}}^2(1 - P) + n_{\text{air}}^2P}, \tag{1}$$

где  $n_{\text{AOA}}$  и  $n_{\text{air}}$  – показатели преломления оксида алюминия и воздуха, соответственно,  $(1 - P)$  и  $P$  – объёмные доли оксида алюминия и воздуха в АОА. Параметр  $P$  также логично называть пористостью АОА. Из выражения (1) следует, что для АОА с разным содержанием оксида показатель преломления будет различным. Следовательно, чередуя слои с разной пористостью можно получить структуру, состоящую из слоёв с различными эффективными показателями преломления, то есть ФК.



**Рис 3.** РЭМ-изображение АОА (вид сверху), полученного при 160 В в 0,5 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 0 °С. Поры показаны чёрным цветом, оксид алюминия – более светлым.

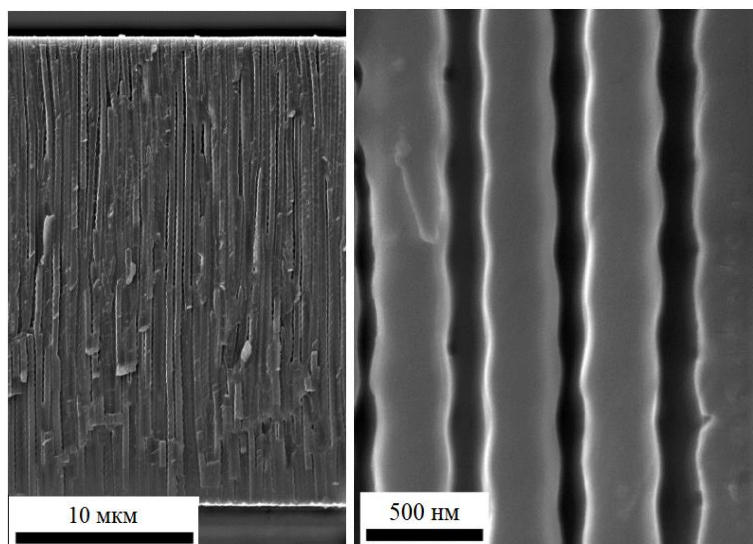
2. Оцените пористость, эффективный показатель преломления АОА и количество пор на  $1 \text{ см}^2$  из рис. 3. Как изменится эффективный показатель преломления АОА, если заполнить поры этиленгликолем?  $n_{\text{AOA}}$ ,  $n_{\text{air}}$ ,  $n_{\text{этиленгликоль}}$  примите равными 1,668; 1,000; 1,424, соответственно.
3. Определите удельную массу (в  $\text{г/см}^2$ ) АОА, полученного при анодировании алюминия в кислом растворе при затраченном заряде 341 Кл. Площадь анодированной поверхности алюминия примите равной  $8,04 \text{ см}^2$ . Найдите выход по току, если экспериментальные данные по массе алюминия составляли 0,19551 г до анодирования и 0,16462 г после анодирования и последующего растворения с неё анодного оксида алюминия.

Расстояние между центрами соседних пор  $d_{\text{int}}$  пропорционально напряжению  $U$  при анодировании с коэффициентом пропорциональности  $k$ :

$$d_{\text{int}} = kU. \quad (2)$$

4. Определите из рис. 3 коэффициент  $k$ , если напряжение при анодировании составляло 160 В. Найдите  $d_{\text{int}}$ , если увеличить напряжение на 40 В.





**Рис. 4.** РЭМ-изображения поперечного сечения ФК, полученного при модуляции напряжения в диапазоне 160 – 200 В в 0,1 М Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> при 0 °С. Слева – ФК по всей его толщине, справа – его увеличенное изображение.

5. Определите период структуры ФК (в нм) из рис. 4. Найдите толщину ФК и число периодов.

*Дополнительная информация:*

РЭМ-изображение – изображение, снятое на растровом электронном микроскопе.

Второй закон Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}, \quad 3)$$

где  $M$  – молярная масса, г/моль,  $Q$  – заряд, затраченный на анодирование, Кл,  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции,  $F$  – постоянная Фарадея, 96485,33 Кл/моль.

$$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}, \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}.$$

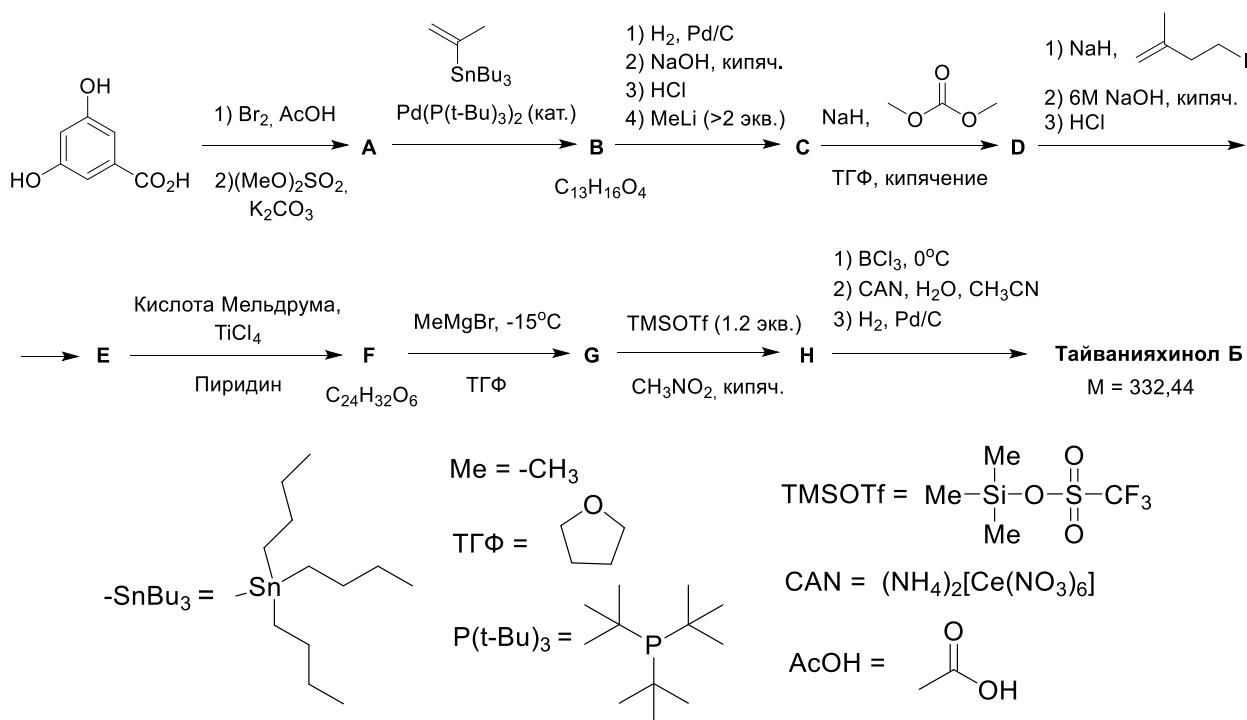
### Задание 3

## 不要试图翻译它



Тайванияхиноиды представляют собой необычные дитерпеноиды, обладающие [6,5,6]-*абео*-абиетановым скелетом, в котором полностью углеродный четвертичный стереоцентр в псевдо-бензильном положении. Эти вещества были выделены в 1995 году и с тех пор проводятся интенсивные исследования биологической активности тайванияхиноидов, предварительные результаты которых, указывают на то, что они могут быть использованы как противоопухолевые препараты.

Ниже приведена схема синтеза **Тайванияхинола Б**:



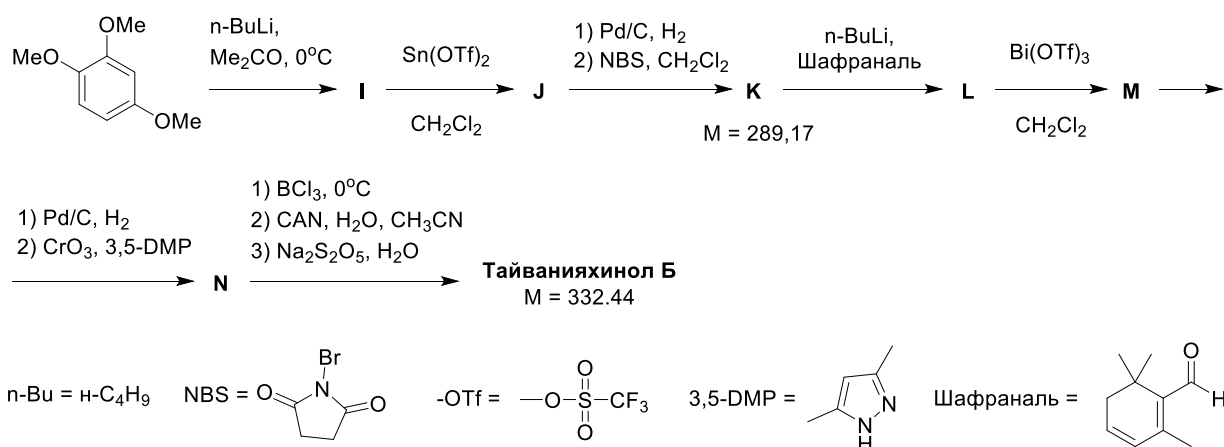
Кислота Мельдрума была впервые получена реакцией конденсации ацетона с малоновой кислотой (пропандиовая кислота) в уксусном ангидриде и серной кислоте. А. Мельдром, впервые сообщивший об этом в 1908 г., неправильно идентифицировал ее и изобразил структуру **Z** с карбоксильной группой, но в 1948 г. было установлено, что на самом деле структура кислоты Мельдрума соответствует **Y** и, несмотря на ее кислотные свойства ( $\text{pK}_a = 4.97$ ), карбоксильной группы в ней не содержится.

#### Вопросы:

1. Приведите структурные формулы веществ **Y** и **Z** (**Y** и **Z** являются изомерами).

2. Приведите структурные формулы веществ **А – Н** и **Тайванияхинола Б** (стереохимией можно пренебречь), если в ИК спектре **Е** наблюдается сильная полоса при  $1683\text{ см}^{-1}$ , в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре трициклического **Н** в диапазоне от 6-9 м.д наблюдается только один синглет при 6.55 м.д., а в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре **Тайванияхинола Б** (в том же диапазоне) сигналы отсутствуют. Помните, что реакция деметилирования с помощью  $\text{BCl}_3$  протекает селективно, из-за координирования атома бора с атомами кислорода или стерических затруднений.

Альтернативный метод получения **Тайванияхинола Б** приведен ниже:



3. Приведите структурные формулы веществ **И - Н** (стереохимией можно пренебречь), если  $M(\text{N}) - M(\text{H}) = 30.03\text{ г/моль}$ , **М** – трициклическое соединение.

4. Каталитическая реакция циклизации между соединениями **Л** и **М** названа в честь русского химика. Назовите его.

5. Структура одного из изомеров Шафраналья напоминает пингвина. Приведите структурную формулу этого изомера.

#### Задание 4

#### ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА



2023 год объявлен годом педагога и наставника в России. Одним из самых известных и уважаемых наставников являлся выдающийся ученый, первый и единственный в СССР, ставший лауреатом Нобелевской премии в области химии. Его учениками были в том числе

такие известные ученые, как Я.Б. Зельдович, Н.М. Эмануэль, Ю.Б. Харитон, К.И. Щёлкин, В.Н. Кондратьев, Д.А. Франк-Каменецкий и многие другие. Его главными научными вкладами считаются открытие теории химических цепных реакций, теории теплового взрыва, горения газовых смесей.

Разветвленно-цепные реакции – это реакции с многократным повторением стадий с участием интермедиатов (в том числе свободных радикалов), включающие стадии зарождения, развития, разветвления и обрыва цепи. Одним из примеров разветвленно-цепных реакций является реакция окисления водорода, упрощенный механизм которой выглядит следующим образом:

1	$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH \cdot$
2	$OH \cdot + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H \cdot$
3	$H \cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} OH \cdot + O \cdot$
4	$O \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} OH \cdot + H \cdot$
5	$H \cdot + \text{поверхность} \xrightarrow{k_4} H \cdot (\text{адсорбированный})$
6	$H \cdot + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M, (M - \text{нерадикальная молекула})$

**Вопросы:**

1. Назовите ученого, о котором идет речь.
2. Соотнесите реакции 1-6 по стадиям, характерных для разветвленно-цепных реакций.
3. Напишите выражения для скорости реакций 2-6.

Этот ученый описал принцип стационарных концентраций, который говорит о том, что если реакция протекает в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов, имеющих небольшие концентрации, то можно допустить, что концентрации стационарны, то есть не изменяются во времени.

4. Определите скорость образования  $[H \cdot]$ , допустив, что концентрации  $[OH \cdot]$  и  $[O \cdot]$  малы и стационарны, и при условии, что скорость образования  $[H \cdot]$  зависит от  $[H \cdot]$  и констант скорости.

$\varphi$  - фактор, определяющий течение процесса в зависимости от знака:  $\varphi > 0$  – стационарное,  $\varphi < 0$  – воспламенение. Кроме того, существуют нижний и верхний пределы воспламенения по давлению, при которых происходит самопроизвольное распространение пламени. Поле между нижним и верхним пределами по давлению называется полуостровом воспламенения, в пределах которого происходит воспламенение.

5. Приняв  $\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 - \varphi[H \cdot]$ , определите верхний и нижний пределы воспламенения по давлению, если  $[M] = P$ ,  $[O_2] = \gamma P$ , где  $\gamma$  - коэффициент пропорциональности,  $r_0$  - скорость реакции (1).
6. Изобразите схематично график полуострова воспламенения в координатах давление-температура.

Для ускорения процесса окисления водорода используют различные катализаторы. В таблице представлены значения констант скоростей реакции каталитического окисления водорода при разных температурах\*, \*\*.

Катализатор	Температура T, °C	Константа скорости реакции k, с <sup>-1</sup>
<b>Pd</b> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,8	8,8
<b>Pd</b> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,4	70,7
<i>Pt</i> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151	10,9
<i>Pt</i> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	201	20,5

7. Определите энергии активации реакций с катализаторами. Объясните, какой катализатор лучше использовать.

---

\* Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применительно к процессу детритизации воздуха / А.Н. Букин, Е.А. Горбатенко // Успехи в химии и химической технологии. Том XXIV. 2010. №7(112).

\*\* Исследование нового сотового катализатора окисления водорода на основе высокопористого ячеистого материала / А.С. Сумченко, А.Н. Букин // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Сборник докладов.

## Задание 5

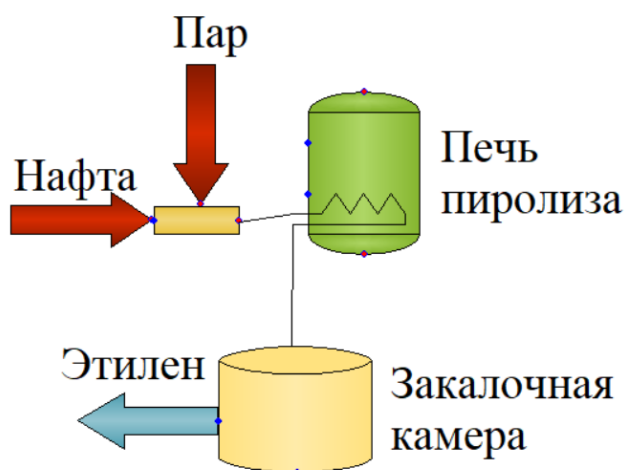
### ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА

Этилен – один из самых крупнотоннажных продуктов органической химии, в основном применяется для производства полиэтилена. Наша страна в последнее время активно наращивает производство этилена. В отрасли на сегодняшний день стали крайне необходимы квалифицированные специалисты и новые производственные технологии.

Одним из самых распространённых способов получения этилена является пиролиз, в нашей стране это пиролиз прямогонного бензина, на чём построили в СССР практически всё промышленное производство этилена.

В данной задаче вам предлагается решить не только стандартные вопросы химической технологии производства этилена, но и предложить новые способы совершенствования существующих установок пиролиза.

Ниже представлена простая схема производства:



Нагретое углеводородное сырьё (*нафта*) смешивается с водяным паром и смесь поступает в змеевик, где прогревается до температур 800-1000°C и разлагается на смесь этилена, пропилена и других органических веществ. После прохода печи смесь резко охлаждается в закалочной камере.

*Краткие сведения о реакции пиролиза:*

- 1) Реакции разложения под действием высоких температур обычно имеют первый кинетический порядок, а реакции конденсации, присоединения, полимеризации и др. имеют второй порядок и выше.
- 2) Известно, что реакции конденсации начинаются с температуры 400 °С, а этилен начинает образовываться при температуре свыше 800 °С

- 3) Реакции конденсации приводят к образованию высокомолекулярных смолистых соединений и кокса.
- 4) Теплопроводность кокса низкая.
- 5) Пропилен образуется при меньшей температуре, чем температура образования этилена

**Вопросы:**

1. Обычно в промышленных процессах используют катализаторы, причём чаще всего это гетерогенные катализаторы. В печах пиролиза приходится не только часто менять катализаторы, но даже регулярно приостанавливать производство и очищать всю систему. Чем это вызвано? И как это мешает катализу?
2. Почему смешивание нефти с водяным паром приводит к уменьшению образования кокса? Во сколько раз уменьшится скорость образования кокса (Пусть кинетическое уравнение реакции образования кокса имеет вид  $v = k[A]^2$ , где  $A$  – концентрация нефти), если после добавления пара давление в трубе выросло в 2 раза?
3. Как кокс, оседающий внутри трубы с сырьём, влияет на выходы этилена?
4. Известно, что сырьё проходит через змеевики печи пиролиза за доли секунды. По какой причине нельзя долго держать сырьё в печи пиролиза?
5. Для чего необходимо резкое снижение температуры в закалочной камере?
6. Почему невыгодно нагревать сырьё до температур, значительно превышающих  $1000^{\circ}\text{C}$ ?
7. Допустим, что на рынке резко возросла цена на полипропилен и Вам необходимо увеличить выход пропилена по сравнению с этиленом. Как Вы поступите?
8. Предложите любой технологический способ, который позволит контролировать время нахождения сырья в змеевике печи пиролиза, если скорость потока неизменна.



# МЛАДШАЯ ЛИГА

## РЕШЕНИЯ

### Задание 1

1. *Пример хода решения от авторов:* по описанию задачи можно сделать вывод о том, что речь идет о неметаллах, находящихся в одной группе. Наиболее подходящей группой по описанию является группа галогенов, поскольку среди остальных неметаллов они не встречаются в виде простых соединений в природе. Более того, природный изотоп  $^{19}\text{F}$  может быть использован в ЯМР-спектроскопии. Характер протекания реакции  $\text{X}_1$  с водой со взрывом и реакции с  $\text{Xe}$  и  $\text{Pt}$  дополнительно указывают на то, что  $\text{X}_1$  является фтором. По характеру описания веществ **A** и **B** можно сделать вывод о том, что  $\text{X}_2$  это хлор, поскольку фтор и хлор склонны образовывать газообразные соединения. С помощью расчетов можно подтвердить, что **A** имеет формулу  $\text{ClF}_3$ :

$$n(\text{Cl}):n(\text{F}) = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} : \frac{m(\text{F})}{M(\text{F})} = \frac{38.35}{35.5} : \frac{61.65}{19} = 1.08 : 3.24 = 1 : 3$$

Реакция хлора с избытком фтора приведет к еще большей степени окисления хлора +5. Таким образом, **B** это  $\text{ClF}_5$ .

Вывод о  $\text{X}_3$  можно сделать с помощью расчета формулы вещества **D**:

Пусть  $x$  – масса элемента вещества  $\text{X}_2$

$$3.21x + x + 2.25x = 229.56.46x = 229.5x = 35.5$$

35.5 г/моль соответствует одному атому хлора.

Общая масса элемента вещества  $\text{X}_1$

$$3.21x = 3.21 * 35.5 = 114 \text{ г/моль}$$

114 г/моль соответствует шести атомам фтора в веществе **D**.

Общая масса элемента вещества  $\text{X}_3$

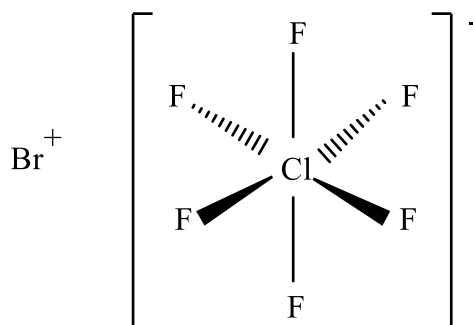
$$2.25x = 2.25 * 35.5 = 80 \text{ г/моль}$$

80 г/моль соответствует одному атому брома.

Таким образом,  $\text{X}_1 = \text{F}_2$ ,  $\text{X}_2 = \text{Cl}_2$ ,  $\text{X}_3 = \text{Br}_2$ , **A** =  $\text{ClF}_3$ , **B** =  $\text{ClF}_5$ , **C** =  $\text{BrF}_3$  и **D** =  $\text{BrClF}_6$ .

**Фтор** – светло-желтый газ с резким раздражающим запахом, **Хлор** – желто-зеленый газ с резким, удушливым запахом, **Бром** – тяжелая летучая жидкость буровато-коричневого цвета с резким запахом.

**Структура вещества D:**



2. 1)  $3\text{F}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{ClF}_3$
- 2)  $\text{ClF}_3 + \text{F}_2 = \text{ClF}_5$
- 3)  $3\text{F}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{BrF}_3$
- 4)  $2\text{ClF}_3 + \text{Br}_2 = 2\text{BrF}_3 + \text{Cl}_2$
- 5)  $\text{ClF}_3 + \text{BrF}_3 = \text{BrClF}_6$
- 6)  $\text{BrF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HF} + \text{HBrO}_2$
- 7)  $\text{ClF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HF} + \text{HClO}_2$
- 8)  $\text{ClF}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{HClO}_3$
- 9)  $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$  (взрыв)
- 10)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$
- 11)  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HBr} + \text{HBrO}$
- 12)  $3\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_6$  (также допустимы продукты реакции  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ) (без дополнительных баллов за все три реакции)
  - $\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_2$
  - $2\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_4$
- 13)  $3\text{F}_2 + \text{Pt} = \text{PtF}_6$
- 14)  $\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{F}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HF}$

**Критерии оценивания:**

№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	За каждое верно указанное вещество по 0,5 баллов Описание физических свойств по 0,5 баллов за вещество Верно приведенная структура вещества D – 1 балл	6
2	За каждое верное уравнение реакции 1-2 по 0,5 баллов, За каждое верное уравнение реакции 3-15 по 1 баллу	14
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

## Задание 2

1. Соединение **A** – оксид  $M_xO_y$ .  $A(M)$  – атомная масса вещества **A**. Определим его брутто-формулу.

$$M:O = \frac{72,4}{A(M)} : \frac{(100-72,4)}{16} = \frac{72,4}{A(M)} : 1,725 = \frac{41,97}{A(M)} : 1 = x : 1$$

Где  $x$  - ... 2/6, 2/5, 1/2, 1/3, 2/3, 3/4, 1, 2, 3 ...

**Таблица значений атомной массы  $M$  при различных значениях  $x$**

Соединение <b>A</b>	$x$	$A(M)$	Элемент
$M_2O_6$	2/6	125,91	-
$M_2O_5$	2/5	104,93	-
$M_2O$	1/2	83,94	Kr
$M_3O$	1/3	125,91	-
$M_2O_3$	2/3	62,95	-
$M_3O_4$	3/4	55,96	Fe
MO	1	41,97	-
MO <sub>2</sub>	2	20,99	-
MO <sub>3</sub>	3	13,99	N

Получаем, что **M** – это железо. **A** – смешанный оксид железа в степенях окисления (II) и (III)  $Fe_3O_4$ .

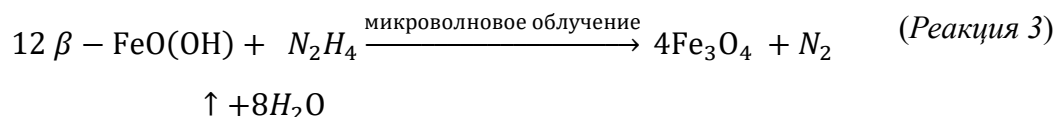
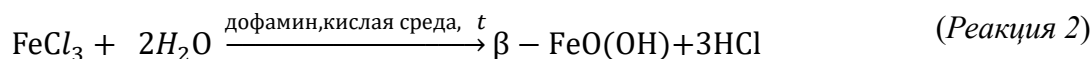
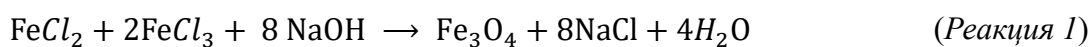
Вещества **B** и **C** соли типа  $M_nCl_m$  и  $M_kCl_l$ .

$$n : m = \frac{44,1}{55,9} : \frac{100-44,1}{35,5} = 0,79 : 1,58 = 1 : 2$$

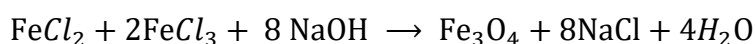
**B** –  $FeCl_2$ , **C** –  $FeCl_3$ ;

**D** –  $MO(OH)$  гидроокисел металла **M**. Следовательно, **D** –  $FeO(OH)$ .

2. Уравнения происходящих реакций:



3. Дофамин – это органическая молекула, наличие которой в реакционной смеси может приводить к изменению механизма роста частиц. Дофамин селективно связывается с гранями наночастицы и позволяет получать наночастицы акагенита в форме «вытянутых палочек». Также дофамин является стабилизатором.
4. Запишем уравнение реакции:



Находим,  $M_r(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,5 \text{ г/моль}$ ,  $M_r(\text{FeCl}_2) = 126,8 \text{ г/моль}$ ,  $M_r(\text{FeCl}_3) = 162,2 \text{ г/моль}$ ,  $M_r(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ г/моль}$ .

Количество вещества магнетита будет равно:

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2 \text{ г}}{231,5 \text{ г/моль}} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Следовательно, потребуется  $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль FeCl}_2$ ,  $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль FeCl}_3$  и  $6,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль NaOH}$ . Масса исходных веществ  $m(\text{FeCl}_2) = 1,1 \text{ г}$ ,  $m(\text{FeCl}_3) = 2,8 \text{ г}$ ,  $m(\text{NaOH}) = 2,8 \text{ г}$ .

5. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.
6. Магнитные наночастицы могут быть визуализированы, нагреты в магнитном поле для осуществления гипертермии, направлены и удержаны в определенном месте с помощью градиента магнитного поля.
7. А - магнетит.

**Критерии оценивания:**

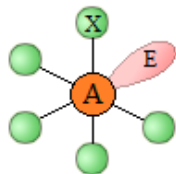
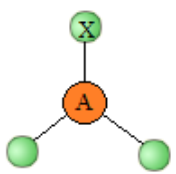
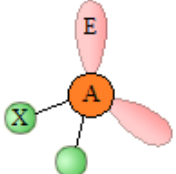
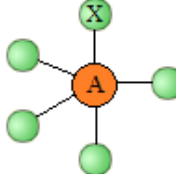
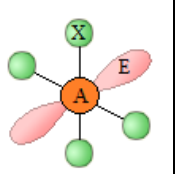
№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	Верное определение соединений А- D по 2 б, металла М – 1 б.	9
2	Верное уравнение <i>реакций</i> 1-3 по 1,5 б	4,5
3	Верный ответ (любое другое разумное предположение также поощряется) – 0,5 баллов	0,5
4	Верный расчет - 2 балла	2
5	Верный ответ (любое другое разумное предположение также поощряется) – 1 балл	1
6	Верный ответ (любое другое разумное предположение также поощряется) – 2 балла	2
7	Верный ответ на вопрос – 1 балл	1
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

**Задание 3**

1. Зная формулу вещества, мы можем узнать число связывающих электронных пар  $n$ , которое всегда равно количеству лигандов у центрального атома. Далее по формуле вычисляем общее число связывающих и неподелённых электронных пар

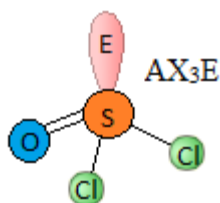
$$(n + m) = \frac{(N_0 + N_L - z)}{2} - \pi$$

Из получившегося числа отнимаем  $n$  и получаем число неподелённых электронных пар. Так узнаем тип молекулы и, сверяясь с таблицей 1, узнаем пространственное расположение электронных пар и геометрию молекулы.

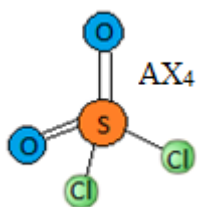
Вещества	ClF <sub>5</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	OF <sub>2</sub>	PCl <sub>5</sub>	XeF <sub>4</sub>
Форма молекулы	AX <sub>5</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>5</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>4</sub> E <sub>m</sub>
n + m	$\frac{7+5}{2} = 6$	$\frac{4+3 \cdot 2 - 2}{2} - 1 = 3$	$\frac{6+2}{2} = 4$	$\frac{5+5}{2} = 5$	$\frac{8+4}{2} = 6$
m	1	0	2	0	2
Тип молекулы	AX <sub>5</sub> E	AX <sub>3</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	AX <sub>5</sub>	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>
Геометрия молекулы	Квадратная пирамида	Плоский треугольник	Угловая	Тригональная бипирамида	Плоский квадрат
Структурная формула					

2. По условию  $(n + m) = 4$ , значит, по таблице пространственное расположение электронных пар соответствуют тетраэдру. Это могут быть молекулы типа AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>E, AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>. Из этих формул под элементы S, O и Cl могут соответствовать только соединения SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и SOCl<sub>2</sub>.

а) SOCl<sub>2</sub> – тионилхлорид. Тетраэдрическое пространственное расположение электронных пар с тригонально-пирамидальной геометрией молекулы.

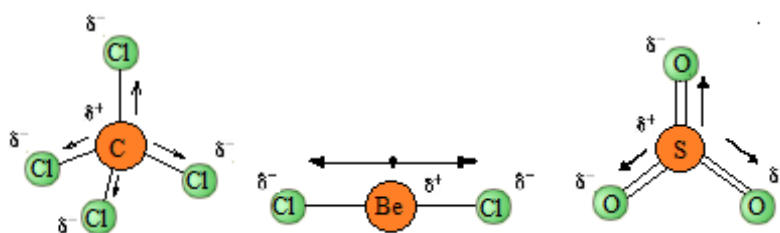


б) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – сульфурилхлорид. Тетраэдрическое пространственное расположение электронных пар с тетраэдрической геометрией молекулы.

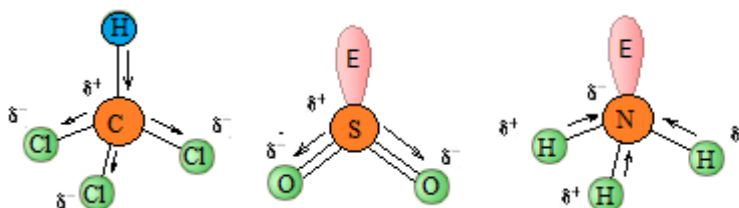


3. Во всех этих молекулах каждая отдельная связь полярна, но есть молекулы с таким строением, где дипольные моменты связей, складываясь, компенсируют друг друга и получается в целом неполярная молекула  $\mu=0$ .

Неполярные молекулы  $\mu = 0$ :  $\text{BeCl}_2 - \text{AX}_2$ ;  $\text{CCl}_4 - \text{AX}_4$ ;  $\text{SO}_3 - \text{AX}_3$



Полярные молекулы  $\mu \neq 0$ :  $\text{CHCl}_3 - \text{AX}_4$ ;  $\text{SO}_2 - \text{AX}_2\text{E}$ ;  $\text{NH}_3 - \text{AX}_3\text{E}$



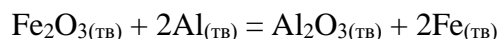
**Критерии оценивания:**

№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	Верно определена геометрия и правильно нарисована пространственное расположение электронных пар – по 1 баллу	10
2	За каждое верно определенное соединение по 1 баллу, верно нарисованная геометрия молекул по 1 баллу	4
3	Правильно указанная полярность (ответ должен быть доказан) – за каждую по 1 баллу	6
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

#### Задание 4

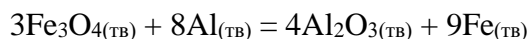
1. Реакции с выделением теплоты называются экзотермическими.

2. Реакция 1:



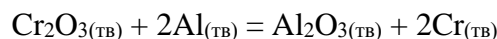
$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_{(\text{ТВ})}) - Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{Al}_{(\text{ТВ})}) \\ &= 1675.7 - 822.2 = 853.5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Реакция 2:



$$\begin{aligned} Q_2 &= 4Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) + 9Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_{(\text{ТВ})}) - 3Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{ТВ})}) - 8Q_{\text{обр}}(\text{Al}_{(\text{ТВ})}) \\ &= 4 * 1675.7 - 3 * 1120 = 3342.8 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Реакция 3:



$$\begin{aligned} Q_3 &= Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{Cr}_{(\text{ТВ})}) - Q_{\text{обр}}(\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{Al}_{(\text{ТВ})}) \\ &= 1675.7 - 1128 = 547.7 \text{ кДж} \end{aligned}$$

3. Для первой смеси:

$$m = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) * x + M(\text{Al}) * 2x = 160x + 27 * 2x = 214x = 1 \text{ г}$$

$$x = 4.67 * 10^{-3} \text{ моль} - \text{количество вещества Fe}_2\text{O}_3$$

$$Q_1 = 853.5 * 4.67 * 10^{-3} = 3.986 \text{ кДж на 1 г смеси}$$

Для второй смеси:

$$m = M(\text{Fe}_3\text{O}_4) * y + M(\text{Al}) * \frac{8}{3}y = 232 * y + 27 * \frac{8}{3}y = 304y = 1 \text{ г}$$

$$y = 3.29 * 10^{-3} \text{ моль} - \text{количество вещества Fe}_3\text{O}_4$$

$$Q_2 = \frac{3342.8}{3} * 3.29 * 10^{-3} = 3.666 \text{ кДж на 1 г смеси}$$

Для третьей смеси:

$$m = M(\text{Cr}_2\text{O}_3) * z + M(\text{Al}) * 2z = 152 * z + 27 * 2z = 206z = 1 \text{ г}$$

$$z = 4.85 * 10^{-3} \text{ моль} - \text{количество вещества Cr}_2\text{O}_3$$

$$Q_3 = 547.7 * 4.85 * 10^{-3} = 2.656 \text{ кДж на 1 г смеси}$$

Таким образом, термитная смесь на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}$  имеет наибольший тепловой эффект.

4. Рассчитаем количество вещества для металлов

$$n(Fe) = \frac{m(FeCr) * w(Fe)}{M(Fe)} = \frac{1 * 0.4}{56} = 7.14 * 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(Cr) = \frac{m(FeCr) * w(Cr)}{M(Cr)} = \frac{1 * 0.6}{52} = 11.54 * 10^{-3} \text{ моль}$$

По уравнениям реакции 1 и 3 можно рассчитать количества вещества и массы для оксидов железа и хрома, алюминия

$$n(Fe_2O_3) = 0.5 * n(Fe) = 0.5 * 7.14 * 10^{-3} = 3.57 * 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(Fe_2O_3) = M(Fe_2O_3) * n(Fe_2O_3) = 160 * 3.57 * 10^{-3} = 0.571 \text{ г}$$

$$n(Cr_2O_3) = 0.5 * n(Cr) = 0.5 * 11.54 * 10^{-3} = 5.77 * 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(Cr_2O_3) = M(Cr_2O_3) * n(Cr_2O_3) = 152 * 5.77 * 10^{-3} = 0.877 \text{ г}$$

$$n(Al) = n(Fe) + n(Cr) = 7.14 * 10^{-3} + 11.54 * 10^{-3} = 18.68 * 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(Al) = M(Al) * n(Al) = 27 * 18.68 * 10^{-3} = 0.504 \text{ г}$$

Таким образом, для получения 1 г феррохрома необходимо смешать 0.571 г  $Fe_2O_3$ , 0.877 г  $Cr_2O_3$ , 0.504 г Al.

5. Общее количество теплоты, выделенной в результате реакции можно вычислить следующим образом, используя результаты, полученные в пунктах 1 и 4 с учетом стехиометрических коэффициентов

$$Q = Q_1 * n(Fe_2O_3) + Q_2 * n(Cr_2O_3) = 853.5 * 3.57 * 10^{-3} + 547.7 * 5.77 * 10^{-3} \\ = 6.207 \text{ кДж} = 6207 \text{ Дж}$$

В результате алюминотермической реакции будет получено 0.6 г Cr и 0.4 г Fe, а массу полученного  $Al_2O_3$  можно вычислить следующим образом

$$n(Al_2O_3) = \frac{n(Fe) + n(Cr)}{2} = \frac{7.14 * 10^{-3} + 11.54 * 10^{-3}}{2} = 9.34 * 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(Al_2O_3) = M(Al_2O_3) * n(Al_2O_3) = 102 * 9.34 * 10^{-3} = 0.953 \text{ г}$$

Температуру по окончании реакции, с учетом того, что только 60% теплоты идет на нагревание продуктов, можно вычислить следующим образом

$$t = \frac{0.6 * Q}{C_{уд}(Fe) * m(Fe) + C_{уд}(Cr) * m(Cr) + C_{уд}(Al_2O_3) * m(Al_2O_3)} \\ = \frac{0.6 * 6207}{670 * 4 * 10^{-4} + 850 * 6 * 10^{-4} + 1350 * 9.53 * 10^{-4}} = 1804 \text{ } ^\circ\text{C}$$



При данной температуре сплав феррохрома с  $w(\text{Cr})=60\%$  будет находиться в жидком, расплавленном состоянии.

**Критерии оценивания:**

№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	За правильный ответ	0,5
2	За правильно расставленные коэффициенты по 0.5 б За правильный расчет тепловых эффектов по 1 б	4.5
3	За правильный расчет тепловых эффектов в расчете на 1 г смеси по 1 б Правильное указание смеси 0.5 б	3.5
4	За правильный расчет массы каждого вещества по 1 б	3
5	За правильный расчет общего количества теплоты 1 б За правильный расчет массы $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1 б За правильный расчет температуры 1.5 б За правильный вывод о фазовом состоянии сплава 1 б	4.5
	<b>ИТОГО:</b>	<b>16</b>

**Задание 5**

1) Основание депротонирует аминогруппу тиогидантоина и образует анион, который в дальнейшем реагирует с катионом диарилиодония. Катион диарилиодония проще присоединяется к аниону, чем к нейтральной молекуле тиогидантоина, что сыграет роль на дальнейшем механизме реакции.

2) По значениям энергий активации видно, что реакция по первому механизму протекает быстрее благодаря более низкой энергии активации. Известно, что скорость реакции зависит от константы скорости. В условии сказано, что концентрации и т.п. одинаковы в обоих случаях, поэтому соотношение скоростей реакции будет равно:  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2}$ .

А константу скорости можно определить через уравнение Аррениуса:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ .

Таким образом:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{A(1)}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{A(2)}}{RT}}} = e^{-\frac{E_{A(1)}}{RT} + \frac{E_{A(2)}}{RT}} = 157946.774353$$

3) Катализатор позволяет реакции пройти по иному пути, который в случае катализатора имеет более низкую энергию активации и, как следствие, более высокую скорость.

4) В первом механизме происходит основной катализ, когда основание депротонирует амин тиогидантоина и образует анион тиогидантоина. Получившееся соединение имеет большую реакционную способность по сравнению с нейтральной частицей тиогидантоина и поэтому реакция протекает с более низкой энергией активации.

5) Энтальпия реакции – разность энергий между реагентами и продуктами. Из значения энергии активации можно найти чему равен 1 Хартри в кДж/моль и таким образом перевести энтальпию из энергии Хартри в кДж/моль:

$$1 \text{ Eh} = \frac{65.64908 \text{ кДж/моль}}{-8884.6654495878 + 8884.690454} = 2625.5 \text{ кДж/моль}$$

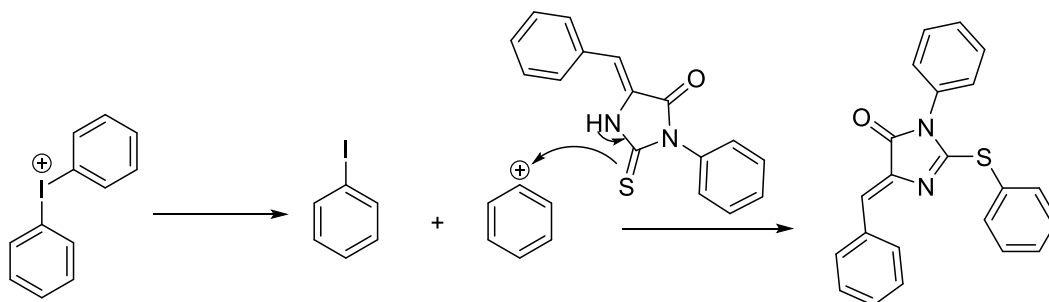
$$\text{Реакция 1) } \Delta H_r^{OK} = +8884.690454 \text{ Eh} - 8884.7283823 \text{ Eh} =$$

$$= -0.0379283 \text{ Eh} = -0.0379283 \cdot 2625.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -99.58 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Реакция 2) } \Delta H_r^{OK} = +8885.10055 \text{ Eh} - 8885.1491699 \text{ Eh} = -0.0486199 \text{ Eh} =$$

$$= -0.0486199 \cdot 2625.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -127.65154745 \text{ кДж/моль}$$

б) Можно засчитать любой вариант ответа, даже самый невероятный. Но одним из вариантов можно назвать распад катиона диарилиодония на иодбензол и катион бензола, который в дальнейшем реагирует с анионом тиогидантоина:



7) Мы помним, что 1 Хартри = 2625,5 кДж/моль, тогда:

$$E_A = (-8884.678403 + 8884.690459) \cdot 2625.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 31.653028 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

8) Согласно свойству равновесия, оно достигается тогда, когда скорости прямой и обратной реакции равны. Таким образом, если скорости одинаковы, а все другие параметры реакции равны, то соотношение комплексов будет определяться соотношением констант реакций:

$$v_1 = k_1[A_1] = v_2 = k_2[A_2] \Rightarrow \frac{[A_1]}{[A_2]} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_A(2)}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_A(1)}{RT}}} = e^{-\frac{E_A(2)}{RT} + \frac{E_A(1)}{RT}} = 0.0108913$$

**Критерии оценивания:**

<b>№ вопроса</b>	<b>Элементы решения</b>	<b>Оценка, баллы</b>
<b>1</b>	Верный ответ	<b>2</b>
<b>2</b>	Верно определено соотношение скоростей реакций	<b>2</b>
<b>3</b>	Верный ответ	<b>1</b>
<b>4</b>	Верный ответ (или другое логичное объяснение).	<b>3</b>
<b>5</b>	Верный подсчёт энтальпии (Если допущена ошибка, но ход решения верен, то 1 балл)	<b>2</b>
<b>6</b>	Любой предложенный механизм реакции	<b>4</b>
<b>7</b>	Верно определена энергия активации	<b>1</b>
<b>8</b>	Верно определено соотношение комплексов (Если сделано лишь положение о равенстве скоростей реакций при равновесии, то 3 балла)	<b>5</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

**ИТОГО – 96 баллов**

# СТАРШАЯ ЛИГА

## РЕШЕНИЯ

### Задание 1

Один из вариантов решения

Один из металлов растворяется в азотной, но не растворяется в серной кислоте. Следовательно, осадок **Е**, вероятнее всего, является сульфатом. Значит, за счет малой растворимости сульфата металл не может раствориться в разбавленной серной кислоте. Таким образом, в **Е** 0,7500 г. металла и 0,3480 г. сульфата. Количество моль сульфата:

$$\nu(SO_4) = \frac{0,348}{32,06 + 4 * 16} = 3,623 * 10^{-3} \text{ моль}$$

С учетом нормальности:

$$\frac{1}{2} \nu(SO_4) = 1,812 * 10^{-3} \text{ моль} = \frac{1}{n} \nu(Me) = \frac{1}{n} * \frac{0,7500}{M}$$

где  $M$  – молярная масса металла.

$$M = \frac{0,7500}{n * 1,812 * 10^{-3}} = \frac{413,90}{n} \text{ г/моль}$$

Перебираем:

n	M, г/моль	
1	413,90	
2	206,95	<b>Pb</b>
3	137,97	La
4	103,48	Rh
5	82,78	
6	68,98	

Лантан не подходит, т.к. у него растворимый сульфат, а родий не осаждается в степени окисления +4 с сульфатом. Более того, оба металла были открыты лишь в 19 в. С учетом того, что свинец – тяжелый металл, получаем **X) Pb**. В сплаве содержалось 0,7500 г. свинца и 0,2500 г. неизвестного металла.

Рассмотрим окисление сплава кислородом. Допустим, что при окислении образуется  $PbO$ , т.к. это наиболее стабильный оксид. В таком случае образуется 0,8080 г.  $PbO$ . Значит, масса неизвестного оксида равна  $1 + 0,1254 - 0,8080 = 0,3174$  г. В оксиде содержится 0,2500 г. металла, т.е. его массовая доля равна  $0,2500 / 0,3174 = 0,7876$ . Представим оксид в виде  $Me_2O_x$ . Тогда массовая доля металла равна:

$$\omega(Me) = \frac{2M}{2M + x * 16,00} = 0,7876$$

Получаем  $M = 29,66 * x$ , где  $M$  – молярная масса металла.

x	M, г/моль	
1	29,66	
2	59,32	Ni
3	88,98	Y
4	118,64	<b>Sn</b>
5	148,30	
6	177,96	

Правильный ответ – олово, т.к. только у него ковалентный хлорид **B**, жидкий при комнатной температуре. **Y) Sn**. Тем более во времена Гутенберга было бы проблематично получить чистый никель или иттрий.

Если считать, что при прокаливании сплава образуется другой оксид свинца, удовлетворяющих условию задачи металла не обнаружено.

Вычислим соотношение Na:Pb в **F**.

$$Na:Pb = \frac{2,51}{23} : \frac{56,49}{207,2} = 1:2,5 = 2:5$$

Пусть **F** имеет вид  $Na_2(Crypt)_xPb_5$ . Найдем x:

$$\omega(Na) = \frac{23 * 2}{23 * 2 + 376x + 207,2 * 5} = \frac{46}{1082 + 376x} = 0,0251$$

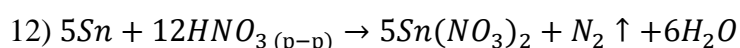
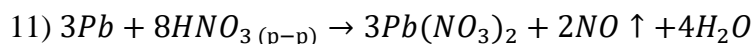
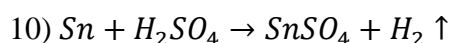
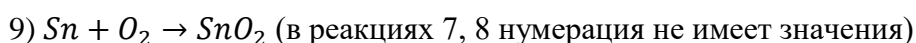
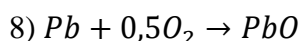
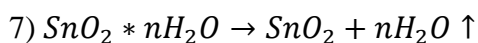
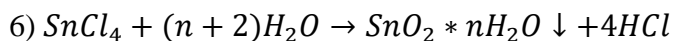
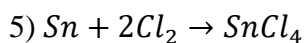
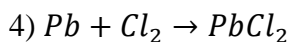
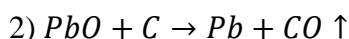
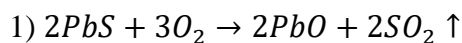
Отсюда получаем  $x=2$ , что согласуется с тем, что криптанд-222 образует комплекс с катионом натрия в соотношении 1:1. **F)  $[Na(Crypt)]^+_2(Pb_5)^{2-}$** . Аналогично **G)  $[Na(Crypt)]^+_2(Sn_5)^{2-}$** .

1. **X) Pb, Y) Sn**. Свинец *токсичен*, поэтому нежелательно его использование, если присутствует контакт человека со сплавом. При книгопечатании приходилось постоянно переставлять литеры вручную, что могло причинять вред здоровью типографщика.

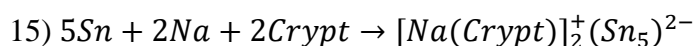
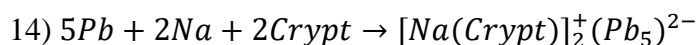
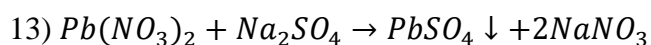
2. Соединения:

M1	PbS (галенит)
M2	SnO <sub>2</sub> (касситерит)
A	PbCl <sub>2</sub>
B	SnCl <sub>4</sub>
C	SnO <sub>2</sub> *nH <sub>2</sub> O
D	H <sub>2</sub>
E	PbSO <sub>4</sub>
F	$[Na(Crypt)]^+_2(Pb_5)^{2-}$
G	$[Na(Crypt)]^+_2(Sn_5)^{2-}$

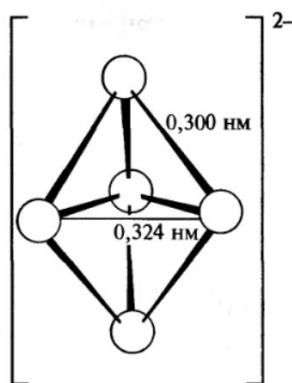
Уравнение реакций:



В реакциях 10, 11 нумерация не имеет значения. Допускаются другие продукты вместо NO или N<sub>2</sub> если правильно проставлены коэффициенты.



3. Структура пентаплюмбид аниона представляет собой тригональную бипирамиду:



Структура  $(Pb_5)^{2-}$ .

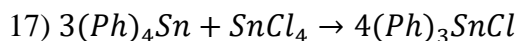
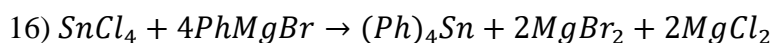
4. Скорее всего, **Н** содержит 1 атом олова и несколько фенил-заместителей:

$$M(H) = \frac{118,71}{0,2782} = 426,71 = 118,71 + 4 * 77 = M(Sn) + 4 * M(Ph)$$

**Н**)  $(Ph)_4Sn$

Соединение **И**, скорее всего, содержит меньше фенильных заместителей чем **Н**. Перебором их количества получаем **И**)  $(Ph)_3SnCl$ .

Уравнения реакций:



5. Фунгициды используют для борьбы с *грибковыми* болезнями растений.

**Критерии оценивания:**

№ Вопроса	Элементы решения		Оценка, баллы
1	Определение X, Y	1 балл x 2	2
2	Указание токсичности свинца	0,5 балла	0,5
3	Определение соединений M1-G	0,5 балла x 9	4,5
4	Уравнения реакций 1-15	0,5 балла x 15	7,5
5	Рисунок и геометрия пентаплюмбид аниона	1 балл + 0,5 балла	1,5
6	Определение соединений H, I	1 балл x 2	2
7	Уравнения реакций 16, 17	0,5 балла x 2 =	1
8	Применение фунгицидов	1 балл	1
		<b>ИТОГО</b>	<b>20</b>

## Задание 2

1. Уравнения химических реакций, протекающих при анодировании алюминия в растворе серной кислоты:

1) образование катионов  $\text{Al}^{3+}$  на границе алюминий/оксид:



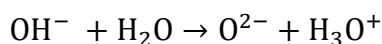
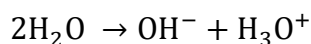
2) в толще барьерного слоя АОА катионы и анионы мигрируют навстречу друг другу через слой АОА, формирование которого происходит в соответствии с реакцией:



3) под действием электрического поля на границе оксид/электролит у основания пор, вследствие депротонирования молекул воды, формируются кислородсодержащие анионы ( $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ ):



или совокупность реакций:



4-5) при растворении оксида алюминия в растворе образуются ионы  $\text{Al}^{3+}$ , которые связываются с молекулами воды и сульфат-анионами, образуя следующие комплексы:



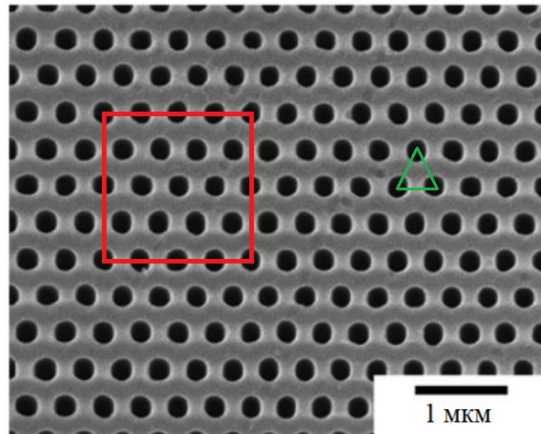


2. Пористость АОА можно оценить из рисунка 3, используя при расчётах линейку. Сначала оценим диаметр пор с помощью масштабного отрезка (1 мкм). Находим диаметр пор  $d_p = 200$  нм. Так как все цилиндрические поры параллельны друг другу и высота пор равна толщине АОА, то отношение суммарного объёма пор ко всему объёму АОА (пористость) равна отношению суммы площадей пор к площади поверхности АОА ( $\frac{V_{\text{пор}}}{V} = \frac{S_{\text{пор}} \cdot h}{S \cdot h} = \frac{S_{\text{пор}}}{S}$ ). Далее на рис. 3 можно выделить какую-нибудь повторяющуюся ячейку на поверхности АОА. Например, возьмём ячейку, выделенную красным прямоугольником. В ней содержится  $11 + 4 \cdot 1/4 + 8 \cdot 1/2 = 16$  пор. Площадь каждой поры на рисунке можно найти как площадь круга  $S_{\text{поры}} = \pi r^2$ , где  $r$  – радиус поры.  $S_{\text{поры}} = 3,14 \cdot (200/2)^2 = 31400$  нм<sup>2</sup>. Суммарная площадь пор  $S_{\text{пор}} = 16S_{\text{поры}} = 502400$  нм<sup>2</sup>. Стороны красного прямоугольника можно найти так же с помощью масштабного отрезка (около 1620 и 1600 нм). Площадь прямоугольника  $S_{\text{пря}} = 1620 \cdot 1600 = 2592000$  нм<sup>2</sup>. Пористость  $P = S_{\text{пор}}/S_{\text{пря}} = 502400/2592000 = 0,194$  или 19,4%.

Эффективный показатель преломления АОА вычислим с помощью формулы (1):

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{1,668^2 \cdot (1 - 0,194) + 1,000^2 \cdot 0,194} = 1,56.$$

Известно, что поры упорядочены гексагонально. Находим количество пор в 1 см<sup>2</sup>. На равносторонний треугольник со стороной  $d_{\text{int}}$  (зеленый треугольник) и площадью  $S = 0,5d_{\text{int}}^2 \sin 60^\circ = d_{\text{int}}^2 3^{0,5}/4$  приходится  $3 \cdot (1/6) = 1/2$  поры (у каждого треугольника 3 вершины, каждая из которых общая для 6 треугольников). Используя масштабный отрезок, находим  $d_{\text{int}} = 400$  нм =  $4 \cdot 10^{-5}$  см. Рассчитаем число таких треугольников в 1 см<sup>2</sup>:  $\frac{1 \text{ см}^2}{S} = \frac{4}{d_{\text{int}}^2 3^{0,5}} = \frac{4}{(4 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 3^{0,5}} = 1,44 \cdot 10^9$ . Тогда количество пор равно  $N = 1,44 \cdot 10^9 \cdot 0,5 = 7,22 \cdot 10^8$ .





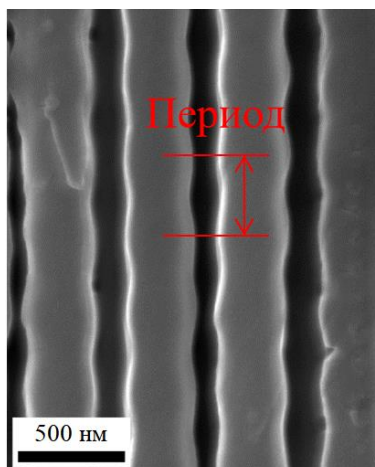
Сделаем расчёт эффективного показателя преломления АОА при заполнении пор этиленгликолем с помощью формулы (1):  $n_{\text{eff}} = \sqrt{1,668^2 \cdot (1 - 0,194) + 1,424^2 \cdot 0,194} = 1,62$ . Следовательно, при заполнении пор этиленгликолем, эффективный показатель преломления АОА увеличивается.

3. Так как дана площадь поверхности алюминия, найдём плотность заряда:  $q = Q/S = 341/8,04 = 42,41$  Кл/см<sup>2</sup>. При электрохимическом окислении алюминия число электронов  $n = 3$ . С помощью второго закона Фарадея найдём удельную массу АОА:  $m_{\text{уд}} = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{(26,98 \cdot 2 + 16,00 \cdot 3) \cdot 42,41}{3 \cdot 96485,33} = 0,00747$  г/см<sup>2</sup>.

Разность масс до и после анодирования с последующим растворением оксида алюминия есть экспериментальное значение массы окисленного алюминия.  $m_{\text{эксп}} = 0,19551 - 0,16462 = 0,03089$  г. Теоретическую массу окисленного алюминия можно найти с помощью второго закона Фарадея:  $m_{\text{теор}} = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{26,98 \cdot 341}{3 \cdot 96485,33} = 0,03178$  г. Выход по току находится как отношение  $m_{\text{эксп}}/m_{\text{теор}} = 0,03089/0,03178 = 0,9720$  или 97,20 %.

4.  $d_{\text{int}}$  уже было посчитано в п. 2.  $k = d_{\text{int}}/U = 400/160 = 2,5$ . При увеличении напряжения на 40 В  $d_{\text{int}} = 2,5 \cdot (160 + 40) = 500$  нм.

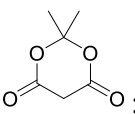
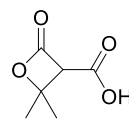
5. С помощью масштабного отрезка можно найти толщину анодного оксида алюминия (рис. 4, слева). Толщина АОА равна около 26 мкм. В условиях задачи сказано, что период структуры определяется периодическим изменением показателя преломления. Это связано с изменением диаметра пор вдоль направления каналов пор. Значит, период структуры можно определить как расстояние, показанное на рисунке ниже. С помощью масштабного отрезка находим период структуры ФК, который равен около 380 нм. Число периодов  $n = 26/0,38 \approx 68$ .

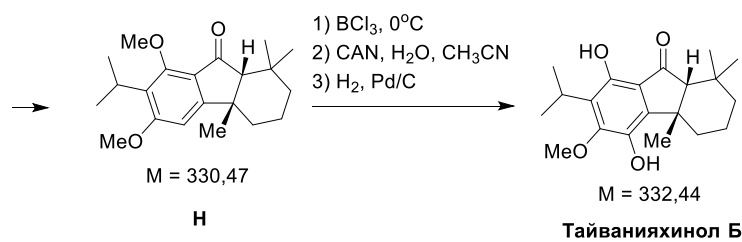
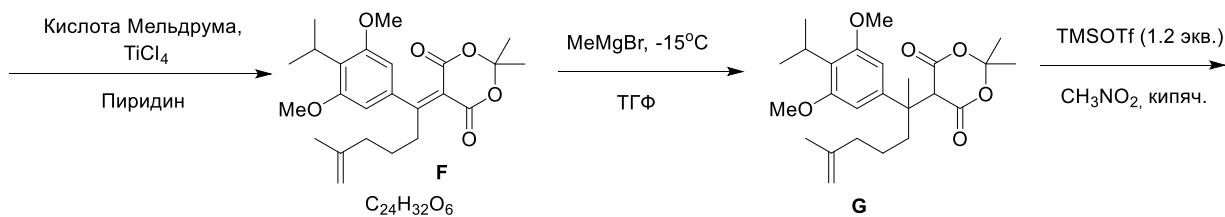
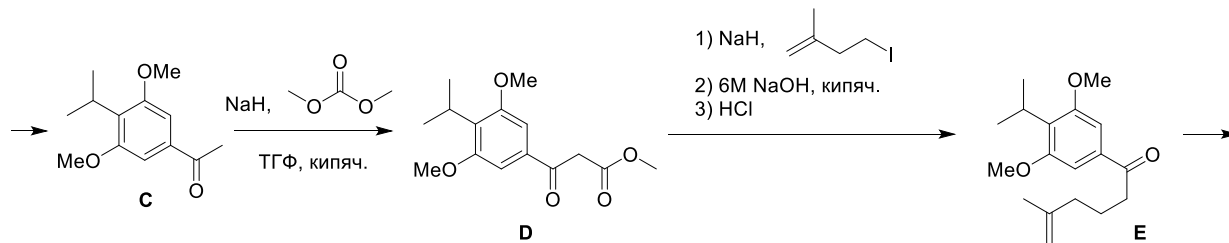
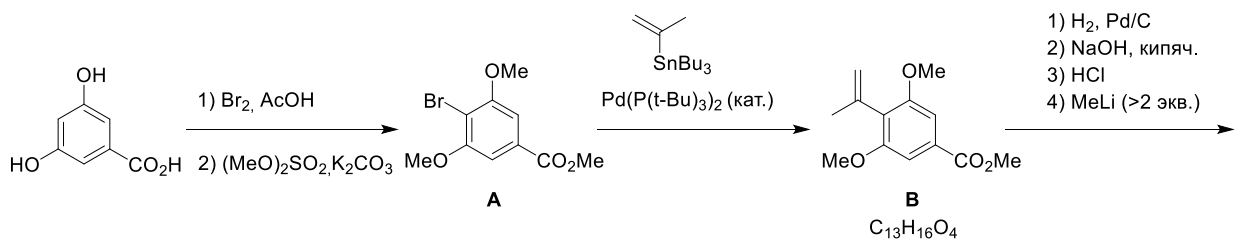


**Критерии оценивания:**

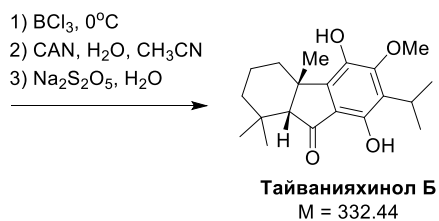
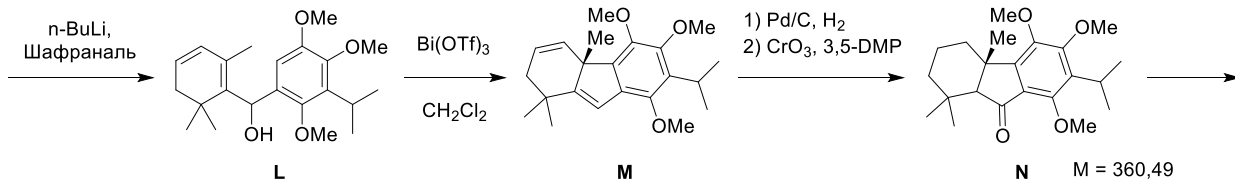
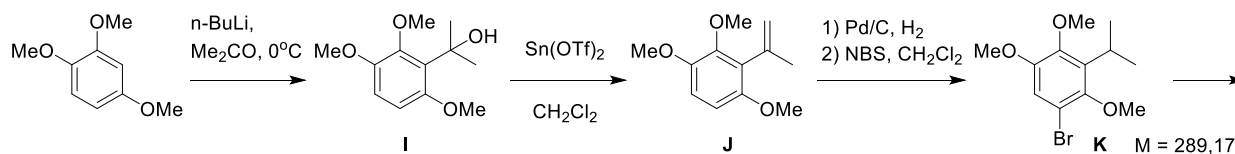
<b>№ вопроса</b>	<b>Элементы решения</b>	<b>Оценка, баллы</b>
<b>1</b>	За каждую из реакций 1-5 по 1 баллу	<b>5</b>
<b>2</b>	Верная оценка пористости – 2 балла, Верная оценка эффективного показателя преломления – 1,5 балла, верная оценка количества пор – 2 балла. Правильный ответ на вопрос о характере изменения эффективного показателя преломления – 1 балл (допускаются небольшие отклонения от верных значений без потери участником баллов)	<b>6,5</b>
<b>3</b>	Определение удельной массы АОА – 2 балла, определение выхода по току – 1,5 балла	<b>3,5</b>
<b>4</b>	Определение коэффициента $k$ – 1 балл, определение $d_{int}$ – 1 балл	<b>2</b>
<b>5</b>	Определение периода структуры ФК – 1 балл, определение толщины ФК – 1 балл, определение числа периодов – 1 балл	<b>3</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

**Задание 3**

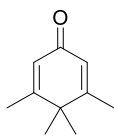
1. **Y** - ; **Z** - 
- 2.



3.



4. Реакция циклизации Назарова. Была впервые открыта Иваном Николаевичем Назаровым в 1941 году при изучении перегруппировки дивинилкетонс.



5. - Пингвинон

**Критерии оценивания:**

№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	Верные структурные формулы веществ <b>Y</b> и <b>Z</b> – 2 x 1 балл	2
2	Верные структурные формулы веществ <b>A - H</b> - 8 x 1 балл Верная структурная формула <b>Тайваньяхинола Б</b> - 2 балла	10
3	Верные структурные формулы веществ <b>I - N</b> - 6 x 1 балл	6
4	Верный ответ	1
5	Приведена структурная формула Пингвинона (0.5 баллов при наличии незначительной ошибки)	1
<b>ИТОГО:</b>		<b>20</b>

**Задание 4**

- Семенов Николай Николаевич.
- 

1	$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH \cdot$	зарождение цепи
2	$OH \cdot + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H \cdot$	развитие цепи
3	$H \cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} OH \cdot + O \cdot$	разветвление цепи
4	$O \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} OH \cdot + H \cdot$	разветвление цепи
5	$H \cdot + \text{поверхность} \xrightarrow{k_4} H \cdot (\text{адсорбированный})$	обрыв цепи
6	$H \cdot + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M$	обрыв цепи

$r_1 = k_1 \times [OH \cdot] \times [H_2]$
$r_2 = k_2 \times [H \cdot] \times [O_2]$
$r_3 = k_3 \times [O \cdot] \times [H_2]$
$r_4 = k_4 \times [H \cdot]$
$r_5 = k_5 \times [H \cdot] \times [O_2] \times [M]$

3. Концентрации радикалов  $[OH \cdot]$  и  $[O \cdot]$  стационарны, тогда  $\frac{d[OH \cdot]}{dt} = 0, \frac{d[O \cdot]}{dt} = 0$ .

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5$$

$$\frac{d[O \cdot]}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \Rightarrow r_2 = r_3$$

$$\frac{d[OH \cdot]}{dt} = r_0 - r_1 + r_2 + r_3 = 0 \Rightarrow r_1 = r_0 + r_2 + r_3 = r_0 + 2r_2$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5 = r_0 + 2r_2 - r_2 + r_2 - r_4 - r_5 = r_0 + 2r_2 - r_4 - r_5$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 + 2k_2[H \cdot][O_2] - k_4[H \cdot] - k_5[H \cdot][O_2][M]$$

4.

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 - \varphi[H \cdot]$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 + \{2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]\} \times [H \cdot] = r_0 - \varphi[H \cdot]$$

$$\varphi = -2k_2[O_2] + k_4 + k_5[O_2][M]$$

$$[O_2] = \gamma P, [M] = P$$

$$\varphi = \gamma k_5 P^2 - 2k_2 \gamma P + k_4 = 0$$

Нижний предел воспламенения при малых давлениях – можно пренебречь  $P^2$ :

$$\varphi = -2k_2 \gamma P + k_4 = 0$$

$$2k_2 \gamma P = k_4$$

$$P_H = \frac{k_4}{2k_2 \gamma}$$

Верхний предел воспламенения при больших давлениях – можно пренебречь  $k_4$ :

$$\varphi = \gamma k_5 P^2 - 2k_2 \gamma P = 0$$

$$\gamma k_5 P^2 = 2k_2 \gamma P$$

$$P_B = \frac{2k_2}{k_5}$$

5.  $k_2$  увеличивается с ростом температуры из уравнения Аррениуса:

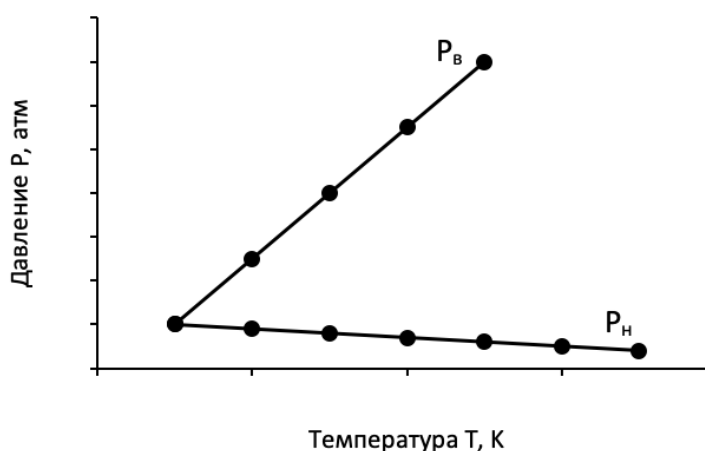
$$k_2 = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)$$

$k_4$  уменьшается с ростом температуры, так как по принципу Ле-Шателье – с ростом температуры количество адсорбированного вещества уменьшается, следовательно, уменьшается и константа скорости реакции.

$k_5$  уменьшается с ростом температуры, так как вероятность протекания тримолекулярной реакции уменьшается.

Отсюда, нижний предел  $P_H$  уменьшается (уменьшается  $k_4$  и увеличивается  $k_2$ ), а верхний предел  $P_B$  увеличивается (увеличивается  $k_2$  и уменьшается  $k_5$ ) с ростом температуры.

График полуострова воспламенения:



$$6. k_1 = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right), k_2 = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)$$

Прологарифмируем уравнения и получим:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}, \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$$

Вычитаем из правого уравнения левое:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{RT_2} + \frac{E_A}{RT_1}$$

Получаем уравнение для опытной энергии активации:

$$E_A = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

Для катализатора Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $E_A = R \ln \frac{20,5}{10,9} \left( \frac{424 \cdot 474}{474 - 424} \right) = 21109,07$  Дж/моль;

Для катализатора Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $E_A = R \ln \frac{70,7}{8,8} \left( \frac{323,8 \cdot 369,4}{369,4 - 323,8} \right) = 45441,52$  Дж/моль.

Лучше использовать катализатор Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как реакция с Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором идет при более низких температурах и с меньшей энергией активации.

**Критерии оценивания:**

№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	Верно написана фамилия ученого	1
2	Соотнесены стадии по реакциям 1-6 (если есть одна или две ошибки в соотнесении, то 0,5 баллов, если больше – 0 баллов)	1
3	Написаны уравнения скоростей реакций 2-6: 5 уравнений x1 балл	5
4	Определена скорость образования [H ·]	3

<b>5</b>	Определен верхний предел воспламенения по давлению	<b>2</b>
	Определен нижний предел воспламенения по давлению	<b>2</b>
<b>6</b>	Изображен график полуострова воспламенения	<b>2</b>
	Проведена оценка изменения давлений при изменении температуры	<b>1</b>
<b>7</b>	Определены энергии активации реакций: 2 уравнения x 1 балл	<b>2</b>
	Объяснено, какой катализатор лучше использовать	<b>1</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

### Задание 5

- 1) Осаждение кокса, который образуется в результате реакций конденсации, забивает поверхность гетерогенных катализаторов, что ухудшает или полностью убирает их каталитические свойства
- 2) В условии говорится, что реакции разложения, то есть образования этилена, имеют первый порядок. Это значит, что скорость реакций разложения не зависит от концентрации реагентов. И, напротив, реакции конденсации имеют второй порядок реакции и как раз зависят от концентрации реагента. Если давление выросло в 2 раза, то это значит, что парциальное давление пара такое же, как и парциальное давление нефти. Это означает, что концентрация нефти упала в 2 раза и тогда решение:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A]_1^2}{k[A]_2^2} = \frac{1^2}{0.5^2} = 4$$

То есть скорость образования кокса уменьшилась в 4 раза

- 3) Кокс обладает низкой теплопроводностью. Когда он оседает на стенках змеевика печи пиролиза, печь не может передавать всё тепло сырью и по центру трубы находится более холодная зона, чем на краях. Это приводит к тому, что в центре начинают преобладать реакции конденсации и вырастают выходы кокса, снижаются выходы этилена и полипропилена.
- 4) Известно, что реакции конденсации начинают идти с температуры 400°C. Если мы будем долго держать сырьё в змеевике, то у нас сильно вырастут выходы кокса, т.к. с увеличением температуры растёт и скорость реакции конденсации.
- 5) Закалочный аппарат нужен для того, чтобы снизить выход кокса. Когда нагретое сырьё выходит из печи пиролиза, по-прежнему могут идти реакции полимеризации. При

резком снижении температуры резко уменьшается скорость реакции конденсации и мы получаем более высокий выход целевых продуктов.

- 6) Аналогично пункту 4, сильное повышение температуры приведет к увеличению скорости реакции конденсации и уменьшит выход целевых продуктов.
- 7) Принимается любой разумный вариант, но одним из примеров является снижение температуры и уменьшение времени нахождения сырья в змеевике, а также можно увеличить содержание водяного пара.
- 8) Подходит любой разумный вариант, но в качестве примера можно привести контроль длины трубы с помощью специального механизма, который раздвигает и сдвигает конец трубы, тем самым увеличивая и укорачивая её в углу.

### ***Критерии оценивания***

<b>№ вопроса</b>	<b>Элементы решения</b>	<b>Оценка, баллы</b>
<b>1</b>	Верный ответ	<b>2</b>
<b>2</b>	Верный ответ и расчёт (если дан только ответ, то 1 балл)	<b>2</b>
<b>3</b>	Верный ответ	<b>4</b>
<b>4</b>	Верный ответ	<b>2</b>
<b>5</b>	Верный ответ	<b>1</b>
<b>6</b>	Верный ответ	<b>1</b>
<b>7</b>	Предложен любой логичный вариант решения проблемы	<b>4</b>
<b>8</b>	Предложен любой логичный вариант решения проблемы	<b>4</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20</b>

**ИТОГО: 100 баллов**



# JUNIOR LEAGUE

## Problem 1

### ELEMENTS OF THE SAME GROUP



Homonuclear species  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$ , whose elements belong to the same group of the periodic table of elements of D. I. Mendeleev, have a high reactivity, and in nature exist mainly in the form of compounds. It is known that the natural isotope of the element  $X_1$  can be used in NMR spectroscopy.

It is noteworthy that these substances can interact with each other, forming binary compounds. During the interaction of  $X_1$  and  $X_2$ , a number of gaseous compounds can be formed, the composition of which depends on the reaction conditions. Substance **A** obtained by direct interaction of  $X_1$  and  $X_2$  (*reaction 1*) contains 38.35% of element  $X_2$  by weight. However, with an excess of  $X_1$ , a gaseous substance **B** is formed (*reaction 2*). Yellowish-gray liquid **C** can be obtained in two ways: either by the interaction of  $X_1$  and  $X_3$  under more severe conditions when heated to 200 °C (*reaction 3*), or at 10 °C by the interaction of substances **A** and  $X_3$  with the release of  $X_2$  (*reaction 4*). In addition, when substances **C** and **A** interact, a colorless solid compound **D** is obtained (*reaction 5*).

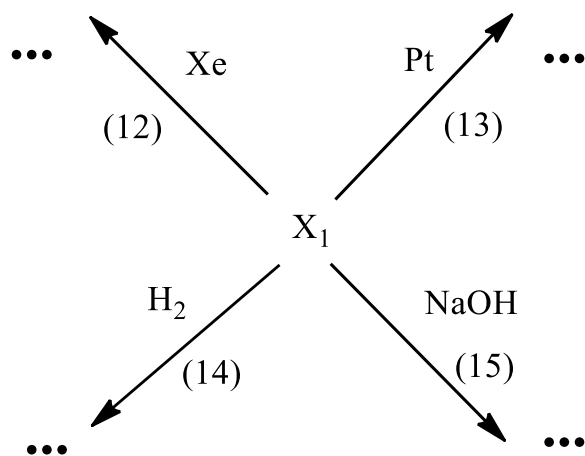
Substance **D** contains all three elements of simple substances  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$ , its molecular weight is 229.5 g/mol, and the mass fractions of the elements are correlated as:

$$X_1 : X_2 : X_3 = 3,21 : 1 : 2,25$$

It is also known that substances **A**, **B** and **C** are easily hydrolyzed, while substance **C** is hydrolyzed with an explosion (*reactions 6-8*).

Simple substances  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  also interact differently with water. Thus,  $X_1$  interacts with water with an explosion, and substances  $X_2$  and  $X_3$  in water are disproportionated (*reactions 9-11*).

Once again, we note the outstanding properties of substance  $X_1$ , it can react with various substances, such as (*reactions 12-15*):



**Questions:**

1. Identify substances  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$ , **A**, **B**, **C** and **D**. Describe the physical properties of simple substances  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  and  $\text{X}_3$ , suggest the structure of substance **D**, and confirm the answer with calculations.
2. Write the equations of the *reactions 1-15*.

**Problem 2**

**"THERE'S PLENTY OF ROOM AT THE  
BOTTOM"**



Nanotechnology is the creation and use of materials and devices that have nanometer dimensions, i.e. work at the level of atoms, molecules and supramolecular structures. The prefix "nano" comes from the Greek word "nanos", which means "dwarf" or «little old man» and in the International System of Units (SI), is equal to one billionth of the original unit. Nowadays, nanotechnologies are actively used in various fields such as mechanical engineering, industry, agriculture, electronics, ecology, pharmaceuticals, medicine and many others.

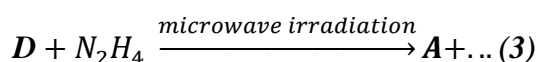
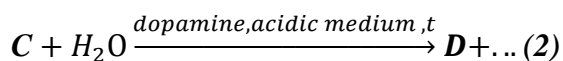
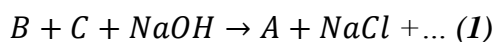
Magnetic nanoparticles based on **A** are a promising material for the development of selective contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI), cancer treatment using hyperthermia, and drug delivery. Practical methods for the synthesis of magnetic nanoparticles include a number of basic methods: co-precipitation, thermal decomposition, hydrothermal, microemulsion, and microwave methods. Let's consider the simplest methods for obtaining **A**.

The most used method for synthesis of **A** is co-precipitation. This method is based on the preparation of **A** from a solution of salts **B** and **C** by adding a base in an inert atmosphere at room or elevated temperature (*reaction 1*). Also, one of the simplest methods for synthesis nanoparticles **A** is microwave-assisted solution method. This method makes it possible to obtain monodisperse rod magnetic nanoparticles **A**. The synthesis consists of two stages. At the first stage, dopamine-modified precursor **D** is obtained by hydrolysis of an aqueous solution **C** (*reaction 2*). In the second step, **D** is exposed to microwave radiation in the presence of hydrazine as the reducing agent (*reaction 3*).

\*Precursor – (Latin *praecursor* — precursor), a substance that can act as a starting component for the synthesis of a more complex substance.

**Questions:**

The synthesis schemes described above for **A** are shown below:



1. Identify substances **A-D** and metal **M**, if the following data are known:

**A** – mixed oxide of metal **M**, **D** – oxyhydroxide of metal **M**.

Compound	<b>A</b>	<b>B</b>
Mass fraction of metal, %	72,4	44,1

Confirm the answers with calculations.

2. Write the equations of the *reactions 1-3*.
3. For what purposes dopamine is used in the synthesis of precursor **D**?
4. Calculate how many grams of precursors are required to obtain 2.0 g of **A** by co-precipitation. Assume that the reaction proceeds in a quantitative yield.
5. What determines the magnetic characteristics of materials based on the resulting nanoparticles?
6. Explain which unique properties of magnetic nanoparticles **A** allow them to be used for the listed medical applications?
7. Write the name of the mineral with the chemical formula **A**.

### Problem 3

#### GILLESPIE THEORY

The method of repulsion of localized electron pairs of the valence shell of the central atom (the Gillespie theory) is one of the approaches in chemistry necessary to explain and predict the geometry of molecules. According to this theory, the molecule will always take the form in which the repulsion of external electron pairs is minimal. The initial data for this method are the number of other atoms bound to the central atom, the valence capabilities of all bound atoms, and the number of electrons in the outer layer of the central atom.

When considering the geometric shape of a molecule by the Gillespie method, its formula is written as  $AX_nE_m$  where A is the central atom; X are ligands with which the central atom forms a chemical bond, that is, gives binding electron pairs; E is a lone electron pair;  $n$ ,  $m$  are the number of binding and lone electron pairs, respectively.

In order to determine the structure of a molecule by the Gillespie method, the following procedure is proposed:

1. Based on the formula of the molecule, the number of ligands  $n$ , with which the central atom forms bonds, is determined and the formula  $AX_nE_m$  is written indicating the value of  $n$ .
2. The total number of binding and lone electrons pairs ( $n + m$ ) is found by the formula:

$$(n + m) = \frac{1}{2} \cdot (N_0 + N_L - z) - \pi$$

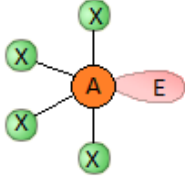

where  $N_0$  is the number of electrons of the central atom on its outer electron layer;  $N_L$  is the number of ligand electrons involved in the formation of bonds with the central atom,  $\pi$  is the number of pi bonds in a molecule,  $z$  is the ion charge (in the case of determining the molecular anion structure).

3. The spatial arrangement of all electron pairs is determined (*table 1, column 2*).
4. The number of lone electron pairs  $m$  is found and the formula of the  $AX_nE_m$  molecule is specified (the value of  $m$  is indicated).
5. The geometry of the molecule is established (*table 1, column 3*).

Additions to the Gillespie theory:

Each molecule is a geometric figure inscribed in a sphere. The molecule will have a minimum of energy if all binding electron pairs are equidistant from each other on the surface of the sphere. The lone electron pair occupies a large area on the sphere, which leads to a decrease in the bond angle. The more lone electron pairs  $E$  in a molecule, the smaller the bond angle.

Table 1. Geometry of molecules

Molecule type	Spatial arrangement of electron pairs	Molecule geometry
AX <sub>4</sub> E	Trigonal bipyramidal 	Disphenoidal 
AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Trigonal bipyramidal	T-shaped
AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Trigonal bipyramidal	Linear
AX <sub>6</sub>	Octahedral	Octahedral
AX <sub>5</sub> E	Octahedral	Square pyramidal
AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Octahedral	Square planar
AX <sub>2</sub>	Linear	Linear
AX <sub>3</sub>	Trigonal planar	Trigonal planar
AX <sub>2</sub> E	Trigonal planar	Bent
AX <sub>4</sub>	Tetrahedral	Tetrahedral
AX <sub>3</sub> E	Tetrahedral	Trigonal pyramidal
AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Tetrahedral	Bent
AX <sub>5</sub>	Trigonal bipyramidal	Trigonal bipyramidal

Dipole moment of a molecule

The dipole moment ( $\mu$ ) is a vector quantity. The dipole moment of a complex molecule is equal to the vector sum of the dipole moments of all bonds. The dipole moment of a polyatomic molecule depends not only on the polarity of individual bonds in the molecule, but also on the geometric shape of the molecule.

For example, in a linear CO<sub>2</sub> molecule, each of the C–O bonds is polar, while the molecule as a whole is nonpolar ( $\mu(\text{CO}_2) = 0$ ), since the dipole moments of the bonds compensate each other (Fig. 1). In an angular H<sub>2</sub>O molecule, the bonds are located at an angle, and the vector sum

of the dipole moments of the two bonds is expressed by the diagonal of the parallelogram (Fig. 1).  
 If  $\mu \neq 0$ , then the molecule is polar.

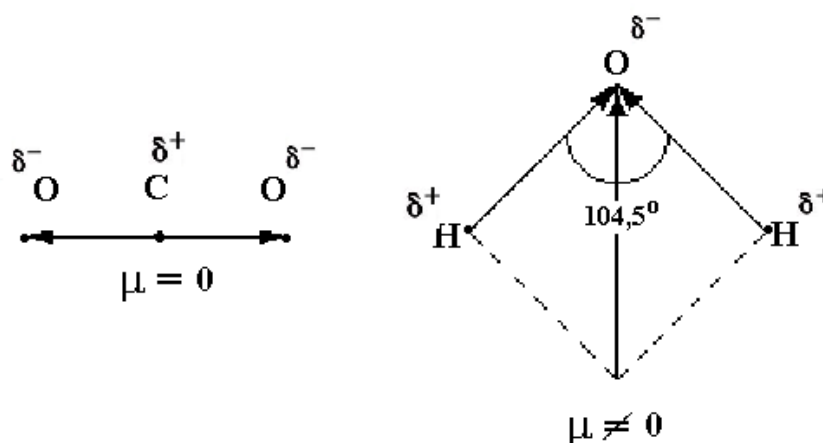


Figure 1. Dipole moments of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules

**Questions:**

1. Determine the geometry and draw the spatial arrangement of electron pairs of a molecule (ion) using the Gillespie theory for the following compounds:  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{XeF}_4$ .
2. Determine the possible formulas of molecules consisting of one central sulfur atom (S) and oxygen (O) and chlorine (Cl) atoms, if it is known that the total number of binding and lone electron pairs in the molecule is 4. Draw the geometry of the molecules.
3. Determine the polarity of the molecules:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Confirm your answer by drawing the dipole moment of the molecule.

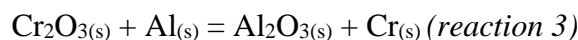
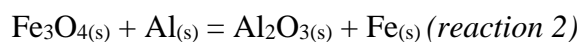
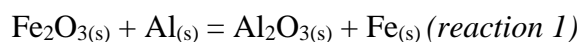
## Problem 4

### ALUMINOTHERMY

The possibility of reducing metal oxides using aluminum was discovered by Russian scientist Nikolay Beketov in the mid-19th century. Later, in 1895, the German chemist Hans Goldschmidt invented the composition known as the "thermite mixture" for conducting aluminothermic reactions. This mixture continues to be widely used for the production of metals and alloys from oxides.

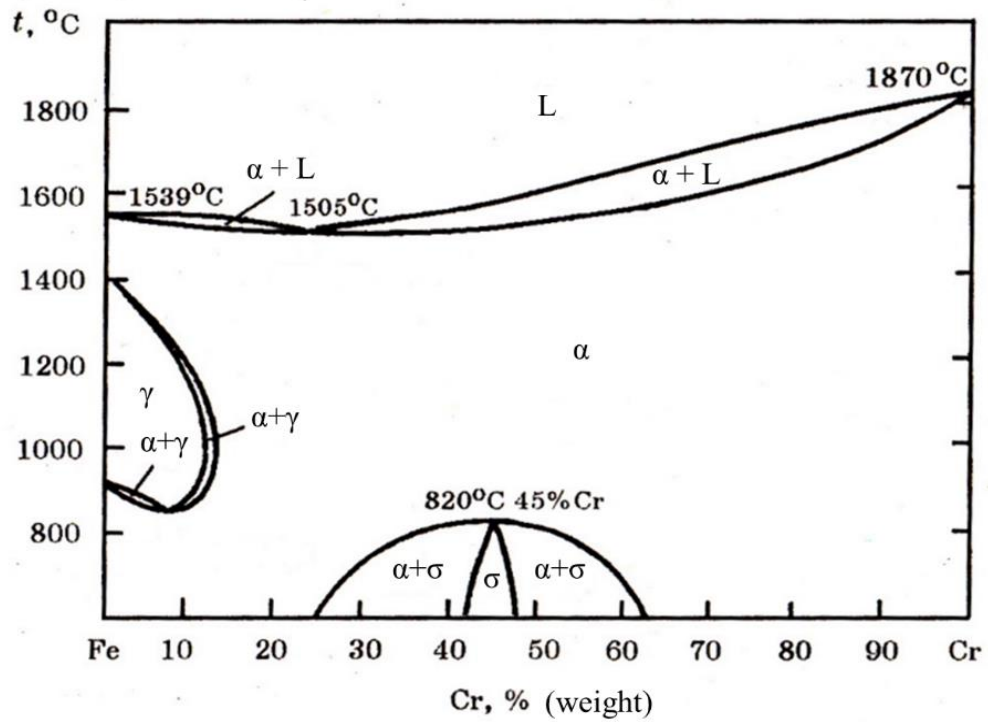
#### Questions:

1. The driving force of aluminothermic reaction is the release of huge amount of heat. What is a chemical reaction with heat release called?
2. Write coefficients and calculate the thermal effects of the reactions below using the values of heat of formation given in the table



Substance	Q <sub>f</sub> , kJ/mol
Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	1675.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	822.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub>	1120
Cr <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	1128
Al <sub>(s)</sub>	0
Fe <sub>(s)</sub>	0
Cr <sub>(s)</sub>	0

3. Among the thermite mixtures mentioned above, identify which one has the highest thermal effect per 1 g of the stoichiometric mixture. Confirm your answer with calculations.
4. Calculate the composition of the thermite mixture required for the production of 1 g of ferrochrome with a chromium content w(Cr)=60%. Use *reactions 1* and *3* for the calculations. Express the answer in grams.
5. Fe-Cr phase diagram is given below



where L – liquid (melted) phase,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  – solid phases.

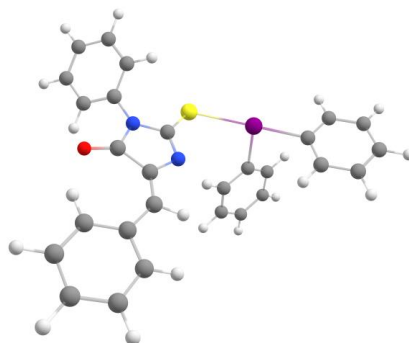
Write in what phase state the ferrochrome obtained in question 4 will be at the end of the reaction. Confirm your answer with calculations. Assume that only 60% of the heat released during the reaction is used to heat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, and Cr. Neglect any changes in the specific heat capacity of the substances ( $C_{sp}$ ) with a change in temperature.

Substance	$C_{sp}$ , J/kg $\times$ °C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1350
Fe	670
Cr	850



### Problem 5.

## MODELING THE MECHANISM OF S-ARYLATION REACTION OF THIOHYDANTOINS



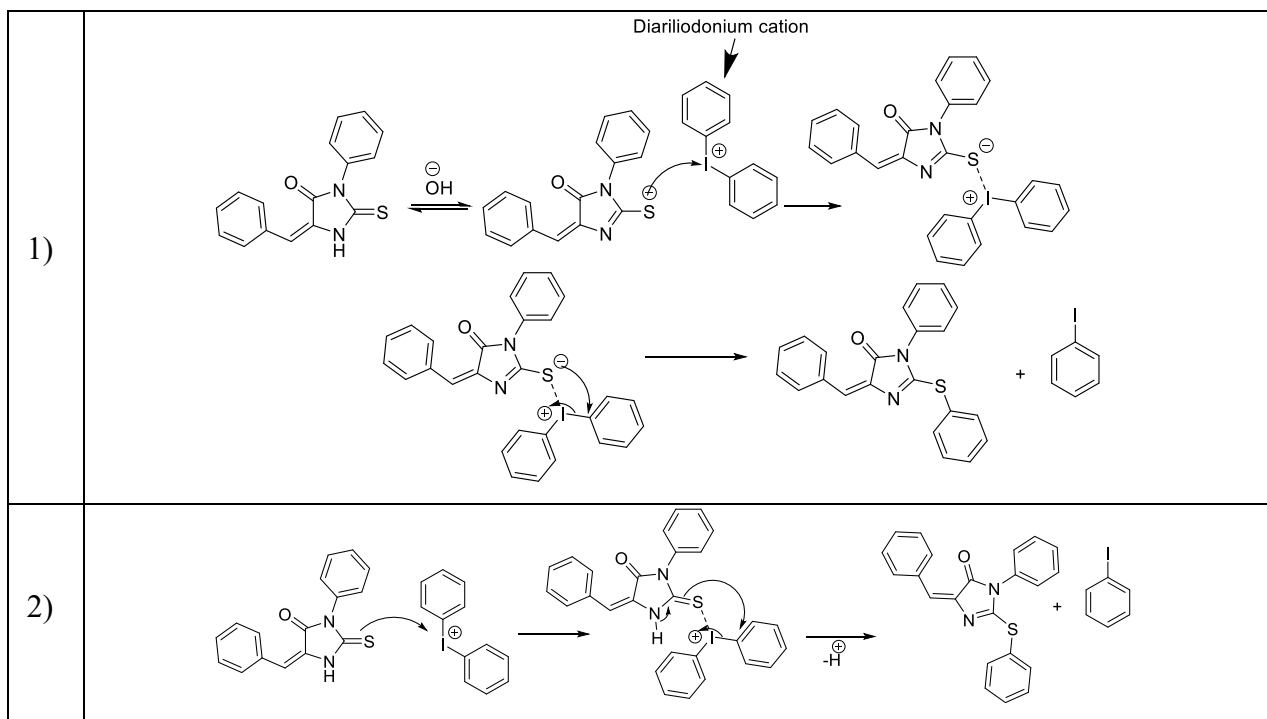
*Figure 1: Thiohydantoin (left) reacts with the diaryliodonium cation (right). Double bonds are omitted.*

Hydantoins have gained widespread recognition due to their anticonvulsant properties, which make them applicable as treatments for epilepsy. However, their sulfur analogues, known as thiohydantoins (see Figure 1), also possess biological activity and can be used as drugs for certain forms of cancer.

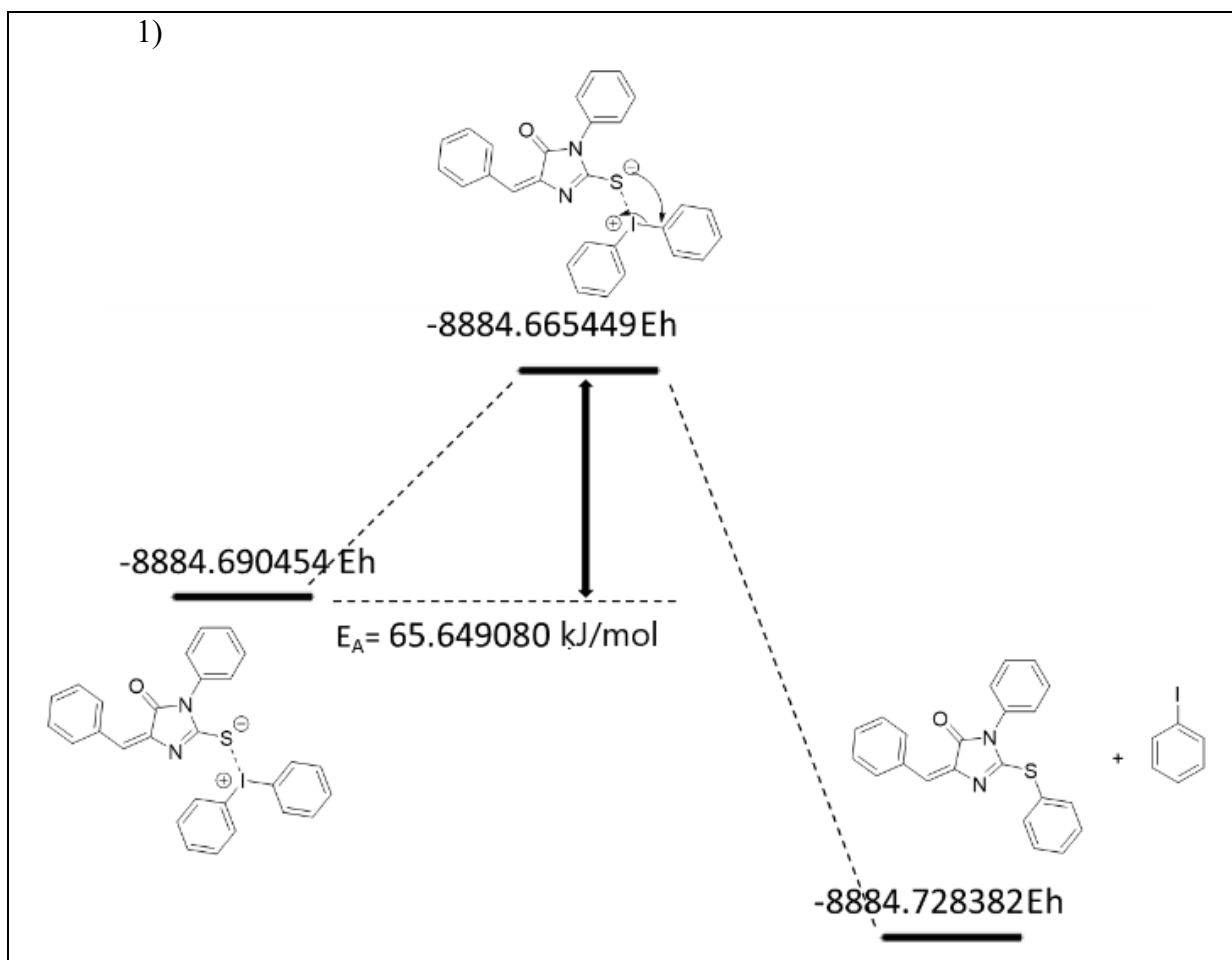
Unfortunately, the synthesis of some derivatives of thiohydantoin, specifically S-arylthiohydantoins, is challenging today because there is no universal method for creating a chemical bond between carbon and sulfur. However, a promising reagent has recently been discovered to address this problem – diaryliodonium salt, which readily attaches various substituents to the sulfur atom of thiohydantoin. Scientists have already obtained experimental results, but so far, no one knows the exact mechanism of the S-arylation reaction of thiohydantoin using the diaryliodonium cation. One of the approaches for studying reaction mechanisms is reaction modeling using quantum chemical methods. In this task, you could be able to participate in a real scientific study by considering the S-arylation reaction as a quantum chemist.

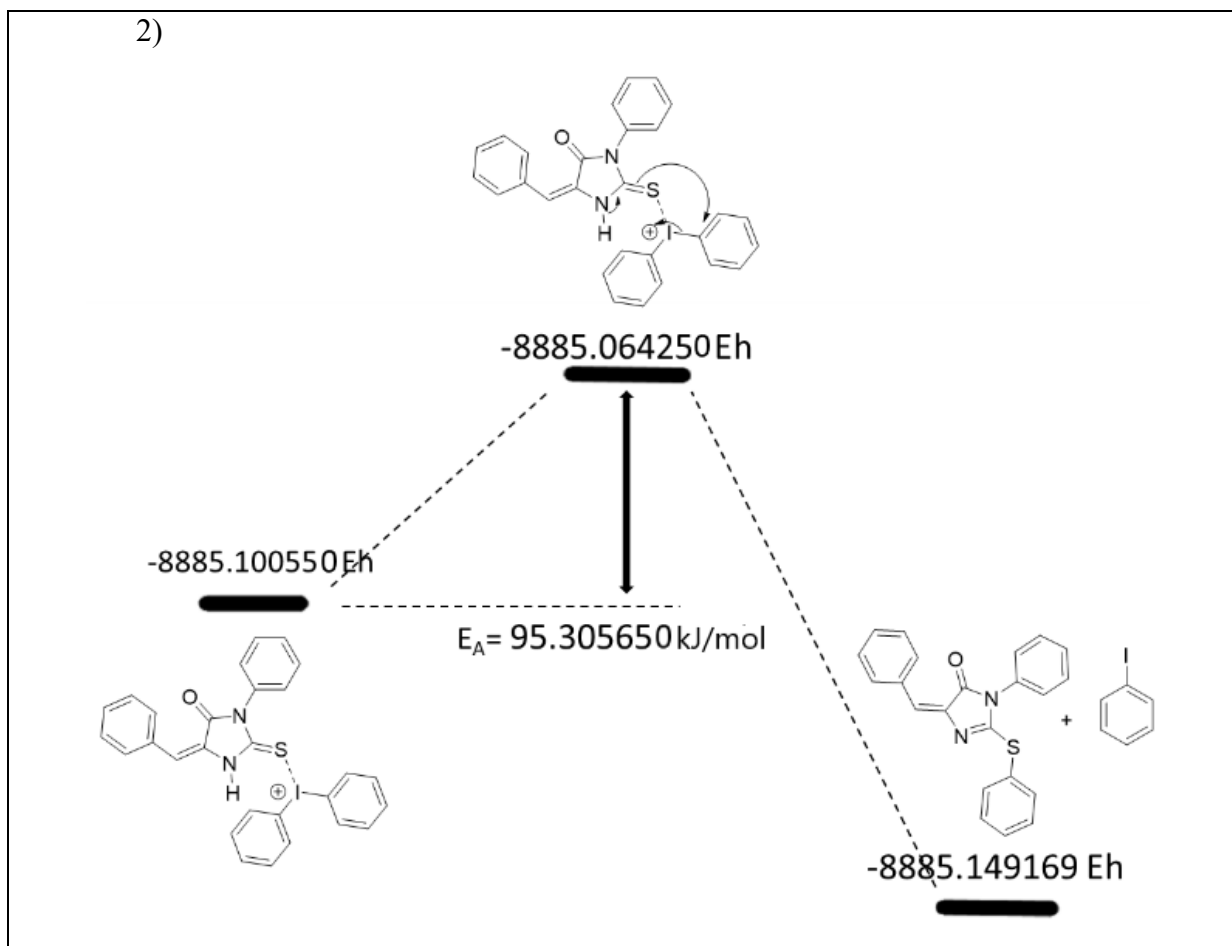
### *Questions:*

1. Let's look at 2 possible mechanisms of reaction. What is the role of the base in the first mechanism? How can it affect the ease of attaching the iodine cation to sulfur?



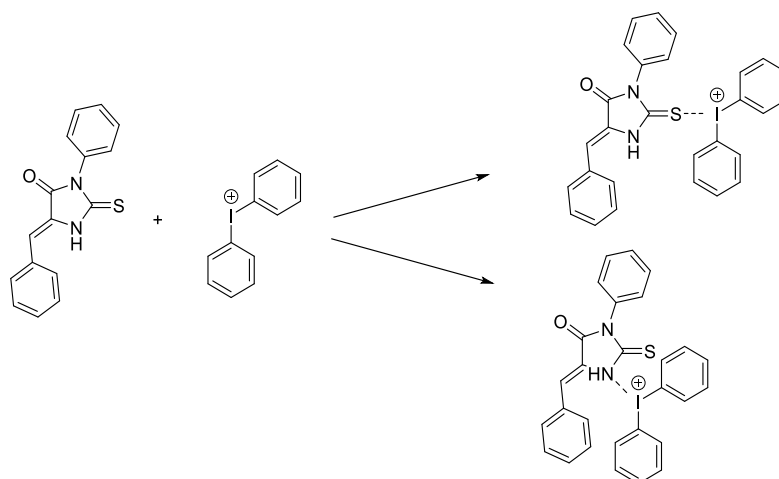
The simplest way to assess the feasibility of a particular mechanism is through the analysis of reaction activation energies. In this case, one can examine the energy profiles of the respective final reactions in both mechanisms:



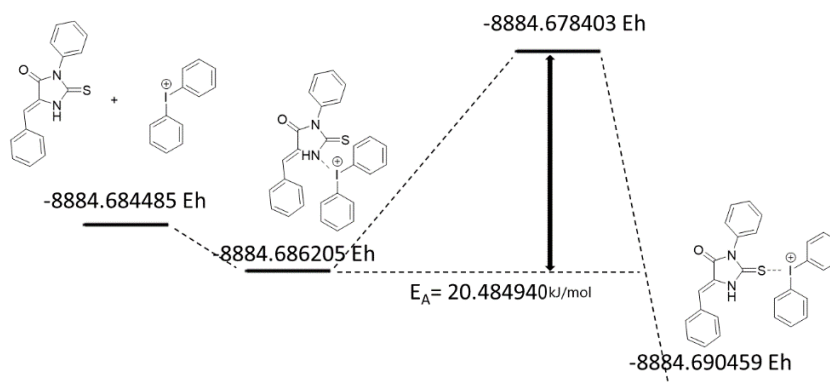


2. According to which mechanism does the reaction occur faster? By what factor is it faster at temperature 298 K? Assume that the only difference between the reactions is the activation energies, while other parameters (temperature, concentrations, etc.) and the form of the kinetic equation are the same.
3. Why does a catalyst accelerate chemical reactions?
4. Why does the first mechanism have a lower activation energy compared to the second?
5. Estimate the enthalpy of the reactions depicted in the energy profiles. Provide the answer in kJ/mol. (Eh represents the Hartree energy.)
6. Suggest any alternative(s) for how the mechanism of thiophenytion S-arylation reaction can proceed.

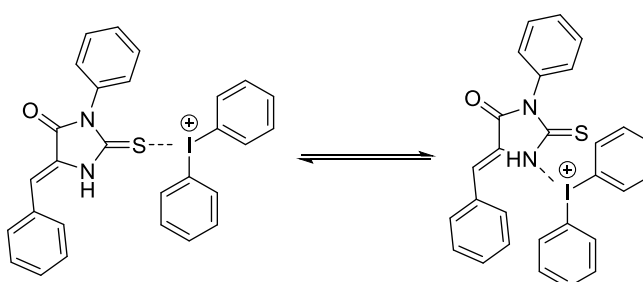
Additionally, during the calculations, it was found that the reaction can proceed via a completely different pathway:



In other words, the formation of the pre-reactive complex can occur either through sulfur or the neighboring nitrogen atom. The energy profile of these reactions is shown in the following diagram:



Let's consider an equilibrium reaction:



7. Determine the activation energy for the transition from the diaryliodonium-sulfur complex to the diaryliodonium-nitrogen complex.
8. Let's assume that an equilibrium is established, and both kinetic equations for the reactions have the following form:  $v = k \cdot [A]$ , where  $[A]$  is the concentration of the corresponding complex at temperature 298 K. Determine the relationship between the concentrations of the complexes. Assume that the pre-exponential factors for the reactions are the same.

## SENIOR LEAGUE

### Problem 1

#### TIME TO READ



The 13<sup>th</sup> of February is celebrated as the day of the native language and literature in Yakutia. On this day in 1892, Semyon Andreyevich Novgorodov was born. In 1917, he developed the Yakut alphabet based on the international phonetic alphabet, and actively promoted the idea of the need for teaching in Yakutian language. The first textbooks and literary works in the Yakut language were published on the alphabet developed by S. A. Novgorodov.

Printing books and newspapers would have been impossible without the revolutionary invention of Johannes Gutenberg. In the 1440s he created the printing press. Each letter was printed using a sort – a rectangular block with an embossed mirror image of the letter on one side. The sorts were made mainly of an alloy of two metals **X** and **Y** (**X** is heavier than **Y**), due to its low melting point (about 200-300°C) and the relative affordability of metals **X** and **Y**.

Metal **X** is obtained by roasting the mineral **M1** (binary compound) (*reaction 1*) followed by the reduction of the solid residue with coke (*reaction 2*). Metal **Y** is obtained by reduction of the mineral **M2** with coal (*reaction 3*).

If reacted with heating in excess chlorine, the alloy of **X** and **Y** forms white solid **A** (*reaction 4*) and colorless liquid **B** (*reaction 5*) after cooling to room temperature. Liquid **B** reacts with water to form a white amorphous precipitate **C** (*reaction 6*), the calcination of which leads to the formation of substance **M2** (*reaction 7*).

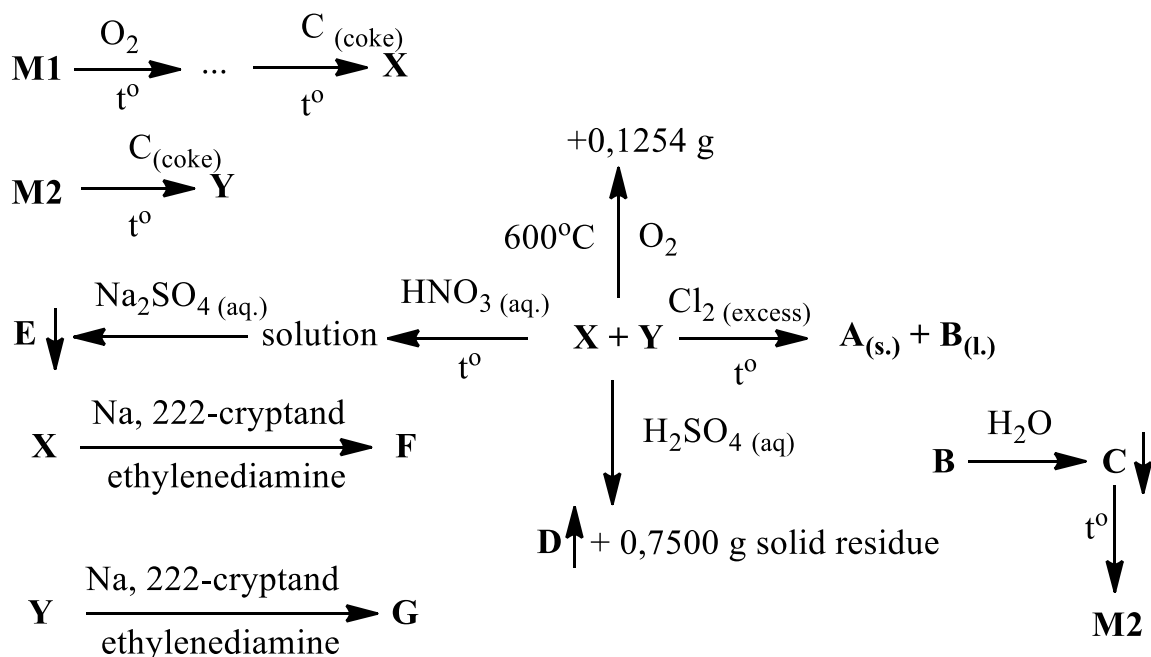
To determine the quantitative composition of the alloy, three identical samples with a mass of 1,000 g were taken.

The mass of the first sample increased by 0,1254 g after the calcination in air at 600°C, (*reactions 8 and 9*).

When processing the second sample with an excess of dilute sulfuric acid solution, gas **D** is released (*reaction 10*). Dry, solid residue that was collected via filtration of the mixture weighed 0,7500 g.

The third sample dissolves completely in dilute nitric acid when heated (*reactions 11 and 12*). When sodium sulfate is added to the resulting solution, a white precipitate **E** weighing 1,098 g is produced (*reaction 13*).

When **X** reacts with metallic sodium and 222-cryptand (see below) in ethylenediamine, a red salt **F** (consisting of  $\omega(\mathbf{X}) = 56,49\%$  and  $\omega(\text{Na}) = 2,51\%$  in terms of mass) is formed (*reaction 14*). The same reaction with **Y** produces a salt **G** ( $\omega(\mathbf{Y}) = 42,65\%$ ,  $\omega(\text{Na}) = 3,31\%$ ) (*reaction 15*).



**Questions:**

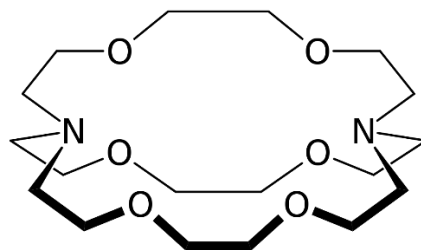
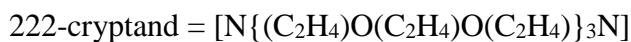
1. Identify the elements **X** and **Y**. What is the disadvantage of using alloys of **X**?
2. Determine the substances **M1**, **M2**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, and **G**. Write the equations for all the mentioned reactions.
3. Draw the structure of the anion **F** (or **G**). Name its geometry.

Compound **B** is the main reagent for the preparation of **Y**-based organometallic compounds, which are used in many industries as a stabilizer for polyvinyl chloride plastics, biocides, and glass processing.

For example, when **B** reacts with  $\text{PhMgBr}$  in toluene, substance **H** is formed ( $\omega(\mathbf{Y}) = 27,82\%$ ) (*reaction 16*), and upon further heating, a compound **I** is formed ( $\omega(\mathbf{Y}) = 30,82\%$ ) (*reaction 17*), which is used in agriculture as a fungicide.

4. Identify **H** and **I**. Write the equations for reactions 16 and 17.
5. What are fungicides used for?

Supporting information:



222-cryptand structure

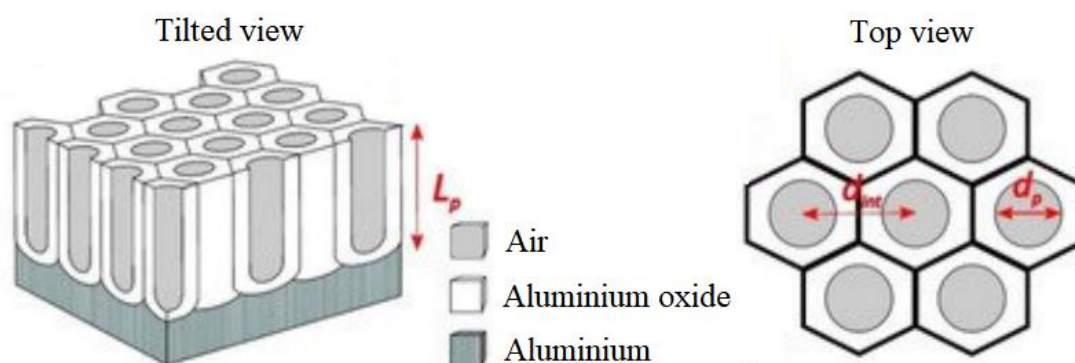
## Problem 2

### PHOTONIC CRYSTALS BASED ON ANODIC ALUMINIUM OXIDE



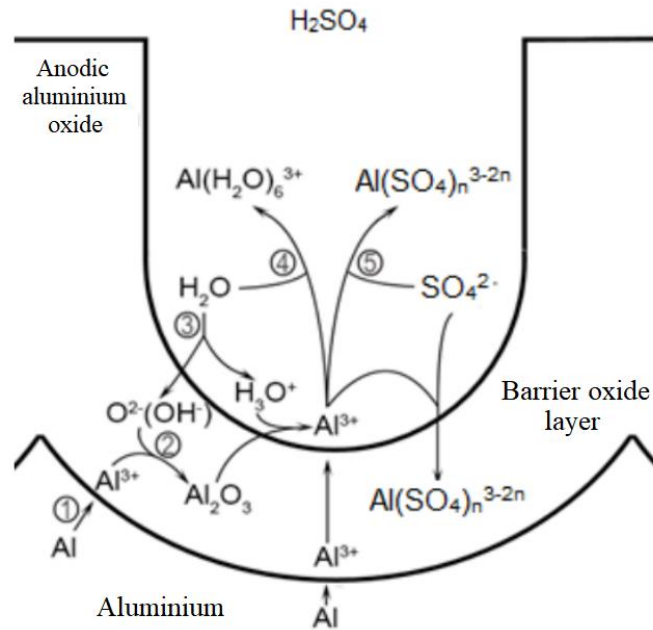
Anodic aluminium oxide (AAO) is a porous material formed on the metal surface during the electrochemical oxidation of aluminium or its alloys in various electrolyte solutions. AAO is mechanically hard and brittle, capable of withstanding high pressures and temperatures, is dielectric and chemically stable.

The structure of this material can be represented as a hexagonally ordered array of cells, with a cylindrical pore in the centre of each cell (Fig. 1). The physicochemical processes of pore growth occur in barrier oxide layer separating the metal and the electrolyte at the base of the pores (Fig. 2).



**Fig. 1.** Structure of porous AAO.

$L_p$  – thickness of AAO,  $d_{\text{int}}$  – distance between the centres of neighbouring pores,  $d_p$  – pore diameter.



**Fig. 2.** Scheme of the processes (lateral view) occurring at the base of the pores during anodic oxidation of aluminium in sulphuric acid solution.

Anodic aluminium oxide is the basis for photonic crystals (PC), which are extremely promising for creating new devices in optics and sensorics. In modern materials science, PC is a new type of optical material in which the refractive index changes periodically on a scale comparable to the wavelength of light. PCs are produced by electrochemical anodizing of aluminium in different electrolytes with periodic changes of voltage or current.

**Questions:**

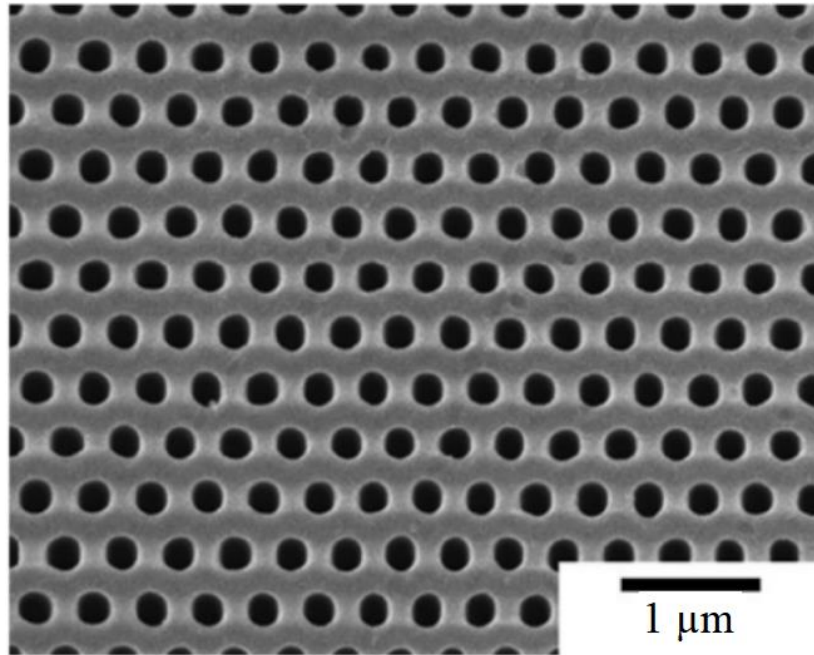
1. Write the chemical reaction equations for all the processes (reactions 1-5) in the anodizing of aluminium in sulphuric acid solution shown in Figure 2.

The effective refractive index of a porous AAO  $n_{\text{eff}}$  can be found using the equation (1):

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{AAO}}^2(1 - P) + n_{\text{air}}^2P}, \tag{1}$$

where  $n_{\text{AAO}}$  and  $n_{\text{air}}$  – the refractive indexes of aluminium oxide and air, respectively,  $(1 - P)$  and  $P$  – volume ratios of aluminium oxide and air in AAO. The parameter  $P$  is also called the porosity of the AAO. It follows from expression (1) that for AAO with different oxide contents, the refractive index will be different. Consequently, by alternating layers with different porosities a structure consisting of layers with different effective refractive indexes can be obtained, i.e. PC.





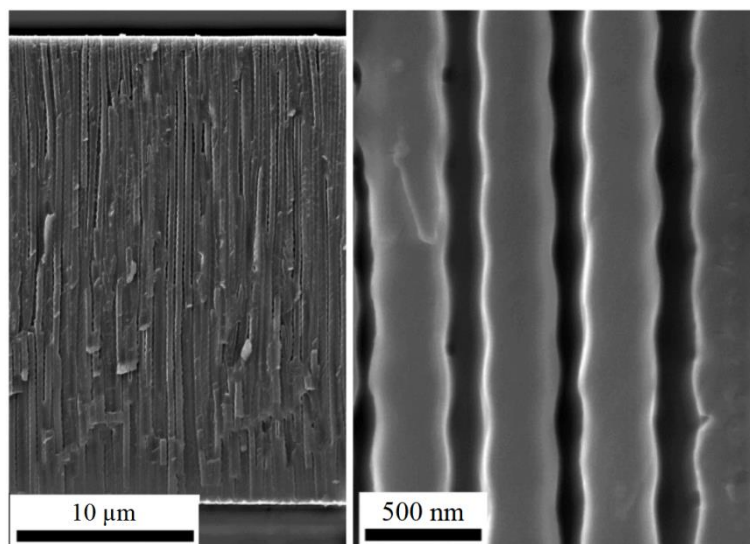
**Fig. 3.** SEM image of AAO (top view) obtained at 160 V in 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at 0 °C. The pores are shown in black, the aluminium oxide in lighter colour.

2. Estimate the porosity, the effective refractive index of the AAO and the number of pores per  $1 \text{ cm}^2$  from Fig. 3. How will the effective refractive index of AAO change if the pores are filled with ethylene glycol?  $n_{\text{AAO}}$ ,  $n_{\text{air}}$ ,  $n_{\text{EG}}$  is 1,668; 1,000; 1,424, respectively.
3. Determine the specific mass (in  $\text{g/cm}^2$ ) of the AAO obtained by anodizing aluminium in an acidic solution with a charge of 341 C. The area of anodized surface of aluminium is  $8,04 \text{ cm}^2$ . Find the current yield if the experimental data on the mass of aluminum was 0,19551 g before anodizing and 0,16462 g after anodizing and subsequent dissolution from it of AAO.

The distance between the centres of neighbouring pores  $d_{\text{int}}$  is proportional to the anodizing voltage  $U$  with a factor of proportionality  $k$ :

$$d_{\text{int}} = kU. \quad (2)$$

4. Determine the  $k$  from Fig. 3 if the voltage during anodizing was 160 V. Find the  $d_{\text{int}}$  if the voltage is increased by 40 V.



**Fig. 4.** SEM images of the cross-section of PC obtained by voltage modulation in the range 160 – 200 V in 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 0 °C. On the left is the full thickness of the PC and on the right is an enlarged image of it.

5. Determine the period of the PC structure (in nm) from Fig. 4. Find the thickness of the PC and the number of periods.

**Additional information:**

SEM image is an image taken with a scanning electron microscope.

Faraday's second law:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}, \quad (3)$$

where  $M$  – molar mass, g/mol,  $Q$  – charge, C,  $n$  – the number of electrons involved in the electrochemical reaction,  $F$  – Faraday constant, 96485,33 C/mol.

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}, \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}.$$

**Problem 3**

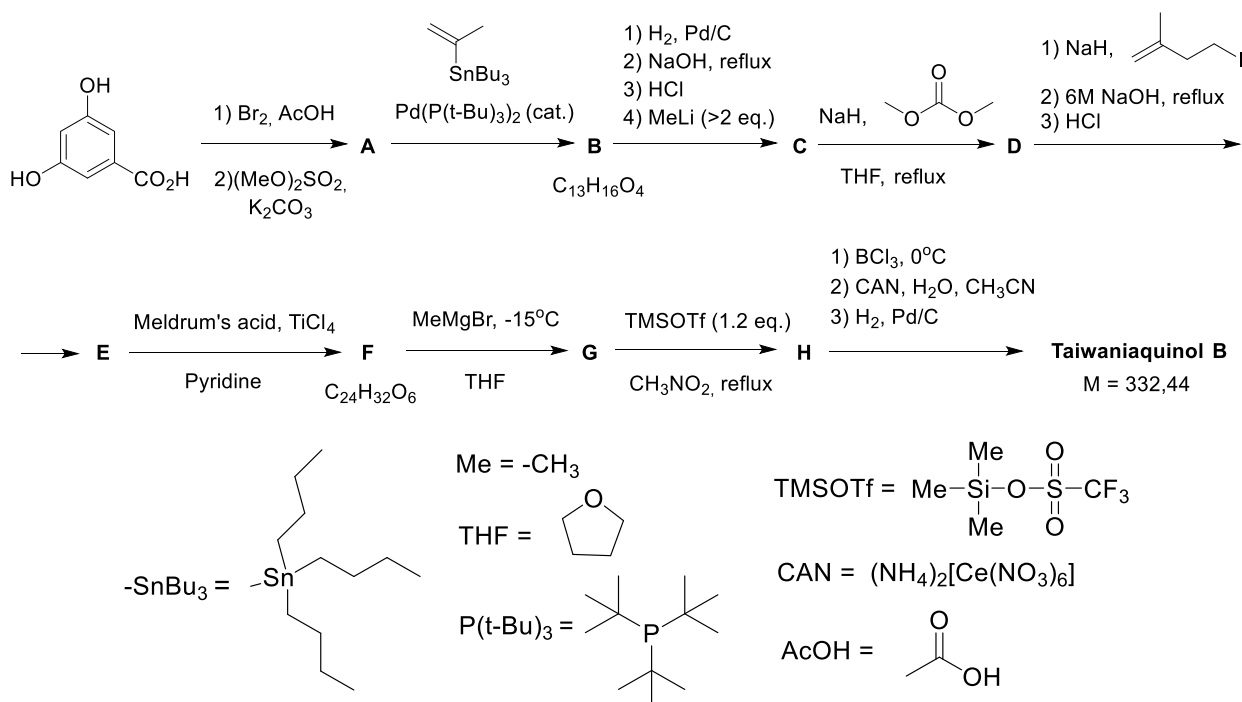
不要试图翻译它



Taiwaniaquinoides are a family of unusual diterpenoids possessing a [6,5,6]-*abeo*-abietane skeleton sharing an all-carbon quaternary stereocenter at the pseudobenzylic position that

were unknown in nature prior to 1995. Studies of the biological activity of taiwaniaquinoides are ongoing, but preliminary data have indicated that it may act as an antitumor agent.

Below is a scheme for the synthesis of **Taiwaniaquinol B**:

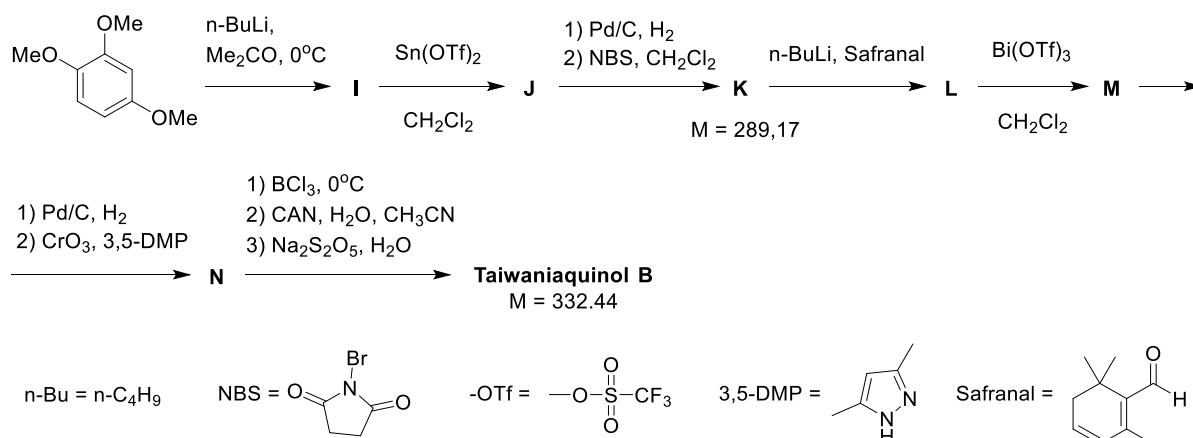


Meldrum's acid was first obtained by the condensation reaction of acetone with malonic acid (propanedioic acid) in acetic anhydride and sulfuric acid. A. Meldrum, who first reported this in 1908, misidentified it and depicted the structure **Z** with a carboxyl group, but in 1948 it was found that in fact the structure of Meldrum's acid corresponds to **Y** and, despite of its acidic properties ( $\text{pK}_a = 4.97$ ), it does not contain a carboxyl group.

### Questions:

1. Draw the structural formula of compounds **Y** and **Z** (**Y** and **Z** are isomers of each other).
2. Draw the structural formula of compounds **A** – **H** and **Taiwaniaquinol B** (stereochemistry can be omitted), if the IR spectrum of **E** contains a strong band at  $1683\text{ cm}^{-1}$ , the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of carbocycle **H** in the range from 6-9 ppm shows only one singlet at 6.55 ppm, while in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **Taiwaniaquinol B** there are no signals in the same range. Remember that the demethylation reaction with  $\text{BCl}_3$  proceeds selectively, due to the coordination of the boron atom with oxygen atoms or steric reasons.

The alternative way of the synthesis of **Taiwaniaquinol B** is shown below:



- Draw the structural formula of compounds **I - N** (stereochemistry can be omitted), if  $M(\mathbf{N}) - M(\mathbf{H}) = 30.03 \text{ g/mol}$ , **M** – is a carbotricyclic.
- The catalyzed type of cyclization reaction from **L** to **M** is named after Russian chemist. What is his name?
- Structure of one of the isomers of Safranal resembles a penguin. Draw that structural formula.

#### Problem 4

#### HYDROGEN ENERGY



2023 has been declared the year of the educator and mentor in Russia. One of the most famous and respected mentors was an outstanding scientist, the first and only one in the Soviet Union to become a Nobel Prize winner in the field of chemistry. His students included such famous scientists as Ya.B. Zeldovich, N.M. Emanuel, Yu.B. Khariton, K.I. Shchelkin, V.N. Kondratyev, D.A. Frank-Kamenetsky, and many others. His main scientific contributions are considered to be the discovery of the theory of chemical chain reactions, the theory of thermal explosion, and combustion of gas mixtures.

Branched-chain reactions are reactions with multiple repetition of stages involving intermediates (including free radicals), including the stages of nucleation, development, branching, and breaking of the chain. One example of branched-chain reactions is the hydrogen oxidation reaction, whose simplified mechanism looks as follows:

1	$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH \cdot$
2	$OH \cdot + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H \cdot$
3	$H \cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} OH \cdot + O \cdot$
4	$O \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} OH \cdot + H \cdot$
5	$H \cdot + surface \xrightarrow{k_4} H \cdot (adsorbed)$
6	$H \cdot + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M$ ( <i>M – non – radical molecule</i> )

### Questions:

1. What is the name of the scientist in question?
2. Correlate reactions 1-6 by stages characteristic of branched chain reactions.
3. Write the reaction rate for equations 2-6.

This scientist described the principle of stationary concentrations, which says that if a reaction proceeds in several stages with the formation of intermediate products that have small concentrations, we can assume that the concentrations are stationary, that is, do not change over time.

4. Determine the rate of  $[H \cdot]$  formation, if the concentrations of  $[OH \cdot]$ , and  $[O \cdot]$  are small and stationary, and if the rate of  $[H \cdot]$  formation depends on  $[H \cdot]$ , and the rate constants.

$\phi$  is a factor determining the course of the process depending on the sign:  $\phi > 0$  – stationary,  $\phi < 0$  – ignition. In addition, there are lower and upper pressure ignition limits at which spontaneous flame propagation occurs. The field between the lower and upper pressure limits is called the ignition peninsula, within which ignition occurs.

5. Considering  $\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 - \phi[H \cdot]$ , determine the upper and lower pressure ignition limits, if  $[M] = P$ ,  $[O_2] = \gamma P$ , where  $\gamma$  is the proportionality factor,  $r_0$  – rate of reaction (1).
6. Draw a schematic graph of the ignition peninsula in the pressure-temperature coordinates.

Various catalysts are used to accelerate the hydrogen oxidation process. The table shows the rate constants values of the catalytic oxidation reaction of hydrogen at different temperatures\*,

\*\*.

Catalyst	Temperature T, °C	Rate constants of the reaction k, s <sup>-1</sup>
<b>Pd</b> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,8	8,8
<b>Pd</b> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,4	70,7
<i>Pt</i> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151	10,9
<i>Pt</i> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	201	20,5

7. Determine the activation energies of reactions with catalysts. Explain which catalyst is better to use.

---

\* Features of deep catalytic oxidation of hydrogen using Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as applied to the process of air detritalization / A.N. Bukin, E.A. Gorbatenko // Advances in Chemistry and Chemical Technology. Vol. XXIV. 2010. №7(112).

\*\* A Study of New Cellular Catalyst for Oxidation of Hydrogen on the Basis of High-Porous Cellular Material / A.S. Sumchenko, A.N. Bukin // Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials. Collection of reports.

### Problem 5

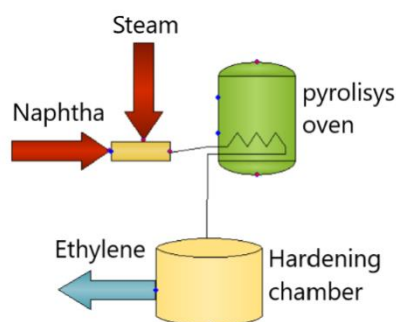
#### INDUSTRIAL PRODUCTION OF ETHYLENE

Ethylene is one of the largest-volume products in organic chemistry and is primarily used for the production of polyethylene. Our country has been actively increasing ethylene production recently. Qualified specialists and new production technologies have become extremely necessary in the industry today.

One of the most common methods of ethylene production is pyrolysis, specifically pyrolysis of straight-run gasoline, which formed the basis for almost all industrial ethylene production in the former USSR.

In this problem, you are not only asked to address the standard questions of chemical technology for ethylene production but also to propose new methods for improving existing pyrolysis plants.

Below is a simplified production scheme:



The process involves heating the hydrocarbon feedstock (naphtha) and mixing it with steam. The mixture then enters the coil where it is heated to temperatures of 800-1000 °C and undergoes decomposition, resulting in a mixture of ethylene, propylene, and other organic compounds. After passing through the furnace, the mixture is rapidly cooled in a quench chamber.

*Key information about the pyrolysis reaction is as follows:*

- 1) Decomposition reactions under high temperatures typically follow first-order kinetics, while condensation reactions (and also attachment, polymerization, etc.) follow second-order kinetics or higher.
- 2) Condensation reactions begin around 400 °C, while ethylene formation starts at temperatures above 800 °C.
- 3) Condensation reactions lead to the formation of high-molecular-weight tarry compounds and coke.
- 4) Coke has low thermal conductivity.
- 5) Propylene is formed at lower temperatures compared to ethylene.

***Questions:***

1. Catalysts are commonly used in industrial processes, and most often these are heterogeneous catalysts. In pyrolysis furnaces, catalysts need to be frequently replaced, and production must be regularly stopped to clean the entire system. What causes this? And how does it hinder catalysis?
2. Why does mixing naphtha with steam reduce coke formation? By what factor will the rate of coke formation decrease if the pressure in the tube doubles after steam addition? (Let's assume the kinetic equation for coke formation is  $v = k[A]^2$ , where A represents the concentration of naphtha).
3. How does coke-precipitation inside of the tube with the feedstock affect ethylene yields?
4. It is known that the feedstock passes through the furnace coils in a matter of seconds. Why not desirable to keep the feedstock in the pyrolysis furnace for an extended period?
5. What is the purpose of sharply lowering the temperature in the hardening chamber?
6. Why is it unprofitable to heat feedstock to temperatures much higher than 1000 °C?
7. Suppose there has been a sharp increase in the price of polypropylene in the market, and you need to increase the propylene yield compared to ethylene. What would you do?
8. Propose any technological method that would allow controlling the residence time of the feedstock in the furnace coils during pyrolysis, assuming the flow rate remains constant.

# SOLUTIONS

## JUNIOR LEAGUE

### Problem 1

1. An example of the solution course from the authors: according to the description of the problem, it can be concluded that we are talking about non-metals that are in the same group. The most suitable group according to the description is the halogens, since among the other nonmetals they do not occur as simple compounds in nature. Moreover, the natural isotope  $^{19}\text{F}$  can be used in NMR spectroscopy. The fact that the **X<sub>1</sub>** reaction with water accompanied by an explosion and reactions with Xe and Pt additionally indicate that **X<sub>1</sub>** is fluorine. By the description of substances **A** and **B**, it can be concluded that **X<sub>2</sub>** is chlorine, since fluorine and chlorine tend to form gaseous compounds. Using calculations, it can be confirmed that **A** has the formula  $\text{ClF}_3$ :

$$n(\text{Cl}):n(\text{F}) = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} : \frac{m(\text{F})}{M(\text{F})} = \frac{38.35}{35.5} : \frac{61.65}{19} = 1.08 : 3.24 = 1 : 3$$

The reaction of chlorine with an excess of fluorine will lead to an even greater degree of chlorine oxidation (+5). Thus, **B** is  $\text{ClF}_5$ .

The conclusion about **X<sub>3</sub>** can be made by calculating the formula of substance **D**:

Let  $x$  be the element mass of substance **X<sub>2</sub>**

$$3.21x + x + 2.25x = 229.5646x = 229.5x = 35.5$$

35.5 g/mol corresponds to one chlorine atom.

Total element mass of the substance **X<sub>1</sub>**

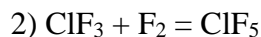
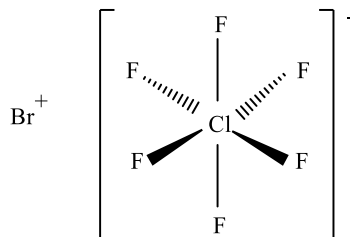
$$2.25x = 2.25 * 35.5 = 80 \text{ g/mol}$$

80 g/mol corresponds to one atom of bromine.

Thus, **X<sub>1</sub>**=  $\text{F}_2$ , **X<sub>2</sub>**=  $\text{Cl}_2$ , **X<sub>3</sub>**=  $\text{Br}_2$ , **A**=  $\text{ClF}_3$ , **B**=  $\text{ClF}_5$ , **C**=  $\text{BrF}_3$  and **D**=  $\text{BrClF}_6$ .

**Fluorine** is a light yellow gas with a sharp irritating odor, **Chlorine** is a yellow–green gas with a sharp, suffocating odor, **Bromine** is a heavy volatile brown liquid with a pungent odor.

**Structure of substance D:**





- 3)  $3F_2 + Br_2 = 2BrF_3$   
 4)  $2ClF_3 + Br_2 = 2BrF_3 + Cl_2$   
 5)  $ClF_3 + BrF_3 = BrClF_6$   
 6)  $BrF_3 + 2H_2O = 3HF + HBrO_2$   
 7)  $ClF_3 + 2H_2O = 3HF + HClO_2$   
 8)  $ClF_5 + 3H_2O = 5HF + HClO_3$   
 9)  $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$  (explosion)  
 10)  $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO$   
 11)  $Br_2 + H_2O \leftrightarrow HBr + HBrO$   
 12)  $3F_2 + Xe = XeF_6$  ( $XeF_2$ ,  $XeF_4$  are also acceptable) (no extra points for all three reaction equations)  
 $F_2 + Xe = XeF_2$   
 $2F_2 + Xe = XeF_4$   
 13)  $3F_2 + Pt = PtF_6$   
 14)  $F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$   
 15)  $F_2 + H_2 = 2HF$

<b>№ question</b>	<b>Evaluation system</b>	<b>Evaluation, points</b>
<b>1</b>	For each correctly specified substance, 0.5 points Description of physical properties of 0.5 points per substance The correctly reduced structure of the substance D – 1 point	<b>6</b>
<b>2</b>	For each correct reaction equation 1-2 0.5 points, For each correct reaction equation 3-15 1 point	<b>14</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

## Problem 2

1. Compound **A** – metal oxide with chemical formula  $M_xO_y$ .  $A(M)$  – mass fraction of compound **A**. **M** let's find molecular formula:

$$M:O = \frac{72,4}{A(M)} : \frac{(100-72,4)}{16} = \frac{72,4}{A(M)} : 1,725 = \frac{41,97}{A(M)} : 1 = x : 1$$

Where  $x = 2/6, 2/5, 1/2, 1/3, 2/3, 3/4, 1, 2, 3 \dots$

**Table of atomic mass values of A at various x**

Compound <b>A</b>	x	<b>A(M)</b>	Element
$M_2O_6$	2/6	125,91	-
$M_2O_5$	2/5	104,93	-
$M_2O$	1/2	83,94	Kr
$M_3O$	1/3	125,91	-
$M_2O_3$	2/3	62,95	-
$M_3O_4$	3/4	55,96	Fe
MO	1	41,97	-
MO <sub>2</sub>	2	20,99	-
MO <sub>3</sub>	3	13,99	N

Hence, **M** – Fe. **A** – mixed iron oxide in oxidation states (II) and (III)  $Fe_3O_4$ .

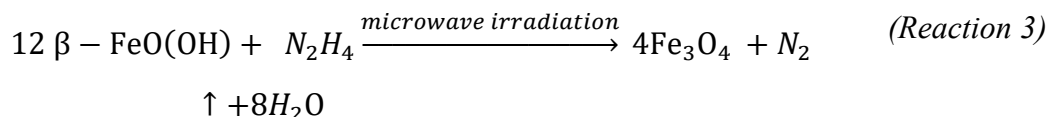
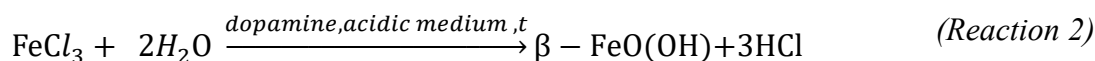
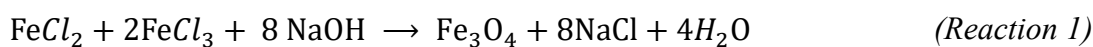
Substances **B** and **C** are salts  $M_nCl_m$  и  $M_kCl_l$ .

$$n : m = \frac{44,1}{55,9} : \frac{100-44,1}{35,5} = 0,79 : 1,58 = 1 : 2$$

**B** –  $FeCl_2$ , **C** –  $FeCl_3$ ;

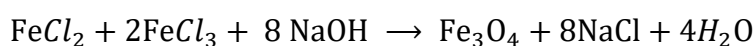
**D** –  $MO(OH)$  oxyhydrogen of metal **M**. Therefore, **D** –  $FeO(OH)$ .

2. Reaction equations:



3. Dopamine is an organic molecule, the presence of which in the reaction mixture can lead to a change in the particle growth mechanism. Dopamine binds selectively to the edges of the nanoparticle and makes it possible to obtain akageneite nanoparticles in the form of “elongated sticks”. Dopamine is also used a stabilizer.

4. Reaction equation:



Let's find the molar mass,  $M_r(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,5 \text{ g/mol}$ ,  $M_r(\text{FeCl}_2) = 126,8 \text{ g/mol}$ ,  $M_r(\text{FeCl}_3) = 162,2 \text{ g/mol}$ ,  $M_r(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g/mol}$ .

The amount of magnetite substance will be equal to:

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2 \text{ g}}{231,5 \text{ g/mol}} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Hence, required  $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol FeCl}_2$ ,  $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol FeCl}_3$  and  $6,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaOH}$ .

Mass of precursors  $m(\text{FeCl}_2) = 1,1 \text{ g}$ ,  $m(\text{FeCl}_3) = 2,8 \text{ g}$ ,  $m(\text{NaOH}) = 2,8 \text{ g}$ .

5. By changing the size, shape, composition, and structure of nanoparticles, it is possible, within certain limits, to control the magnetic characteristics of materials based on them.
6. Magnetic nanoparticles can be visualized, heated in a magnetic field to effect hyperthermia, guided and held in a specific location using a magnetic field gradient.
7. **A** - magnetite

**Evaluation system:**

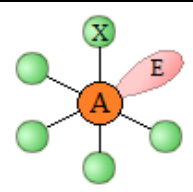
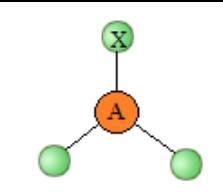
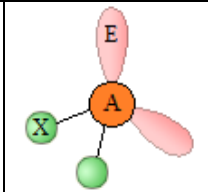
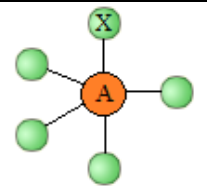
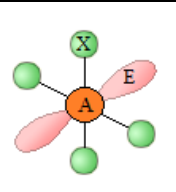
<b>№ question</b>	<b>Elements of the solution</b>	<b>Evaluation, points</b>
<b>1</b>	Correct identification of elements <b>A- D</b> by 2 points, metal <b>M</b> – 1 point	<b>9</b>
<b>2</b>	Correct reaction equation 1-3 by 1,5 points each	<b>4,5</b>
<b>3</b>	Correct answer (any other reasonable guess is also encouraged) – 0,5	<b>0,5</b>
<b>4</b>	Correct calculation – 2 points	<b>2</b>
<b>5</b>	Correct answer (any other reasonable guess is also encouraged) – 1 point	<b>1</b>
<b>6</b>	Correct answer (any other reasonable guess is also encouraged) – 2 points	<b>2</b>
<b>7</b>	Correct answer – 1 point	<b>1</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

### Problem 3

1. Knowing the formula of a substance, we can find out the number of binding electron pairs  $n$ , which is always equal to the number of ligands at the central atom. Next, using the formula, we calculate the total number of bonding and lone electron pairs.

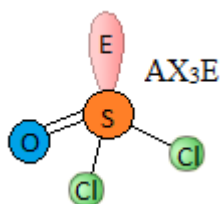
$$(n + m) = \frac{(N_0 + N_L - z)}{2} - \pi$$

Subtract  $n$  from the resulting number and get the number of lone electron pairs. So we find out the type of molecule and, referring to Table 1, we find out the spatial arrangement of electron pairs and the geometry of the molecule.

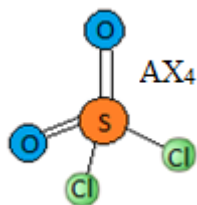
Substances	ClF <sub>5</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OF <sub>2</sub>	PCl <sub>5</sub>	XeF <sub>4</sub>
Molecule shape	AX <sub>5</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>5</sub> E <sub>m</sub>	AX <sub>4</sub> E <sub>m</sub>
$n + m$	$\frac{7+5}{2} = 6$	$\frac{4+3 \cdot 2 - 2}{2} - 1 = 3$	$\frac{6+2}{2} = 4$	$\frac{5+5}{2} = 5$	$\frac{8+4}{2} = 6$
$m$	1	0	2	0	2
Molecule type	AX <sub>5</sub> E	AX <sub>3</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	AX <sub>5</sub>	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>
Molecule geometry	Square pyramidal	Trigonal planar	Bent	Trigonal bipyramidal	Square planar
Structural formula					

2. By condition  $(n + m) = 4$ , which means that according to the table, the spatial arrangement of electron pairs corresponds to a tetrahedron. These can be molecules like AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>E, AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>. Of these formulas, only the compounds SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and SOCl<sub>2</sub> can correspond to the elements S, O and Cl.

A) SOCl<sub>2</sub> – thionyl chloride, tetrahedral spatial arrangement of electron pairs with a trigonal-pyramidal geometry of the molecule

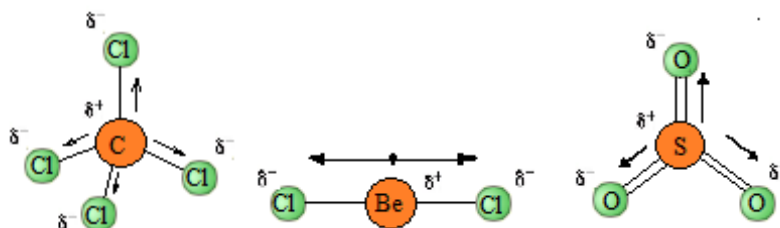


B)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  - sulfuryl chloride, tetrahedral spatial arrangement of electron pairs with a tetrahedral geometry of the molecule

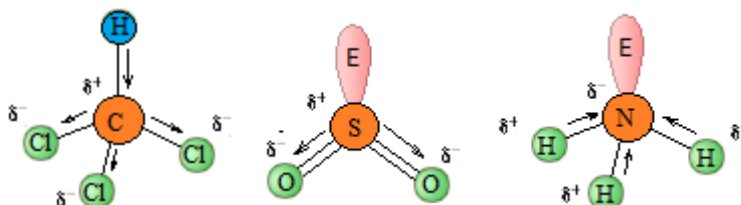


3. In all these molecules, each individual bond is polar, but there are molecules with such a structure, where the dipole moments of the bonds, adding up, compensate each other and, as a whole, a non-polar molecule  $\mu = 0$  is obtained

Non-polar molecules  $\mu = 0$ :  $\text{BeCl}_2 - \text{AX}_2$ ;  $\text{CCl}_4 - \text{AX}_4$ ;  $\text{SO}_3 - \text{AX}_3$



Polar molecules  $\mu \neq 0$ :  $\text{CHCl}_3 - \text{AX}_4$ ;  $\text{SO}_2 - \text{AX}_2\text{E}$ ;  $\text{NH}_3 - \text{AX}_3\text{E}$



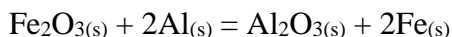
**Evaluation system:**

No question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correctly defined geometry and correctly drawn spatial arrangement of electron pairs – 1 point each	10 points
2	Correctly defined connections – 1 point, correctly drawn geometry of molecules – 1 point each	4
3	Correctly indicated polarity (the answer must be proven) – 1 point for each	6
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

#### Problem 4

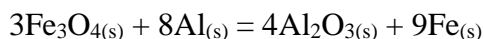
1. Reactions in which heat is released are called exothermic.

2. *Reaction 1:*



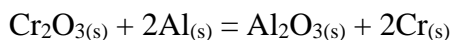
$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_f(\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) + 2Q_f(\text{Fe}_{(s)}) - Q_f(\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) - 2Q_f(\text{Al}_{(s)}) = 1675.7 - 822.2 \\ &= 853.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Reaction 2:*



$$\begin{aligned} Q_2 &= 4Q_f(\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) + 9Q_f(\text{Fe}_{(s)}) - 3Q_f(\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}) - 8Q_f(\text{Al}_{(s)}) = 4 \cdot 1675.7 - 3 \cdot 1120 \\ &= 3342.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Reaction 3:*



$$\begin{aligned} Q_3 &= Q_f(\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) + 2Q_f(\text{Cr}_{(s)}) - Q_f(\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}) - 2Q_f(\text{Al}_{(s)}) = 1675.7 - 1128 \\ &= 547.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3. For the first mixture:

$$m = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot x + M(\text{Al}) \cdot 2x = 160x + 27 \cdot 2x = 214x = 1 \text{ g}$$

$$x = 4.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - \text{amount of substance Fe}_2\text{O}_3$$

$$Q_1 = 853.5 \cdot 4.67 \cdot 10^{-3} = 3.986 \text{ kJ for 1 g of mixture}$$

For the second mixture:

$$m = M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot y + M(\text{Al}) \cdot \frac{8}{3}y = 232 \cdot y + 27 \cdot \frac{8}{3}y = 304y = 1 \text{ g}$$

$$y = 3.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - \text{amount of substance Fe}_3\text{O}_4$$

$$Q_2 = \frac{3342.8}{3} \cdot 3.29 \cdot 10^{-3} = 3.666 \text{ kJ for 1 g of mixture}$$

For the third mixture:

$$m = M(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot z + M(\text{Al}) \cdot 2z = 152 \cdot z + 27 \cdot 2z = 206z = 1 \text{ g}$$

$$y = 4.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - \text{amount of substance Cr}_2\text{O}_3$$

$$Q_3 = 547.7 \cdot 4.85 \cdot 10^{-3} = 2.656 \text{ kJ for 1 g of mixture}$$

Therefore, thermite mixture based on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and Al has the highest thermal effect.

4. Let's calculate the amounts of substance for metals

$$n(Fe) = \frac{m(FeCr) \cdot w(Fe)}{M(Fe)} = \frac{1 \cdot 0.4}{56} = 7.14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(Cr) = \frac{m(FeCr) \cdot w(Cr)}{M(Cr)} = \frac{1 \cdot 0.6}{52} = 11.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

It is possible to calculate the amounts of substances and masses for iron and chromium oxides, aluminum using *reactions 1* and *3*.

$$n(Fe_2O_3) = 0.5 \cdot n(Fe) = 0.5 \cdot 7.14 \cdot 10^{-3} = 3.57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Fe_2O_3) = M(Fe_2O_3) \cdot n(Fe_2O_3) = 160 \cdot 3.57 \cdot 10^{-3} = 0.571 \text{ g}$$

$$n(Cr_2O_3) = 0.5 \cdot n(Cr) = 0.5 \cdot 11.54 \cdot 10^{-3} = 5.77 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Cr_2O_3) = M(Cr_2O_3) \cdot n(Cr_2O_3) = 152 \cdot 5.77 \cdot 10^{-3} = 0.877 \text{ g}$$

$$n(Al) = n(Fe) + n(Cr) = 7.14 \cdot 10^{-3} + 11.54 \cdot 10^{-3} = 18.68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Al) = M(Al) \cdot n(Al) = 27 \cdot 18.68 \cdot 10^{-3} = 0.504 \text{ g}$$

Therefore, to obtain 1 g of ferrochrome 0.571 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.877 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.504 g Al are required.

5. The total amount of heat released in the reaction can be calculated using the results obtained in points 1 and 4, taking into account the stoichiometric coefficients

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 \cdot n(Fe_2O_3) + Q_2 \cdot n(Cr_2O_3) = 853.5 \cdot 3.57 \cdot 10^{-3} + 547.7 \cdot 5.77 \cdot 10^{-3} \\ &= 6.207 \text{ kJ} = 6207 \text{ J} \end{aligned}$$

As a result of aluminothermic reaction 0.6 g Cr and 0.4 g Fe are obtained, the mass of obtained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be calculated as follows

$$n(Al_2O_3) = \frac{n(Fe) + n(Cr)}{2} = \frac{7.14 \cdot 10^{-3} + 11.54 \cdot 10^{-3}}{2} = 9.34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(Al_2O_3) = M(Al_2O_3) \cdot n(Al_2O_3) = 102 \cdot 9.34 \cdot 10^{-3} = 0.953 \text{ g}$$

The temperature at the end of the reaction can be calculated as follows, taking into account that only 60% of the heat is used for heating the products.

$$\begin{aligned} t &= \frac{0.6 \cdot Q}{C_{sp}(Fe) \cdot m(Fe) + C_{sp}(Cr) \cdot m(Cr) + C_{sp}(Al_2O_3) \cdot m(Al_2O_3)} \\ &= \frac{0.6 \cdot 6207}{670 \cdot 4 \cdot 10^{-4} + 850 \cdot 6 \cdot 10^{-4} + 1350 \cdot 9.53 \cdot 10^{-4}} = 1804 \text{ oC} \end{aligned}$$

At this temperature ferrochrome with  $w(Cr) = 60\%$  will be in liquid, melted state.

*Evaluation system:*

<b>№ question</b>	<b>Evaluation system</b>	<b>Evaluation , points</b>
<b>1</b>	For the correct answer	<b>0.5</b>
<b>2</b>	Correct coefficients 0.5 p each Correct calculation of thermal effects 1 p each	<b>4.5</b>
<b>3</b>	Correct calculation of thermal effects per 1 g of mixture 1 p each Correct identification of mixture 0.5 p	<b>3.5</b>
<b>4</b>	Correct calculation of mass for each substance 1 p each	<b>3</b>
<b>5</b>	Correct calculation of total amount of heat 1 p Correct calculation of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mass 1 p Correct calculation of temperature 1.5 p Correct identification of phase state of alloy 1 p	<b>4.5</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>16</b>



### Problem 5

1) The base deprotonates the amino group of thiophenytoin, forming an anion that further reacts with the diaryliodonium cation. The diaryliodonium cation more readily attaches to the anion than to the neutral molecule of thiophenytoin, which plays a role in the subsequent reaction mechanism.

2) From the activation energy values, it is evident that the reaction proceeds faster through the first mechanism due to the lower activation energy. It is known that the reaction rate depends on the rate constant. The given conditions state that the concentrations, etc., are the same in both cases, so the ratio of reaction rates can be expressed as:  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2}$ . The rate constant can be determined using the Arrhenius equation:  $k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$ .

Thus:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_{A(1)}}{RT}}}{A \cdot e^{\frac{-E_{A(2)}}{RT}}} = e^{\frac{E_{A(1)}}{RT} + \frac{E_{A(2)}}{RT}} = 157946.774353$$

3) The catalyst allows the reaction to proceed through a different pathway, which, in the case of the catalyst, has a lower activation energy and, as a result, a higher rate.

4) In the first mechanism, there is primary catalysis, where the base deprotonates the amine of thiophenytoin, forming a thiophenytoin anion. The resulting compound has higher reactivity compared to the neutral thiophenytoin moiety, thus the reaction proceeds with lower activation energy.

5) The enthalpy of a reaction is the difference in energy between the reactants and products. From the value of the activation energy, we can determine the value of 1 Hartree in kJ/mol and thereby convert the enthalpy from Hartree energy to kJ/mol:

$$1 \text{ Eh} = \frac{65.649080 \text{ kJ/mol}}{-8884.665449 + 8884.690454} = 2625.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Reaction 1) } \Delta H_r^{0K} = +8884.690454 \text{ Eh} - 8884.728382 \text{ Eh} =$$

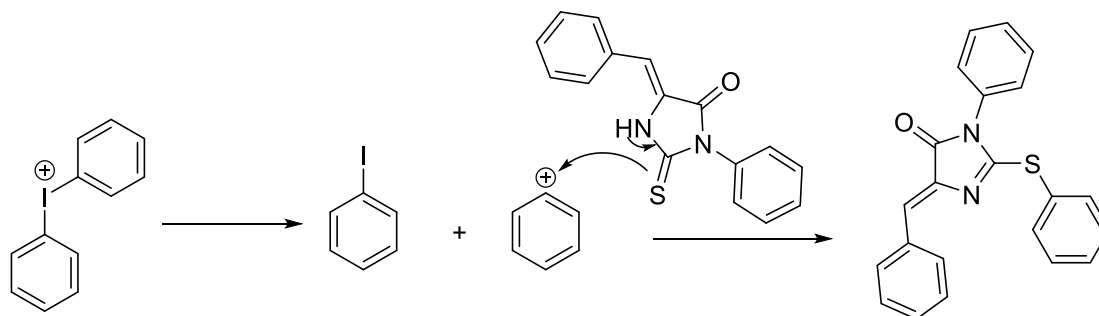
$$= -0.0379283 \text{ Eh} = -0.0379283 \cdot 2625.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -99.58 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Reaction 2) } \Delta H_r^{0K} = +8885.10055 \text{ Eh} - 8885.149169 \text{ Eh} = -0.0486199 \text{ Eh} =$$

$$= -0.0486199 \cdot 2625.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -127.651547 \text{ kJ/mol}$$

6) Any answer can be considered, even the most unlikely one. But one of the possibilities could be the dissociation of the diaryliodonium cation into iodobenzene and benzene

cation, which further reacts with the thiophenoyl anion.



7) We recall that 1 Hartree = 2625.5 kJ/mol, then:

$$E_A = (-8884.678403 + 8884.690459) \cdot 2625.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 31.653028 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

8) According to the principle of equilibrium, it is achieved when the rates of the forward and reverse reactions are equal. Thus, if the rates are the same and all other reaction parameters are equal, the ratio of the complexes will be determined by the ratio of the reaction constants

$$v_1 = k_1[A_1] = v_2 = k_2[A_2] \Rightarrow \frac{[A_1]}{[A_2]} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{A(2)}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{A(1)}}{RT}}} = e^{-\frac{E_{A(2)}}{RT} + \frac{E_{A(1)}}{RT}} = 0.0108913$$

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correct answer	2
2	Correctly determined the ratio of reaction rates	2
3	Correct answer	1
4	Correct answer (or another logical explanation)	3
5	Correct calculation of enthalpy (if there is a mistake but the solution process is correct, 1 point)	2
6	Any proposed reaction mechanism	4
7	Correctly determined activation energy	1
8	Correctly determined the ratio of complexes (if only the condition of equal reaction rates at equilibrium is stated, 3 points)	5
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

**TOTAL POINTS FOR ALL TASKS - 96**

# SOLUTIONS

## SENIOR LEAGUE

### Problem 1

*Solution example*

One of the metals dissolves completely in nitric acid but does not dissolve in sulfuric acid. Therefore, precipitate **E** is most likely a sulfate. This means that due to the low solubility of sulfate, the metal cannot dissolve in dilute sulfuric acid. Thus, **E** contains 0,7500 g of metal and 0,3480 g of sulfate. Number of moles of sulfate is calculated as follows:

$$\nu(SO_4) = \frac{0,3480}{32,06 + 4 * 16} = 3,623 * 10^{-3} \text{ mol}$$

Considering the equivalent weight:

$$\frac{1}{2} \nu(SO_4) = 1,812 * 10^{-3} \text{ mol} = \frac{1}{n} \nu(\text{Metal}) = \frac{1}{n} * \frac{0,7500}{M}$$

where M is the molar mass of the metal.

$$M = \frac{0,7500}{n * 1,812 * 10^{-3}} = \frac{413,90}{n} \text{ g/mol}$$

n	M, g/mol	
1	413,90	
2	206,95	<b>Pb</b>
3	137,97	La
4	103,48	Rh
5	82,78	
6	68,98	

Lanthanum is not suitable because it is soluble in sulfate form while rhodium does not precipitate in the +4 oxidation state with sulfate. Moreover, both metals were discovered only in the 19th century. Taking into account the fact that Pb is a heavy metal, we obtain **X) Pb**. Therefore, the alloy sample contained 0,7500 g of Pb and 0,2500 g of another metal.

Consider the oxidation of the alloy in air. Let us assume that PbO is formed during oxidation since it is the most stable oxide of Pb. In this case, 0,8080 g of PbO is formed. This means that the mass of the unknown metal oxide is  $1+0,1254 \cdot 0,8080 = 0,3174$  g and the mass fraction of the unknown metal in this oxide is  $0,2500/0,3174 = 0,7876$ . Assuming that the metal oxide may be represented as  $M_2O_x$ , the mass fraction of the metal is equal to:

$$\omega(\text{Metal}) = \frac{2M}{2M + x * 16,00} = 0,7876$$

We get  $M = 29.66 * x$ , where M is the molar mass of the unknown metal.

x	M, g/mol	
1	29,66	
2	59,32	Ni
3	88,98	Y
4	118,64	<b>Sn</b>
5	148,30	
6	177,96	

The unknown metal is tin (Sn) because only Sn has a covalent chloride **B**, which is liquid at room temperature. **Y) Sn**. Also, in the days of Gutenberg, it would have been difficult to obtain pure nickel (Ni) or yttrium (Y).

If we assume that another oxide of lead is formed during the calcination of the alloy, no other metal satisfying the condition of the problem will be found.

Let's calculate the Na:Pb ratio in **F**.

$$Na:Pb = \frac{2,51}{23} : \frac{56,49}{207,2} = 1:2,5 = 2:5$$

Represent **F** as  $Na_2(\text{Crypt})_xPb_5$ . Let's find x:

$$\omega(Na) = \frac{23 * 2}{23 * 2 + 376x + 207,2 * 5} = \frac{46}{1082 + 376x} = 0,0251$$

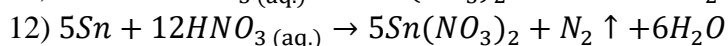
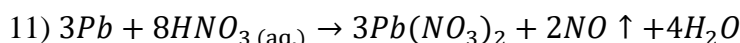
Hence, we obtain  $x = 2$ , which is consistent with the fact that 222-cryptand forms a complex with the sodium cation in a ratio of 1:1. **F)  $[Na(\text{Crypt})]^{+}_2(Pb_5)^{2-}$** . Similarly, **G)  $[Na(\text{Crypt})]^{+}_2(Sn_5)^{2-}$** .

- X) Pb, Y) Sn.** Lead is toxic, so its use is undesirable if there is human contact with the alloy. When printing, it was necessary to constantly rearrange the letters manually, which could harm the health of the printing press operator.
- Compounds:

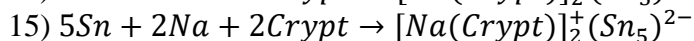
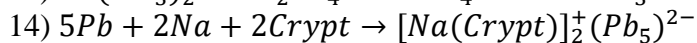
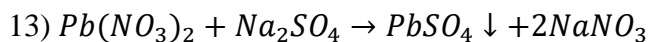
M1	PbS (galena)
M2	SnO <sub>2</sub> (cassiterite)
A	PbCl <sub>2</sub>
B	SnCl <sub>4</sub>
C	SnO <sub>2</sub> *nH <sub>2</sub> O
D	H <sub>2</sub>
E	PbSO <sub>4</sub>
F	$[Na(\text{Crypt})]^{+}_2(Pb_5)^{2-}$
G	$[Na(\text{Crypt})]^{+}_2(Sn_5)^{2-}$

Reaction equations:

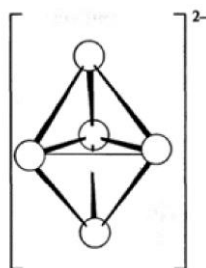
- $2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \uparrow$
- $PbO + C \rightarrow Pb + CO \uparrow$
- $SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO$  (in equations 2 and 3 CO<sub>2</sub> emission is allowed)
- $Pb + Cl_2 \rightarrow PbCl_2$
- $Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$
- $SnCl_4 + (n + 2)H_2O \rightarrow SnO_2 * nH_2O \downarrow + 4HCl$
- $SnO_2 * nH_2O \rightarrow SnO_2 + nH_2O \uparrow$
- $Pb + 0,5O_2 \rightarrow PbO$
- $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$  (in reactions 7, 8 the numbering does not matter)
- $Sn + H_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 + H_2 \uparrow$



In reactions 10 and 11 the numbering does not matter. In reactions 11 and 12 other products are allowed instead of NO or N<sub>2</sub> if the coefficients are set correctly.



3. The structure of the pentaplumbide anion is a trigonal bipyramid:



Spatial structure of  $(Pb_5)^{2-}$ .

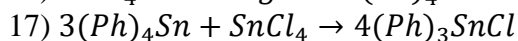
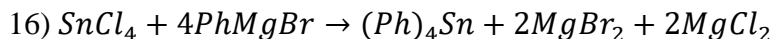
4. Most likely, **H** contains 1 Sn atom and several phenyl substituents:

$$M(H) = \frac{118,71}{0,2782} = 426,71 = 118,71 + 4 * 77 = M(Sn) + 4 * M(Ph)$$

**H**) (Ph)<sub>4</sub>Sn

Compound **I** most likely contains fewer phenyl substituents than **H**. Correct accounting of substituents gives us **I**) (Ph)<sub>3</sub>SnCl.

Reaction equations:



5. Fungicides are used to prevent *fungal* plant diseases.

**Evaluation system:**

Nº question	Evalutaion system	Evaluation, points
1	Identification of <b>X</b> and <b>Y</b> by 1 point	2
2	Disadvantage of using lead – 0,5 points	0,5
3	Identification of substances <b>M1-G</b> by 0,5 points	4,5
4	Reaction equations 1-15 by 0,5 points	7,5
5	Correct spatial structure and geometry of pentaplumbide anion 1 point + 0,5 points = 1,5 points	1,5
6	Identification of <b>H</b> and <b>I</b> by 1 point	2
7	Reaction equations 16 and 17 by 0,5 points	1
5	Application of fungicides	1
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

## Problem 2

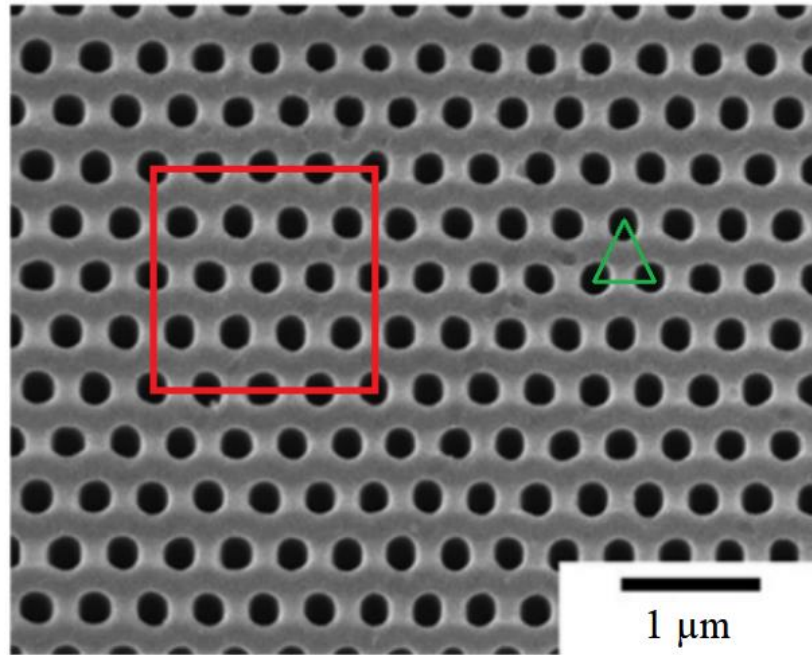
### 1. Equations of the chemical reactions:

$\text{Al} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$	(1)
$2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	(2)
$3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ or a combination of reactions: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	(3)
$\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	(4)
$\text{Al}^{3+} + n\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$	(5)

2. The porosity of the AAO can be estimated from Fig. 3, using a ruler for calculations. First, we estimate the pore diameter using a scale bar (1  $\mu\text{m}$ ). Then we find diameter of pores  $d_p = 200$  nm. Since all cylindrical pores are parallel to each other and the pore height is equal to AAO thickness, the ratio of total pore volume to total AAO volume (porosity) is equal to the ratio of the sum of pore areas to AAO surface area ( $\frac{V_{\text{pores}}}{V} = \frac{S_{\text{pores}} \cdot h}{S \cdot h} = \frac{S_{\text{pores}}}{S}$ ). Next, in Fig. 3, it is possible to highlight some repeating cell on the AAO surface. For example, take the cell highlighted with the red rectangle. It contains  $11 + 4 \cdot 1/4 + 8 \cdot 1/2 = 16$  pores. The area of each pore in the figure can be found as the area of the circle  $S_{\text{pore}} = \pi r^2$ , where  $r$  is the pore radius.  $S_{\text{pore}} = 3,14 \cdot (200/2)^2 = 31400$  nm<sup>2</sup>. Total pore area  $S_{\text{pores}} = 16S_{\text{pore}} = 502400$  nm<sup>2</sup>. The sides of the red rectangle can also be found using the scale bar (1620 and 1600 nm). Rectangle area  $S_{\text{rectangle}} = 1620 \cdot 1600 = 2592000$  nm<sup>2</sup>. Porosity  $P = S_{\text{pores}}/S_{\text{rectangle}} = 502400/2592000 = 0,194$  or 19,4%.

Calculate the effective refractive index of the AAO using formula (1):  $n_{\text{eff}} = \sqrt{1,668^2 \cdot (1 - 0,194) + 1,000^2 \cdot 0,194} = 1,56$ .

It is known that the pores are ordered hexagonally. We find the number of pores in 1 cm<sup>2</sup>. An equilateral triangle with side  $d_{\text{int}}$  (green triangle) and area  $S = 0,5d_{\text{int}}^2 \sin 60^\circ = d_{\text{int}}^2 3^{0,5}/4$  has  $3 \cdot (1/6) = 1/2$  pores (each triangle has 3 vertices, each common to 6 triangles). Using the scale bar, we find  $d_{\text{int}} = 400$  nm =  $4 \cdot 10^{-5}$  cm. Calculate the number of such triangles in 1 cm<sup>2</sup>:  $\frac{1 \text{ cm}^2}{S} = \frac{4}{d_{\text{int}}^2 3^{0,5}} = \frac{4}{(4 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 3^{0,5}} = 1,44 \cdot 10^9$ . Then the number of pores is equal to  $N = 1,44 \cdot 10^9 \cdot 0,5 = 7,22 \cdot 10^8$ .



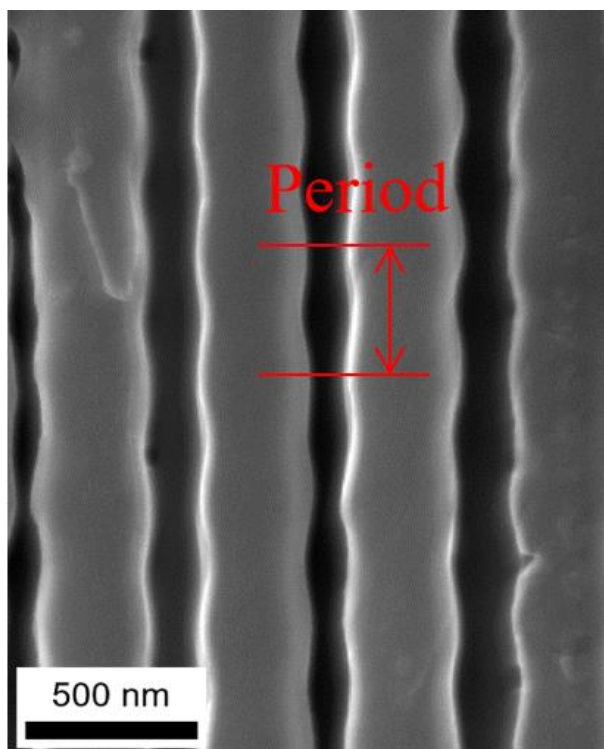
Calculate the effective refractive index of AAO when filled with ethylene glycol using the formula (1):  $n_{\text{eff}} = \sqrt{1,668^2 \cdot (1 - 0,194) + 1,424^2 \cdot 0,194} = 1,62$ . Consequently, when the pores are filled with ethylene glycol, the effective refractive index of AAO increases.

3. Since the surface area of aluminium is given, find the charge density:  $q = Q/S = 341/8,04 = 42,41 \text{ C/cm}^2$ . In the electrochemical oxidation of aluminium, the number of electrons is 3 ( $n = 3$ ). Using Faraday's second law, find the specific mass of the AAO:  $m_{\text{spec}} = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{(26,98 \cdot 2 + 16,00 \cdot 3) \cdot 42,41}{3 \cdot 96485,33} = 0,01494 \text{ g/cm}^2$ .

The difference of masses before and after anodizing followed by dissolution of aluminium oxide is the experimental value of mass of oxidised aluminium.  $m_{\text{exp}} = 0,19551 - 0,16462 = 0,03089 \text{ g}$ . The theoretical mass of oxidised aluminium can be found using Faraday's second law:  $m_{\text{theor}} = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{26,98 \cdot 341}{3 \cdot 96485,33} = 0,03178 \text{ g}$ . Current yield:  $m_{\text{exp}}/m_{\text{theor}} = 0,03089/0,03178 = 0,9720$  or 97,20 %.

4.  $d_{\text{int}}$  has already been calculated in step 2.  $k = d_{\text{int}}/U = 400/160 = 2,5$ . When the voltage is increased by 40 V  $d_{\text{int}} = 2,5 \cdot (160 + 40) = 500 \text{ nm}$ .

5. Use the scale bar to find the thickness of the anodic aluminium oxide (Fig. 4, left). The thickness of the AAO is about 26  $\mu\text{m}$ . The period of the structure is determined by a periodic change in the refractive index. This is due to the change in pore diameter along the direction of the pore channels. So, the period of the structure can be defined as the distance shown in the figure below. Using the scale bar we find the period of the structure of PC, which is approximately 380 nm. Number of periods  $n = 26/0,38 \approx 68$ .

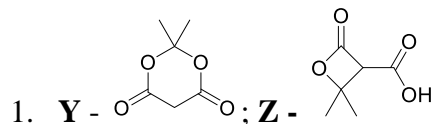


**Evaluation system:**

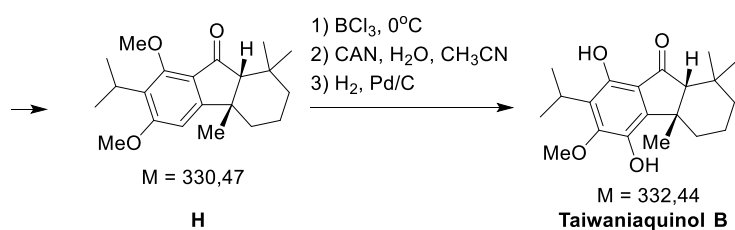
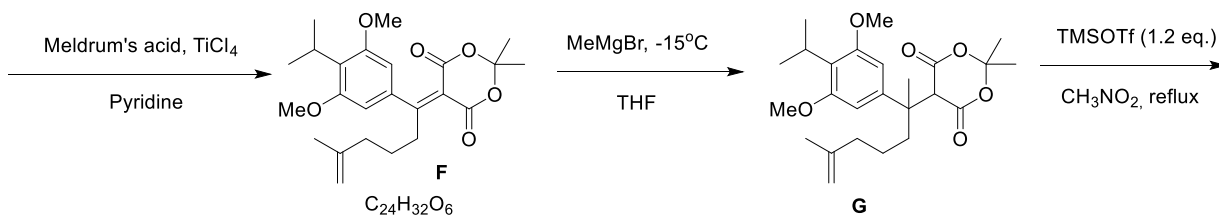
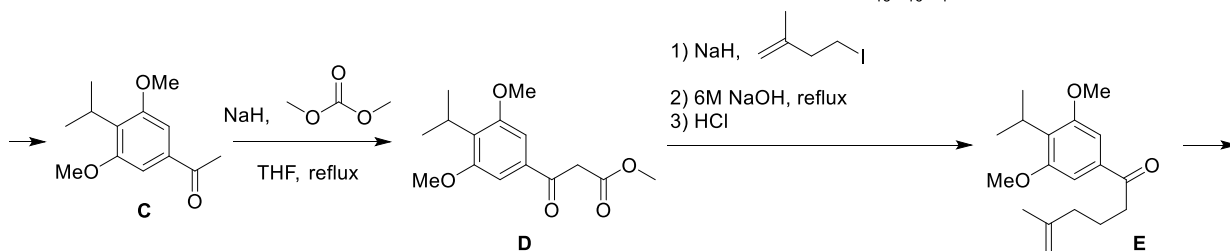
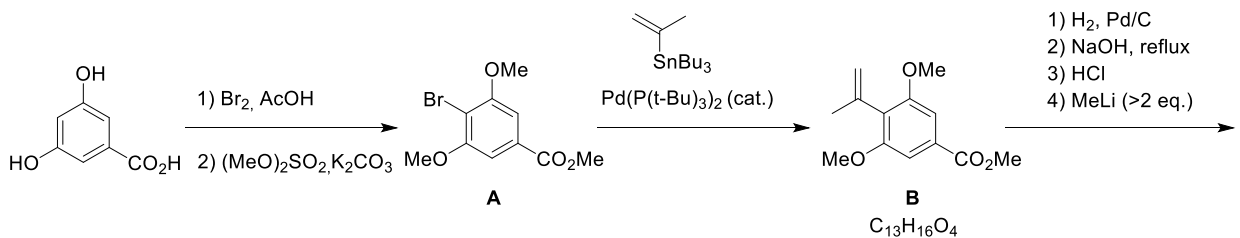
<b>№ question</b>	<b>Evaluation points</b>	<b>Evaluation, points</b>
<b>1.</b>	Reactions 1-5, 1 point for each	<b>5</b>
<b>2.</b>	Correct estimate of porosity – 2 points, correct estimate of the effective refractive index – 1,5 points, correct estimate of the number of pores – 2 points. Correct answer to the question about the change of the effective refractive index – 1 point (small deviations from the correct values are allowed without loss of points)	<b>6,5</b>
<b>3.</b>	Determination of the specific mass of the AAO – 2 points, determination of the current yield – 1,5 points	<b>3,5</b>
<b>4.</b>	Determination of the $k$ – 1 point, determination of $d_{\text{int}}$ – 1 point	<b>2</b>
<b>5.</b>	Determination of PC structure period – 1 point, determination of PC thickness – 1 point, determination of number of periods – 1 point	<b>3</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>



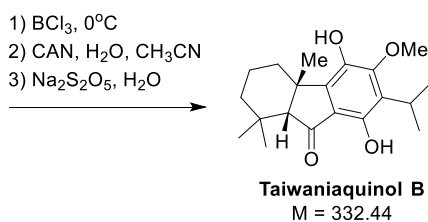
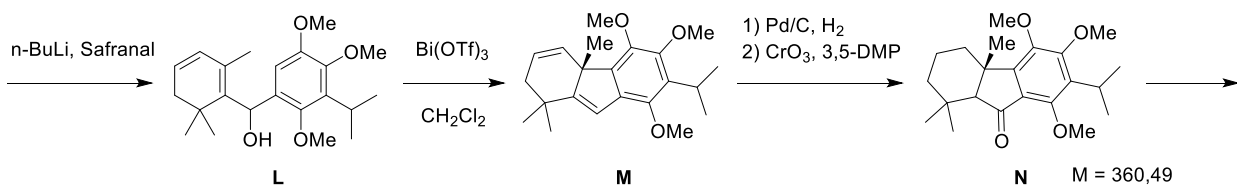
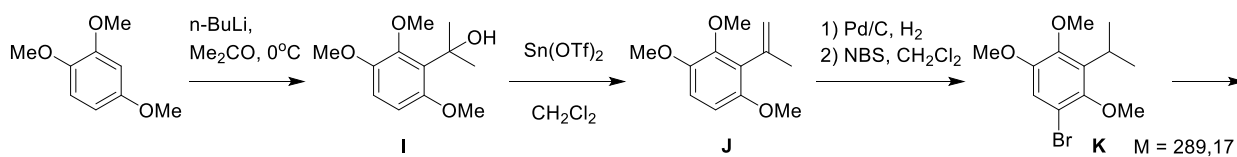
### Problem 3



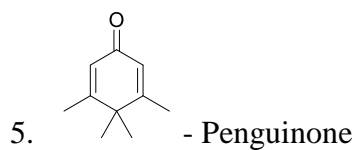
2.



3.



4. Nazarov cyclization reaction. It was originally discovered by Ivan Nikolaevich Nazarov in 1941 while studying the rearrangements of allyl vinyl ketones.



**Evaluation system:**

<b>№ question</b>	<b>Evaluation system</b>	<b>Evaluation, points</b>
<b>1</b>	For formulas of compounds <b>Y</b> and <b>Z</b> by 1 point	<b>2</b>
<b>2</b>	For formulas of compounds <b>A – H</b> by 1 point For formula of <b>Taiwaniaquinol B</b> – 2 points	<b>10</b>
<b>3</b>	For formulas of compounds <b>I – N</b> by 1 point	<b>6</b>
<b>4</b>	For the correct answer – 1 point	<b>1</b>
<b>5</b>	For the structure of Penguinone – 1 point (Give 0.5 points in case of minor error)	<b>1</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

### Problem 4

1. Nikolay Nikolayevich Semenov.

2.

1	$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2OH \cdot$	chain initiation
2	$OH \cdot + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H \cdot$	chain development
3	$H \cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} OH \cdot + O \cdot$	chain branching
4	$O \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} OH \cdot + H \cdot$	chain branching
5	$H \cdot + surface \xrightarrow{k_4} H \cdot (adsorbed)$	breaking of the chain
6	$H \cdot + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2 + M$	breaking of the chain

3.

$r_1 = k_1 \times [OH \cdot] \times [H_2]$
$r_2 = k_2 \times [H \cdot] \times [O_2]$
$r_3 = k_3 \times [O \cdot] \times [H_2]$
$r_4 = k_4 \times [H \cdot]$
$r_5 = k_5 \times [H \cdot] \times [O_2] \times [M]$

4. Concentrations of radicals  $[OH \cdot]$  и  $[O \cdot]$  are stationary, then  $\frac{d[OH \cdot]}{dt} = 0$ ,  $\frac{d[O \cdot]}{dt} = 0$ .

$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5$
$\frac{d[O \cdot]}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \Rightarrow r_2 = r_3$
$\frac{d[OH \cdot]}{dt} = r_0 - r_1 + r_2 + r_3 = 0 \Rightarrow r_1 = r_0 + r_2 + r_3 = r_0 + 2r_2$
$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5 = r_0 + 2r_2 - r_2 + r_2 - r_4 - r_5 = r_0 + 2r_2 - r_4 - r_5$
$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 + 2k_2[H \cdot][O_2] - k_4[H \cdot] - k_5[H \cdot][O_2][M]$

5.

$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 - \varphi[H \cdot],$
$\frac{d[H \cdot]}{dt} = r_0 + \{2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]\} \times [H \cdot] = r_0 - \varphi[H \cdot]$
$\varphi = -2k_2[O_2] + k_4 + k_5[O_2][M]$
$[O_2] = \gamma P, [M] = P$
$\varphi = \gamma k_5 P^2 - 2k_2 \gamma P + k_4 = 0$

Lower ignition limit at low pressures -  $P^2$  can be neglected:

$$\varphi = -2k_2\gamma P + k_4 = 0$$

$$2k_2\gamma P = k_4$$

$$P_l = \frac{k_4}{2k_2\gamma}$$

Upper ignition limit at high pressures -  $k_4$  can be neglected:

$$\varphi = \gamma k_5 P^2 - 2k_2\gamma P = 0$$

$$\gamma k_5 P^2 = 2k_2\gamma P$$

$$P_u = \frac{2k_2}{k_5}$$

6.  $k_2$  – increases with increasing temperature due to the Arrhenius equation:

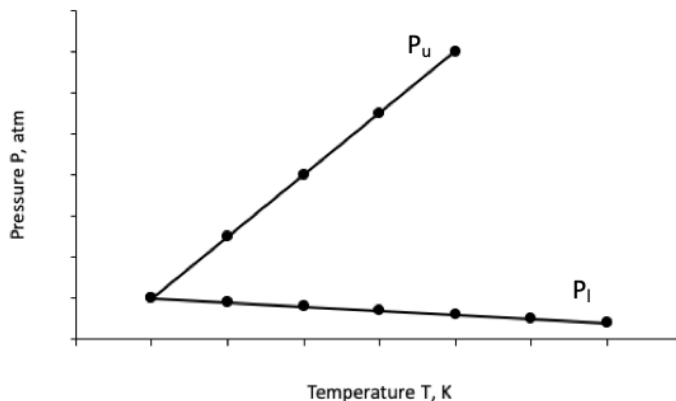
$$k = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$k_4$  – decreases with increasing temperature since according to the Le Chatelier principle - with increasing temperature the amount of adsorbed substance decreases, hence the rate constant of the reaction also decreases.

$k_5$  – decreases with increasing temperature because the probability of a trimolecular reaction decreases.

Hence, the lower limit of  $P_n$  decreases ( $k_4$  – decreases and  $k_2$  – increases) and the upper limit of  $P_v$  increases ( $k_2$  – increases and  $k_5$  – decreases) with increasing temperature.

Graph of the ignition peninsula:



$$7. k_1 = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right), k_2 = A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)$$

Prologarithm the equations and we get:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}, \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$$

Subtract the left equation from the right one

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{RT_2} + \frac{E_A}{RT_1}$$

We obtain the equation for the experimental activation energy:

$$E_A = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

For the catalyst Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $E_A = R \ln \frac{20,5}{10,9} \left( \frac{424 \cdot 474}{474 - 424} \right) = 21109,07 \text{ J/mol}$ ;

For the catalyst Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $E_A = R \ln \frac{70,7}{8,8} \left( \frac{323,8 \cdot 369,4}{369,4 - 323,8} \right) = 45441,52 \text{ J/mol}$ .

It is better to use Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst because the reaction with Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst goes at lower temperatures and with lower activation energy.

**Evaluation system:**

<b>№ question</b>	<b>Evaluation system</b>	<b>Evaluation, points</b>
<b>1</b>	The scientist's last name is spelled correctly – 1 point	<b>1</b>
<b>2</b>	The stages for reactions 1-6 are correlated by 1 point	<b>6</b>
<b>3</b>	The equations of rates of reactions 2-6 are written by 1 point	<b>5</b>
<b>4</b>	The rate of [H ·] formation was determined – 3 points	<b>3</b>
<b>5</b>	The upper flammable pressure limit has been determined – 2 points; Determined lower pressure ignition limit – 2 points	<b>4</b>
<b>6</b>	The graph of the ignition peninsula is depicted – 2 points; The change of pressures during temperature changes has been evaluated – 1 point	<b>3</b>
<b>7</b>	The activation energies of the reactions were determined by 1 point; Explained which catalyst is better to use – 1 point	<b>3</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>25</b>

### Problem 5

1. The deposition of coke, which is formed as a result of condensation reactions, clogs the surface of heterogeneous catalysts, deteriorating or completely eliminating their catalytic properties.
2. According to the given information, the decomposition reactions, i.e., the formation of ethylene, follow first-order kinetics. This means that the half-life of the decomposition reactions is independent of the initial concentration of the reactants. On the other hand, the condensation reactions follow second-order kinetics and depend on the reactant concentration. This leads to the decomposition reactions proceeding at the same rate while the rate of coke formation slows down, resulting in an increased yield of the desired product. If the pressure doubled, it means that the partial pressure of steam is now equal to the partial pressure of naphtha. This implies that the concentration of naphtha has decreased by a factor of 2. Therefore, the rate of coke formation will decrease by a factor of 2 according to the given kinetic equation  $v = k[A]^2$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A]_1^2}{k[A]_2^2} = \frac{1^2}{0.5^2} = 4$$

That is, the rate of coke formation decreased by 4 times.

1. Coke has low thermal conductivity. When it deposits on the walls of the pyrolysis furnace coil, the furnace cannot efficiently transfer heat to the feedstock, creating a colder zone at the center of the tube compared to the edges. This leads to an increase in condensation reactions and higher coke yields, while the yields of ethylene and polypropylene decrease.
2. It is known that condensation reactions start to occur at temperatures above 400°C. If we keep the feedstock in the coil for a long time, coke yields will significantly increase because the rate of condensation reactions increases with temperature.
3. The quenching unit is necessary to reduce coke yield. When the heated feedstock exits the pyrolysis furnace, polymerization reactions may still occur. By rapidly reducing the temperature, the rate of condensation reactions decreases, resulting in higher yields of the desired products.
4. Similarly to point 3, a significant increase in temperature will decrease the yield of the desired product. As temperature increases, not only does the rate of decomposition reactions increase, but the rate of condensation reactions (coke formation) also significantly increases.
5. Any reasonable approach can be considered, but one example is to lower the temperature and reduce the residence time of the feedstock in the coil. Increasing the content of steam is another option.

6. Any reasonable approach can be adopted, but as an example, controlling the length of the tube using a specialized mechanism that adjusts the tube's position can increase or decrease its length.

<b>Nº question</b>	<b>Evaluation system</b>	<b>Evaluati on, points</b>
<b>1</b>	Correct answer	<b>2</b>
<b>2</b>	Correct answer and calculation (if only the answer is given, then 1 point)	<b>2</b>
<b>3</b>	Correct answer	<b>4</b>
<b>4</b>	Correct answer	<b>2</b>
<b>5</b>	Correct answer	<b>1</b>
<b>6</b>	Correct answer	<b>1</b>
<b>7</b>	Provide any logical solution to the problem	<b>4</b>
<b>8</b>	Provide any logical solution to the problem	<b>4</b>
	<b>TOTAL:</b>	<b>20</b>

**TOTAL POINTS FOR ALL TASKS - 100**