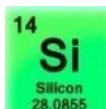


Министерство образования и науки Республики Саха (Якутия)
ГАУ ДО «Малая академия наук Республики Саха (Якутия)
ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени
М.К. Аммосова»

XXXI Международная олимпиада школьников

«ТУЙМААДА»

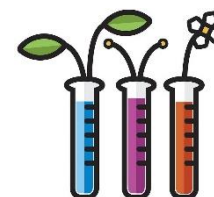
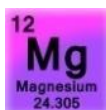
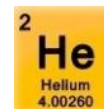
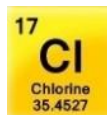
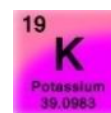
Химия



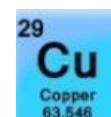
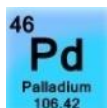
"ТУУМААДА"



Chemistry



*190 лет со дня рождения
Дмитрия Ивановича Менделеева*



XXXI International school olympiad

Состав методической комиссии международной олимпиады «Туймаада-2024» (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. Федоров Алексей Юрьевич, старший преподаватель кафедры химии СУНЦ НГУ, младший научный сотрудник отдела синхротронных исследований ЦКП «СКИФ», ассистент кафедр химии твердого тела и физической химии НГУ, – 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. Сивцев Семен Исаевич, младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
9. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;

Состав жюри международной олимпиады «Туймаада-2024» (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. Верейкина Виктория Васильевна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
4. Маркова Марфа Алексеевна, младший научный сотрудник лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
5. Оконешников Артур Алексеевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
6. Оконешникова Анастасия Васильевна – студент химического отделения Института естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член;
7. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
8. Сивцев Семен Исаевич, младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, – член;
9. Сидорова Долгуйаана Николаевна, ассистент химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член;
10. Старостин Алексей Данилович, студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», – член;
11. Стручкова Татьяна Семеновна, к.т.н., доцент химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член;
12. Слепцов Николай Анатольевич, студент химического отделения ИЕН, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», – член;

14. Федоров Алексей Юрьевич, старший преподаватель кафедры химии СУНЦ НГУ, младший научный сотрудник отдела синхротронных исследований ЦКП «СКИФ», ассистент кафедр химии твердого тела и физической химии НГУ, – член;

Авторы заданий: Спиридонов А.М., Верейкина В.В., Емельянов Г.П., Оконешников А.А., Павлов С.Н., Старостин А.Д., Сивцев С.И., Федоров А.Ю.

Methodological commission structure of the International Olympiad «Tuymaada-2024» 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. Fedorov Alexey Yurevich, Senior lecturer at the Department of Chemistry of the SESC NSU, Junior researcher at the Department of Synchrotron Research of the SKIF Central Research Center, Assistant at the Departments of Solid State Chemistry and Physical Chemistry of NSU – 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. Sivtsev Semyon Isaevich, a junior researcher of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
9. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University – member;

Jury structure of the International Olympiad «Tuymaada-2024» 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. 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. Markova Marfa Alekseevna, a junior researcher of the Laboratory of Materials Science, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
5. Okoneshnikov Artur Alekseevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
6. Okoneshnikova Anastasia Vasilievna, Student of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, NorthEastern Federal University – member;
7. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – member;
8. Sivtsev Semyon Isaevich, a junior researcher of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – member;
9. Sidorova Dolguyaana Nikolaevna, assistant of the Chemical department of the Institute of Natural Sciences, NorthEastern Federal University – member;
10. Starostin Alexey Danilovich, student of the Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University – member;
11. Struchkova Tatyana Semenovna, PhD in Technical Sciences, the associate professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University – member;
12. Sleptsov Nikolay Anatolevich, Student of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, NorthEastern Federal University – member;
13. Fedorov Alexey Yurevich, Senior lecturer at the Department of Chemistry of the SESC NSU, Junior researcher at the Department of Synchrotron Research of the SKIF Central Research Center, Assistant at the Departments of Solid State Chemistry and Physical Chemistry of NSU – member;

Authors of problems: Spiridonov A.M., Vereykina V.V., Emelyanov G.P., Okoneshnikov A.A, Pavlov S.N., Starostin A.D., Sivtsev S.I., Fedorov A.Yu.

1	1 H 1,008																	2 He 4,0026
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
3	11 Na 22,990	12 Mg 24,305											13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,20	83 Bi 208,98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

*	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
*	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

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

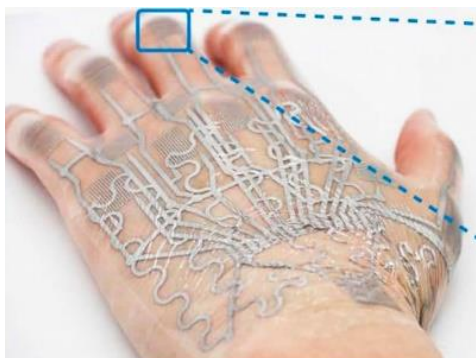
РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ВОДЕ

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

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

МЛАДШАЯ ЛИГА

Задание 1

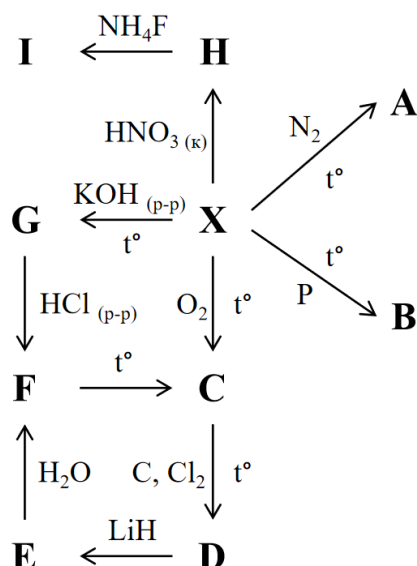


ЖИДКИЕ ПРОВОДА

В 2024 году весь мир отмечает юбилей Д. И. Менделеева и его периодической системы химических элементов. Он является автором бесчисленного количества фундаментальных исследований по химии, физике, метрологии, экономике, которые, несомненно, сильно повлияли на рост развития науки. Его работы были связаны не только с систематизацией всех химических элементов, но и с предсказанием ещё не открытых к тому времени элементов и их свойств.

Так, существование элемента **X** было предсказано Д. И. Менделеевым в 1869 г. Он, основываясь на свойствах соседних элементов, точно описал его физические и химические свойства. Позже, в 1875 г. элемент **X** был открыт и получен в чистом виде французским химиком Полем Эмилем Лекоком де Буабодраном. Элемент был назван в честь родины французского химика по её латинскому названию. Известно, что **X** имеет довольно низкую температуру плавления, около 29,8 °С. Вещества **A** и **B**, содержащие 83,27 и 69,24 масс. % элемента **X**, соответственно, широко применяются в полупроводниковой технике. **A** и **B** могут быть получены при нагревании взаимодействием **X** с азотом и фосфором, соответственно (реакции 1-2).

При обжиге **X** в избытке кислорода получается вещество **C** (реакция 3). Дальнейшее высокотемпературное хлорирование **C** в присутствии углерода приводит к образованию вещества **D** (реакция 4). При взаимодействии **D** с LiH образуется **F** (реакция 5), который в присутствии воды быстро гидролизуется (реакция 6). При прокаливании **F** образуется вещество **C** (реакция 7). Элемент **X** растворяется как в горячем водном растворе КОН с образованием вещества **G** ($\omega(\text{X}) = 39,42\%$) (реакция 8), так и в концентрированном растворе азотной кислоты с образованием соли **H** (реакция 10). Раствор соляной кислоты способен разрушить комплексное соединение **G** (реакция 9) с образованием **F**. При добавлении водного раствора NH_4F к **H** образуется комплексное соединение **I** ($\omega(\text{X}) = 29,31\%$) (реакция 11), внутренняя сфера которой имеет октаэдрическое строение.



Вопросы:

1. Определите элемент **X** и соединения **A-I**. Ответы подтвердите расчётами. Напишите уравнения реакций 1-11.

2. Найдите плотность твёрдого **X**, если известно, что у него гранецентрированная орторомбическая решётка, в узлах которой находятся двухатомные молекулы элемента. Параметры решётки: $a = 4,519 \text{ \AA}$, $b = 7,658 \text{ \AA}$, $c = 4,526 \text{ \AA}$ (длины сторон элементарной ячейки).

Элемент **X** и его сплавы могут применяться в качестве так называемых жидких проводов. **X** уникален тем, что при температуре тела он находится в жидком состоянии и при этом не испаряется. Температуру плавления можно понизить путём сплавления **X** и индия. Такой сплав хорошо проводит электрический ток. Все вышеперечисленные свойства делают его незаменимым для создания носимой (или натальной) электроники, то есть электрических схем, составляющих одно целое с человеческим телом. Такой материал должен обладать эластичностью, так как тело человека постоянно изменяет свою форму. Данная проблема решается несложно – сплав помещают в эластичную полимерную матрицу, которая защищает его от окисления и выступает в роли удерживающего слоя.

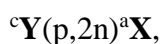
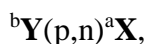
Наносимые на различные участки тела электронные «татуировки» имеют большой потенциал в области здравоохранения и в военной сфере, где с помощью них можно отслеживать движения человека. Они могут легко интегрироваться в ткани человека, значительно улучшить качество жизни за счёт мониторинга и лечения здоровья в режиме реального времени.

Для получения электронной «татуировки» используется сплав с массовым соотношением **X** и индия $\text{X:In} = 4:1$.

3. Найдите массу сплава, необходимую для покрытия им тыльной стороны одной кисти взрослого человека, как показано на рисунке в начале задачи, если общая площадь поверхности тела взрослого человека в среднем равна $1,9 \text{ м}^2$, а площадь тыльной стороны кисти составляет около 1% поверхности тела. Электронная «татуировка» покрывает примерно треть площади кожи. Толщина «татуировки» составляет около 20 мкм. Считать, что жидкие провода, содержащиеся в «татуировке», являются геометрическими телами, у которых боковые грани всегда перпендикулярны основанию. Плотность **X** в жидком состоянии в 1,03 раза выше, чем в твёрдом, а плотность жидкого индия примите равным $7,02 \text{ г/см}^3$. Изменением объёма при сплавлении **X** и In пренебречь.

4. Как можно решить проблему пропускания влаги, света и тепла через носимую электронику?

Один из изотопов **X** с массовым числом a используется в ядерной диагностической медицине. Его получают путём облучения двух изотопов **Y** протонами в ускорителе. Их массовые числа равны b и c . a меньше относительной атомной массы **X**, округлённой до целого числа, на 3. Схемы ядерных реакций выглядят следующим образом:



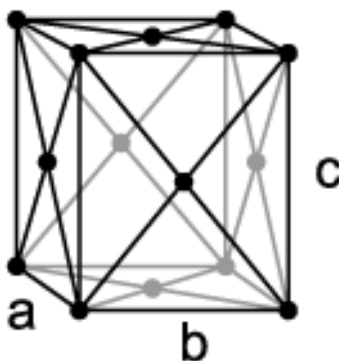
где **Y** и **X** – исходные и конечные ядра, в скобках слева – бомбардирующие частицы, в скобках справа – испускаемые частицы.

5. Напишите уравнения протекающих ядерных реакций.

Дополнительная информация:

$$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Элементарная пространственная ячейка в гранецентрированной орторомбической решётке представляет собой параллелепипед, в вершинах и центрах граней которого находятся атомы (обратите внимание, что в случае элемента **X** это двухатомные молекулы).



Задание 2

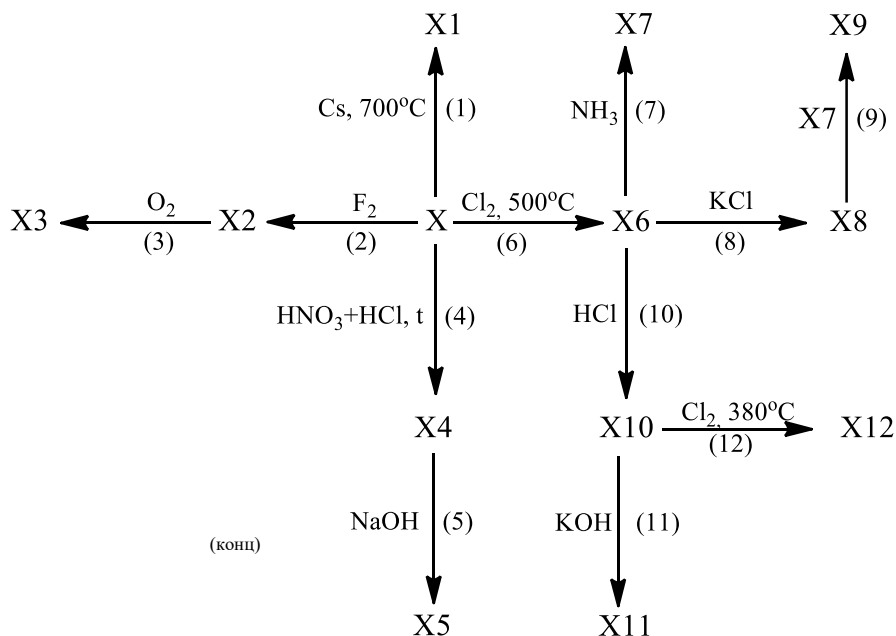
ДРАГОЦЕННЫЙ МЕТАЛЛ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Д.И. Менделеев перевел название этого металла с испанского как «серебрец», однако данный металл был известен в России с начала 19 века под названием «белое золото». Не только чрезвычайная редкость делает его драгоценным, но и необычайные свойства, которые позволяют применять его в самых различных сферах жизни: в промышленности, в ювелирном деле и в медицине.



К примеру, одно из соединений данного металла, Соль Пейроне - обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами, что позволяет использовать данное соединение как противоопухолевое средство, тогда как его транс-изомер, соль Рейзе, не проявляет подобных свойств. При этом данное соединение имеет одну и ту же брутто-формулу с зеленой солью Магнуса (X9), (содержание, масс. %: X – 65; N – 9.33; Cl – 23.67; H – 2).

Данный металл образует целый ряд соединений, с различными степенями окисления, превращения которых можно видеть на схеме:



Степень окисления	2-	0	2+	3+	4+	5+	6+
Вещество	X1	X	X6, X7, X8, X9, X10, X11	X12	X4, X5	X3	X2

Также, известно, что молекулярная масса X11 составляет 247 г/моль.

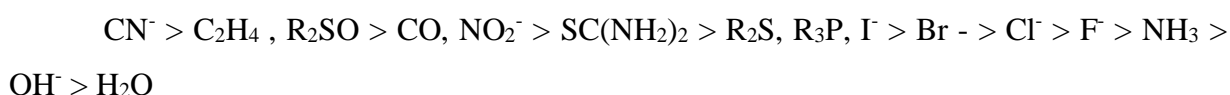
Вопросы:

1. Определите все неизвестные вещества (X-X12) и приведите уравнения реакций (1-12).

2. Ученые Л.А. Чугаев и И.И. Черняевым занимались изучением взаимного влияния лигандов в молекуле координационного соединения, и впоследствии в 1952 году было сформулировано следующее заключение:

"У соединений с квадратным или октаэдрическим строением внутренней сферы, в центре которой находится комплексообразующий атом, скорость реакции замещения всякого атома (или молекулы), связанного с этим центральным атомом, определяется природой заместителя, занимающего противоположный конец диагонали". Это означает, что определенный лиганд оказывает влияние на лиганд, находящийся по отношению к нему в транс-положении, увеличивая способность этого лиганда к замещению.

В результате многолетних исследований ряд транс-влияния лигандов в настоящее время выглядит следующим образом:



(где R – алкильный радикал). В этом ряду слева направо способность повышать подвижность транс-лиганда понижается.

Ряд транс-влияния лигандов дает возможность делать важные предсказания. В частности, с его помощью можно судить о направлении реакций замещения лигандов во внутренней сфере координационных соединений.

Известно, соль Пейроне имеет структуру плоского квадратного комплекса, и именно она используется в медицине, тогда как транс-изомер не проявляет подобных свойств. Предложите способ синтеза обоих изомеров из соединения X8, свой ответ обоснуйте, используя теорию транс-влияния лигандов. Приведите структурные формулы обоих изомеров.

Задание 3

ГАЗОХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ

Газохимия – отрасль промышленности, занимающаяся вопросами переработки и применения природного, попутного и технического газа. Продукты переработки играют важную роль в жизни каждого человека, начиная от продуктов питания, заканчивая топливом и энергетическими ресурсами.

В 2023 году исполнилось 100 лет технологии производства важного крупнотоннажного продукта **A**, который используется во многих сферах: в медицине, в производстве удобрений, взрывчатых веществ, в пищевой промышленности и многих других. Технология получила название процесс Габера-Боша. Вещество **A** получают взаимодействием двух простых веществ (*реакция 1*), первое (**X**) из которых является одним из самых распространенных на Земле, а второе (**Y**) является самым распространенным во Вселенной.

В промышленности окислением вещества **B**, которое также называют природным газом, получают смесь **C** и **Y**, которую называют синтез-газом. Массовая доля элемента **Y** в **B** составляет 25%. Есть три основных процесса получения синтез-газа: паровая конверсия **B** с участием воды $Q = -232,1$ кДж/моль (*реакция 2*), окислительная конверсия **B** с участием кислорода $Q = 35,4$ кДж/моль (*реакция 3*), уголекислотная конверсия **B** с участием вещества **E** $Q = -247$ кДж/моль (*реакция 4*). В производстве часто применяют автотермический риформинг - комбинацию двух или трех процессов.

Синтез-газ имеет широкий круг применения, один из которых получение новых продуктов, например, **D** (*реакция 5*). Вещество **D** - органическое вещество, тривиальное название которого древесный спирт, является жидкостью в нормальных условиях, токсичное для человека.

Для увеличения доли **Y** в синтез-газе вещество **C** подвергается реакции водяного сдвига с участием воды и выделением вещества **E** при температуре 500 °С (*реакция 6*).

Вещество **C** образует координационные соединения с некоторыми металлами, например, с железом (**F**) при давлении 100 атм и температуре 200 °С (*реакция 7*). Разложением такого соединения получают высоко чистое железо.

Реакцией Базарова, то есть взаимодействием веществ **A** и **E**, получают мочевины - вещество **K** (*реакция 8*), важнейшее удобрение, вносящее **X** в почву. Впервые в лаборатории мочевины получил Фридрих Вёлер в 1828 году, благодаря этому была обнаружена возможность синтеза органических веществ из неорганических. Мочевина

образовалась вследствие перегруппировки вещества **G** при нагревании (*реакция 9*), которое получают взаимодействием цианата калия с сульфатом аммония (*реакция 10*).

Вопросы:

1. Определите вещества **X, Y, A, B, C, D, E, F, G, K**.
2. Напишите уравнения *реакций 1-10*.
3. Основываясь на принципе Ле Шателье, напишите при каких температурах и давлении равновесие в экзотермическом процессе Габера-Боша будет смещено в сторону продуктов. При каких условиях фактически проводят процесс с учетом низкой скорости реакции?
4. Напишите, почему для получения синтез-газа предпочтительно использовать автотермический риформинг, чем *реакции 2-4* по отдельности.
5. Определите энтальпии реакции получения **E** из **C** и образования воды с учетом *реакций 2-4*.
6. Нарисуйте структуру вещества **F**, геометрией можно пренебречь.
7. Напишите другое распространенное название вещества **K**.
8. Предложите и напишите одну качественную реакцию, по которой Вёлер мог понять, что синтезировал именно мочевины, а не вещество **G** (*реакция 11*).

Задание 4

ТРИ БРАТА



Альфред Вернер был первым химиком-неоргаником, получившим Нобелевскую премию в 1913 году за изучение строения этих типов соединений. В 1893 году Вернер первым предложил правильные структуры этих соединений, и в дальнейшем разработал современные основы этого раздела химии.

Металл **A** реагирует при нагревании с простым газообразным веществом, образуя соединение **B** (*реакция 1*) с массовой долей металла 45,38%. Вещество **B** является распространенным визуальным индикатором влажности из-за явного изменения его цвета при гидратации. По мере поглощения воды вещество **B** изменяет цвет от голубого до розового цвета. При прокаливании смеси оксида кальция с простым веществом **C** образуется вещество **D** (*реакция 2*). При смешивании **D** с водой получают горючий газ **E**

(реакция 3). Вещество **F** получают реакцией **E** с эквимолярным количеством водорода в присутствии катализатора (реакция 4). Далее к соединению **F** добавляют хлор, получая соединение **G** (реакция 5). Вещество **H** в промышленности получают взаимодействием аммиака с веществом **G** (реакция 6). Соединение **X** зеленого цвета получают реакцией **B** и **H** в соляной кислоте в присутствии кислорода (реакция 7). В соединении **X** массовая доля металла **A** составляет 20,67%. При нагревании раствора вещества **X** в водяной бане получается фиолетовое вещество **Y** (реакция 8), в котором массовая доля металла так же составляет 20,67%.

Вопросы:

1. Определите вещества **A-H**. Напишите уравнения всех описанных реакций.
2. Полученное в реакции 8 соединение **Y** представляет собой смесь **Y₁** и **Y₂**. Нарисуйте структурные формулы **X**, **Y₁** и **Y₂**.
3. В реакции 7 при добавлении большего количества соединения **H** можно получить соединение оранжевого цвета **Z** с массовой долей металла **A**, равной 17,08%. Напишите уравнение этой реакции и нарисуйте структурную формулу **Z**.
4. Как называется раздел химии, в котором Альфред Вернер разработал современные основы?

Задание 5

Тяжелые элементы являются токсичными для человека, имеют свойство накапливаться в организме, вызывать хроническую интоксикацию и, как следствие, вызывать нарушения различных функций организма.

Ранее их применение было распространенным способом смертельного отравления людей. Только в XIX веке с развитием химического анализа и медицины были разработаны методы обнаружения и лечения отравлений.

Некоторые тяжелые элементы такие, как мышьяк, свинец, кадмий, никель, олово, сурьма и некоторые другие при больших концентрациях легко идентифицируются методами качественного анализа. Для их обнаружения можно использовать следующие растворы реактивов: 5% Na₂S, 15% HCl, а также водяную баню.

Вопросы:

1. Предложите методику качественной идентификации водных растворов:

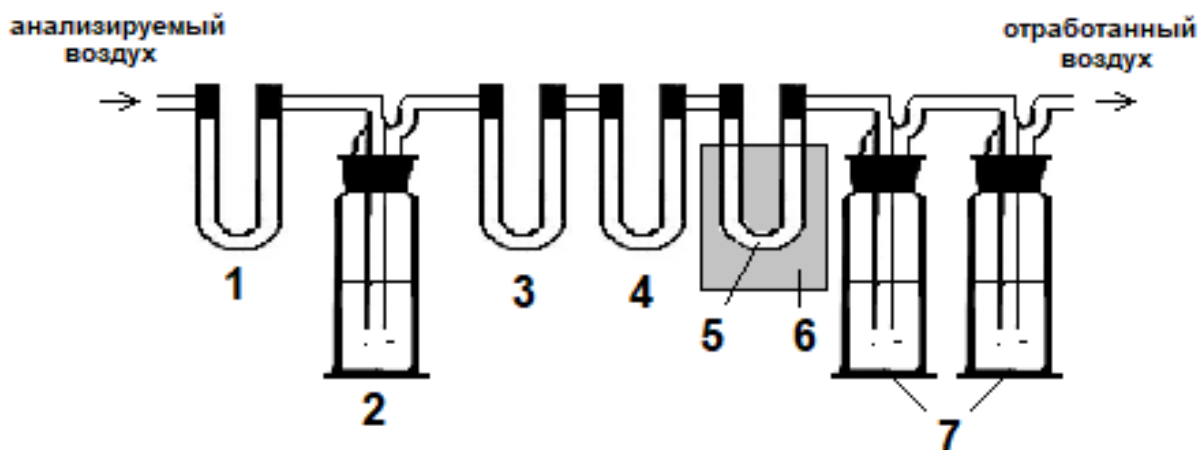
AsO_4^{3-} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} с использованием реактивов из приведенного выше перечня. Укажите явления, которые сопровождают протекание реакции (газ, осадок, их цвета и пр.).

2. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе предложенной идентификации.

Оксид углерода CO также относится к чрезвычайно токсичным веществам. Его опасность заключается в том, что этот газ не имеет запаха. По некоторым данным он занимает третье место среди причин смертельных отравлений в мире. ПДК в воздухе этого газа составляет 20 мг/м^3 .

Количественное определение CO в воздухе можно провести титриметрически. Этот метод основан на окислении CO очищенным оксидом йода I_2O_5 с последующим поглощением образовавшегося CO_2 раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и оттитровыванием избытка последнего раствором HCl .

Для анализа собирают установку, схема которой приведена на рисунке.



*Рисунок – Схема установки для количественного определения CO в воздухе
1 – CrO_3 на инертном носителе; 2 – раствор KOH ; 3 – твердый KOH ; 4 – P_2O_5
на инертном носителе; 5 – твердый I_2O_5 ; 6 – нагревательное устройство; 7 –
раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$*

Анализируемый воздух объемом $20,00 \text{ л}$ медленно пропускают через серию склянок с различными веществами. Содержимое склянки 1 поглощает вещество **A**, который в некотором количестве всегда присутствует в воздухе (*реакция 1*), а содержимое склянок 2-3 поглощает вещество **B** (*реакция 2*), который также содержится в воздухе и может исказить результаты эксперимента. Содержимое склянки 4 поглощает

вещество **В** (**реакция 3**), которое может попасть в анализируемый газ из склянок **2-3**. Проходя через подогреваемую до 120 °С склянку **5**, содержащийся в воздухе СО взаимодействует с I₂O₅ (**реакция 4**). Выделяющийся газообразный продукт **реакции 4** полностью поглощается системой склянок **7** (**реакция 5**). После этого растворы со склянок **7** объединяют и используют для количественного анализа.

3) Напишите уравнения **реакций 1-5**, которые протекают при пропускании анализируемого воздуха через установку, изображенную на рисунке.

Для количественного определения СО в воздухе по описанному методу использовали раствор Ва(ОН)₂ с исходной концентрацией 0,0170 ммоль/л. После пропускания воздуха, содержащего СО, через установку, изображенную на рисунке, растворы с суммарным объемом 1000,00 мл со **склянок 7** объединили и отфильтровали. На титрование аликвоты отфильтрованного раствора объемом 20,00 мл израсходовалось 0,08 мл 0,0050 М раствора НСl.

4) Напишите уравнение реакции, протекающей в ходе титрования.

5) Как можно определить точку эквивалентности в ходе выполнения описанного титрования? Приведите два принципиально различающихся способа.

6) По приведенным экспериментальным данным рассчитайте концентрацию Ва(ОН)₂ в анализируемом растворе.

7) По приведенным экспериментальным данным рассчитайте концентрацию СО в анализируемом воздухе (в мг/м³).

СТАРШАЯ ЛИГА

Задание 1

ЗВУКОХИМИЯ



Звукохимия (сонохимия) – раздел химии, изучающий взаимодействие мощных акустических волн и возникающие при этом химические и физико-химические явления.

Рак-щелкун широко известен как самый громкий обитатель морей, он способен создать звук громкостью 200 дБ. Такого результата рак-щелкун достигает благодаря своей мощной клешне, создающей кавитационный пузырь. Но самое интересное, что при схлопывании кавитационного пузыря, созданного раком-щелкуном, в локальных областях температура возрастает до 4427°С, а давление достигает тысяч атмосфер, что приводит к сонолюминесценции и даже к термоядерным реакциям. В этой задаче вам предлагается изучить химическую реакцию в кавитационном пузыре.

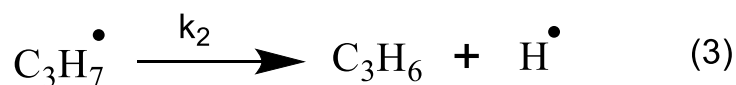
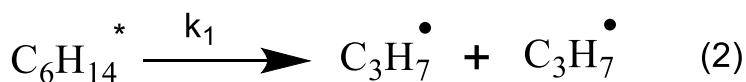
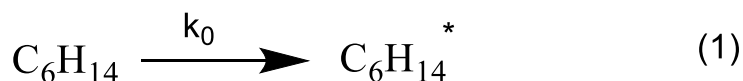
Автором задачи установлено, что кавитация, создаваемая мощными ультразвуковыми колебаниями, способна эффективно расщеплять полимеры и углеводороды на значительно более лёгкие компоненты, что будет использоваться для решения широкого спектра экологических проблем и для создания синтетических моторных топлив. Однако, из-за крайне короткой жизни кавитационного пузыря, экспериментальное изучение явлений, происходящих в нём, является крайне непростой задачей. Поэтому для изучения этих явлений используется квантово-химическое моделирование, часто являющееся наиболее простым и дешёвым способом изучения механизмов реакций и короткоживущих интермедиатов.

Изучим реакцию распада н-гексана при обработке его мощными ультразвуковыми колебаниями, создающими кавитационные пузыри радиусом 0.015 сантиметров с температурой 10000 К. Давление газов внутри кавитационного пузыря можно оценить по формуле

$$p = \frac{2\sigma}{r}$$

где σ – поверхностное натяжение, а r – радиус кавитационного пузыря.

Составлена упрощённая схема реакции распада н-гексана, не включающая стадий разветвления:



$\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ - это вещество, перешедшее внутрь кавитационного пузыря, это не радикальная частица.

Соответственно, k_0 – это константа скорости перехода C_6H_{14} в кавитационный пузырь.

Вопросы:

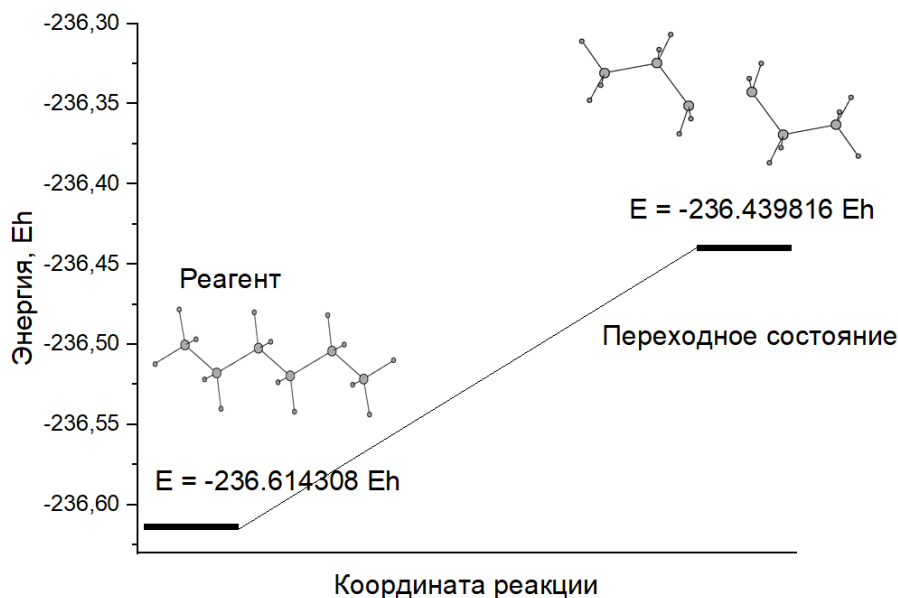
1. Рассчитайте давление в кавитационном пузыре, если поверхностное натяжение н-гексана $\sigma = 18.42 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Каким должен быть радиус кавитационного пузыря, чтобы внутри него создалось давление 100 атмосфер? Оценка минимального радиуса устойчивых пузырьков (не только кавитационных) в жидкости может быть осуществлена по формуле:

$r_{\text{пр}} = \frac{4}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi \rho_{\text{ж}} g} \right)^{1/4}$, где k_B – константа Больцмана, T – температура среды в Кельвинах, g – ускорение свободного падения, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Является ли устойчивым кавитационный пузырь с давлением 100 атмосфер при температуре среды 25°C?

2. Оцените k_0 для нашей модели мощных ультразвуковых колебаний в расчёте на 1 литр н-гексана, воспользовавшись приближением, что в кавитационном пузыре находятся только молекулы C_6H_{14} в виде идеального газа. Скорость образования кавитационных пузырей постоянна и равна скорости их схлопывания и составляет $40420 \frac{\text{пузырей}}{\text{с} \cdot \text{см}^3}$. Учтите, что реакция (1) является реакцией нулевого порядка и скорость образования $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ в реакции (1) равна $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{14}^*]}{dt} = k_0$

3. Оцените энергию активации реакции (2) по следующим квантово-химическим данным:



4. Рассчитаны статистические суммы при разных температурах:

T, K	ln(Q)	
	Реагент	Переходное состояние
298.15	34.6878	43.6078
4700.15	110.9660	116.3193
10000	148.7258	151.4979

Оцените k_1 распада $C_6H_{14}^*$ при температуре 298.15 K и при температуре 10000 K в исследуемом нами кавитационном пузыре. Что можно сказать о возможности протекания реакции распада при этих температурах? Будет ли реакция протекать, если рак-щелкун создаст кавитационный пузырь в н-гексане? Ответы подтвердите расчётами.

5. На основании значений констант скоростей k_0 и k_1 объясните, почему мы можем использовать принцип квазистационарных концентраций (скорость образования нестабильных частиц равна скорости их расщедования) для $C_6H_{14}^*$ при обработке раствора мощными ультразвуковыми колебаниями?

6. Пользуясь принципом квазистационарных концентраций для всех нестабильных частиц и законом действующих масс, запишите выражение для скоростей образования C_3H_6 и C_3H_8 . Какая реакция будет лимитирующей? Сколько времени необходимо обрабатывать ультразвуком 1 литр н-гексана, чтобы образовался 1 моль пропилена?

7. Скорость образования кавитационных пузырьков описывается формулой:

$$v(t) = \frac{-4000 \frac{\text{пузырей}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}}{-2.901 \cdot \exp\left(\frac{-22500 \cdot t}{7 \text{ с}}\right) - 0.09896}$$

Где t – время в секундах. К чему стремится значение скорости образования кавитационных пузырьков, если $t \rightarrow \infty$? Через какое время мы придем к 99% от постоянной скорости образования кавитационных пузырьков?

8. Предложите объяснение того, почему в нашей модели звукохимическая реакция распада н-гексана на пропан и пропилен имеет суммарно нулевой порядок?

Дополнительная информация:

Плотность гексана = 0.661 г/мл

1 энергия Хартри (Eh) = $4.359 \cdot 10^{-18}$ Дж

константа Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

Постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

Формула Эйринга $k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{\text{переходного состояния}}}{Q_{\text{реагента}}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$, где Q – статистическая

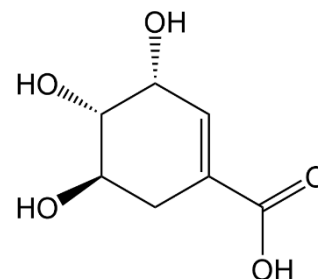
сумма соответствующего вещества.

Задание 2

НОВЫЙ СИНТЕЗ ОСЕЛЬТАМИВИРА

Осельтамивир — противовирусный препарат, относящийся к группе ингибиторов нейраминидазы вирусов гриппа типа А и В, поверхностного гликопротеина, являющегося одним из ключевых ферментов, участвующих в репликации данных вирусов. Выпускается в виде соли (фосфата) под торговыми названиями Тамифлю и Номидес.

Классический метод синтеза осельтамивира основан на использовании в качестве исходного соединения оптически активной (–)-шикимовой кислоты (рисунок 1), выделяемой из семян бадьяна настоящего *Illicium verum*.



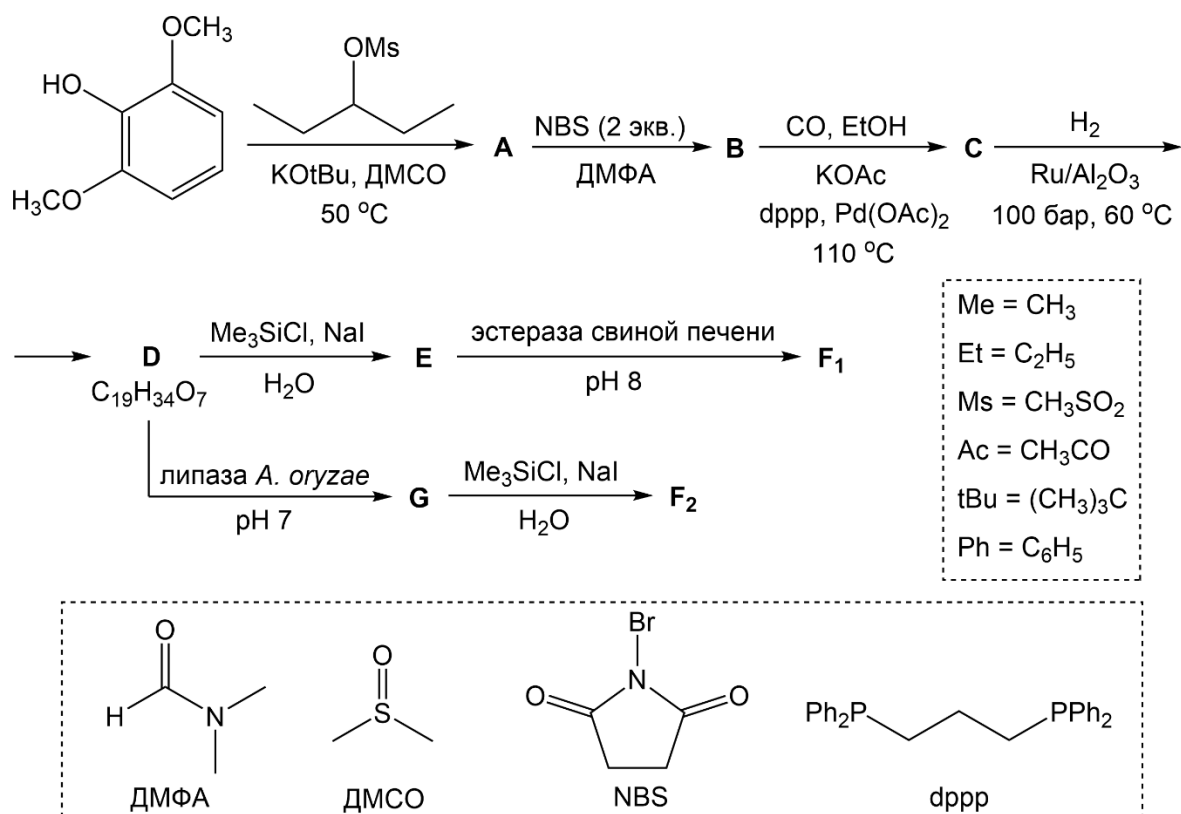
Вопросы:

1. Приведите название (–)-шикимовой кислоты по номенклатуре IUPAC с указанием абсолютной конфигурации всех асимметрических атомов углерода по (R,S)-номенклатуре. Сколько всего стереоизомеров имеет шикимовая кислота?

Структурная формула (–)-шикимовой кислоты

Тем не менее, дороговизна и невысокий выход (–)-шикимовой кислоты при её получении из растительного сырья обуславливают необходимость поиска принципиально иных методов синтеза осельтамивира. Так, в 2008 году группой швейцарских исследователей из компании Roche была предложена новая методика получения фосфата осельтамивира из коммерчески доступного 2,6-диметоксифенола. Промежуточными соединениями в этом синтезе выступают энантиомеры F₁ и F₂, представляющие собой моноэфиры дикарбоновых кислот и образующиеся в результате

реакций энантиоселективного гидролиза сложных эфиров, катализируемых ферментами — эстеразой свиной печени и липазой гриба *A. oryzae*.

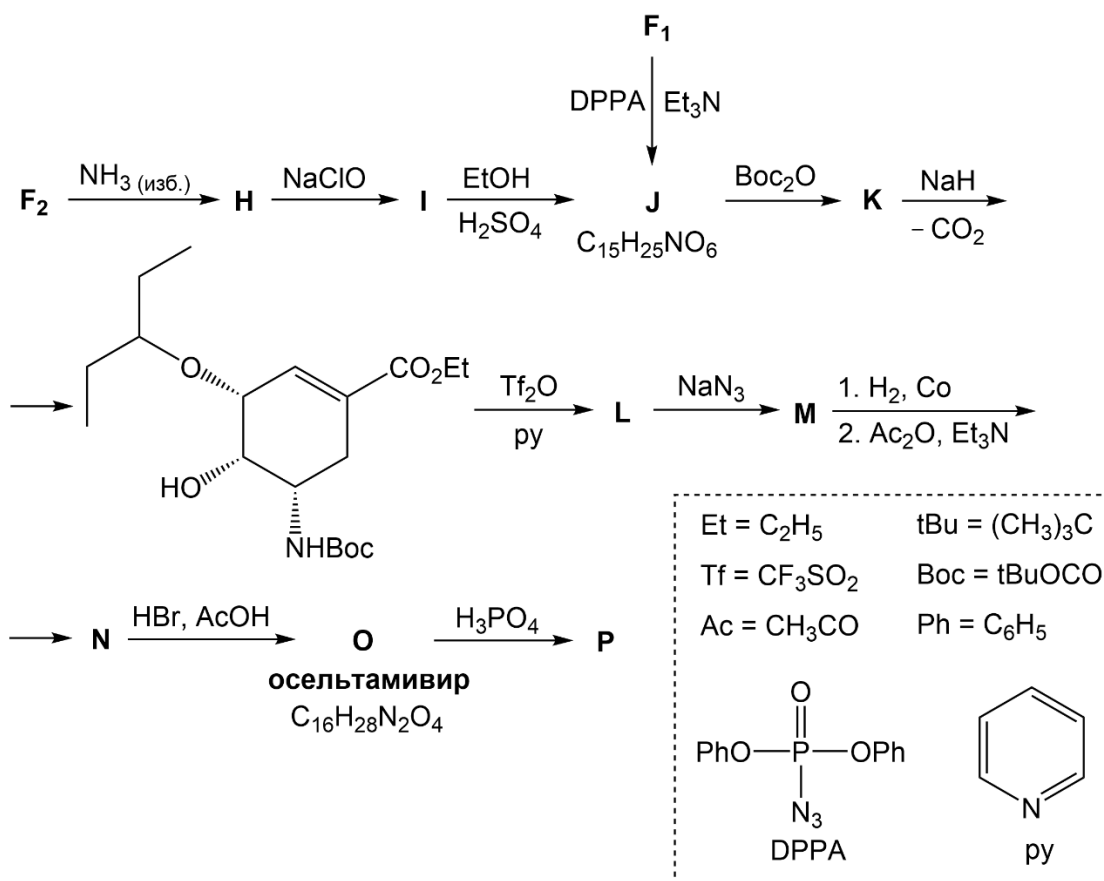


2. Приведите структурные формулы веществ **A – E**, **G**, **F₁** и **F₂** с указанием стереохимии, если в реакции **C → D** образуется мезо-форма, в соединении **F₁** ближайший к карбоксильной группе асимметрический атом углерода имеет *S*-конфигурацию, а в соединении **F₂** ближайший к карбоксильной группе углеродный атом обладает *R*-конфигурацией. Для вещества **C** ¹H ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 0.95 (т, 6H), 1.39 (т, 6H), 1.50–1.80 (м, 4H), 3.95 (с, 6H), 4.23 (квинтет, 1H), 4.37 (к, 4H), 7.99 (с, 1H) (с – синглет, т – триплет, к – квартет, м – мультиплет).

Реакции, катализируемые ферментами, протекают с высокой стереоселективностью. Так, энантиомерный избыток продукта, представляющий собой разность мольных долей двух энантиомеров, составляет 96,4% для реакции **E → F₁** и 99,8% для реакции **D → G**.

3. Рассчитайте выходы основных энантиомеров, образующихся в реакциях **E → F₁** и **D → G**, учитывая, что общий выход энантиомерной пары в данных реакциях составляет 98,0% и 99,4%, соответственно.

Из обоих энантиомеров **F₁** и **F₂** посредством приведённых ниже реакций получают фосфат осельтамивира.



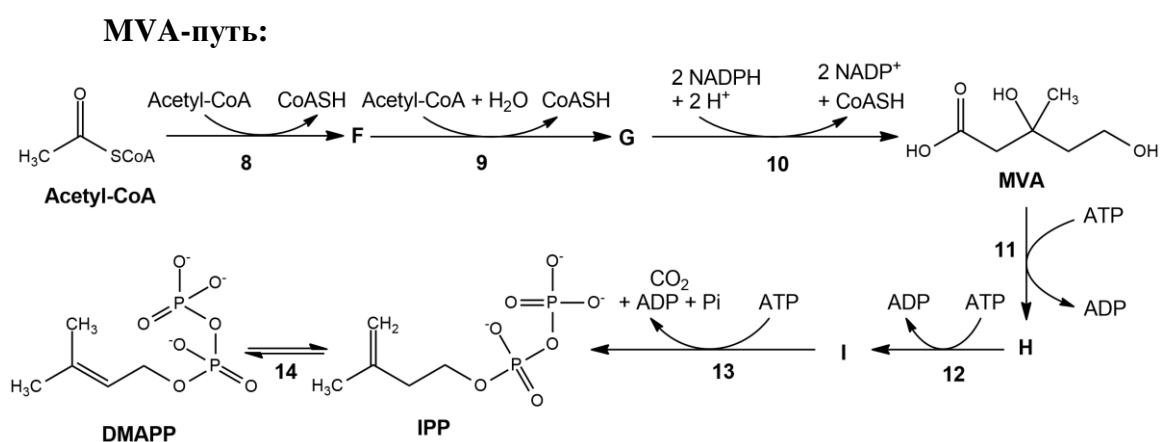
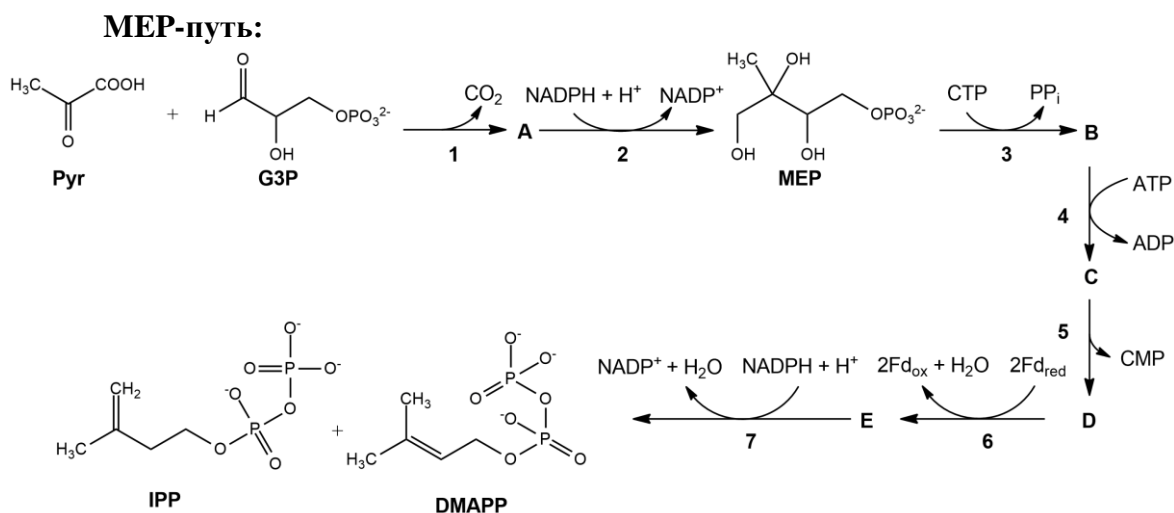
4. Приведите структурные формулы веществ **H – P** с указанием стереохимии, если известно, что в реакции **L → M** образуется только один диастереомер, а гидрирование на кобальтовом катализаторе не затрагивает двойную C=C связь.

Задание 3

БИОСИНТЕЗ ИЗОПРЕНОИДОВ

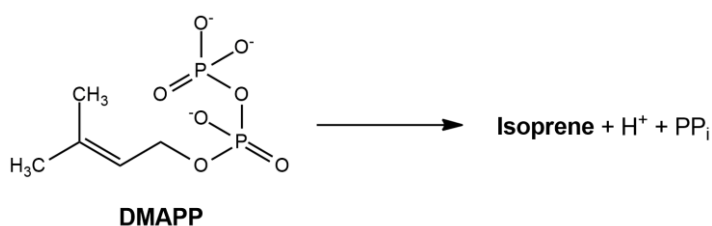
Изопреноиды являются группой природных соединений, обладающими гормональными, сигнальными и другими важными функциями. Структурным элементом изопреноидов является изопрен (2-метилбутадиен-1,3), который соединяется по принципу “голова-хвост” к каждому последующему структурному элементу. Биосинтез изопреноидов может осуществляться через два независимых метаболических пути: метилэритритол-фосфатный (MEP-путь) и мевалонатный (MVA-путь). Ниже приведены схемы MEP и MVA метаболических путей.





Названия ферментов, катализирующих соответствующие стадии: 1, 5, 6, 9 – синтаза; 2 – редуктоизомераза; 3 – трансфераза; 4, 11, 12 – киназа; 7, 10 – редуктаза; 8 – тиолаза; 13 – декарбоксилаза; 14 – изомераза.

Изопрен может быть синтезирован из DMAPP при участии фермента изопрен синтазы:



Вопросы:

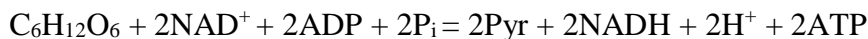
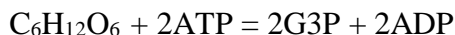
1. Приведите структурную формулу изопрена и укажите положение “головы” и “хвоста”.
2. Приведите структурные формулы соединений **A-I** (стереохимией можно пренебречь). Дополнительно известно, что **D** содержит в своей структуре восьмичленный цикл из трех атомов углерода, трех атомов кислорода и двух атомов фосфора.
3. Энергетический выход – это количество энергии, которое выделяется или расходуется в ходе метаболического процесса. Вычислите энергетический выход в

эквивалентах АТФ при синтезе 1 молекулы изопрена из глюкозы (C₆H₁₂O₆) через МЕР и MVA-пути. При вычислениях учтите следующие допущения.

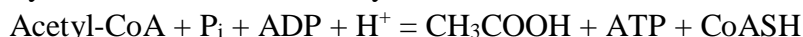
МЕР-путь:

1) IPP и DMAPP образуются через МЕР-путь в соотношении 1:1.

2) Реакции получения G3P, P_{yr}:

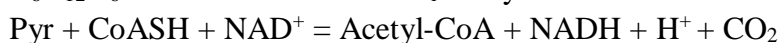
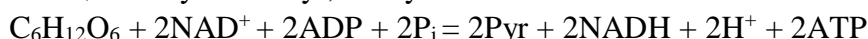


3) Реакции регенерации Fd_{red}:



MVA-путь:

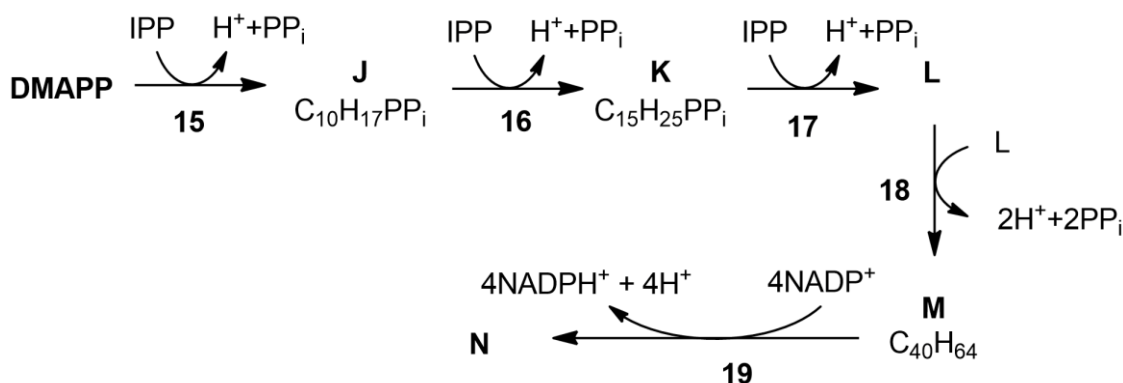
Реакции получения P_{yr}, Acetyl-CoA:



Энергетическая ценность в эквивалентах АТФ кофакторов или субстратов

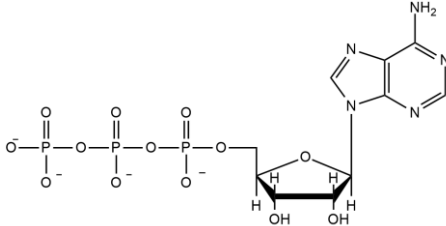
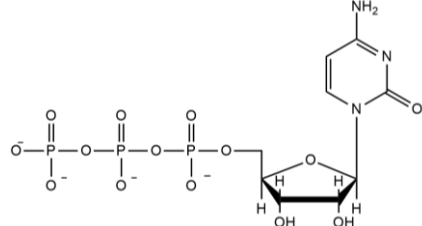
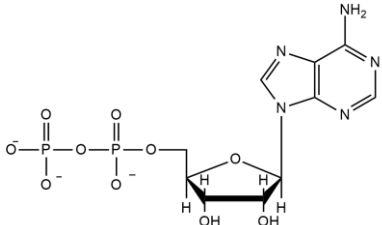
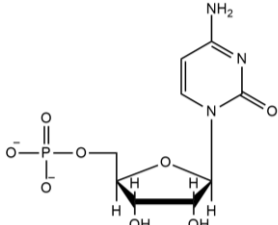
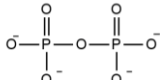

Соединение	Энергетическая ценность
1 NADH	2.5 АТФ
1 NADPH	2.5 АТФ
1 СТР	1 АТФ

4. Одним из представителей изопреноидов является ликопин (соединение N), содержащийся в плодах томатов и обуславливающий их красный цвет. Ниже приведена схема биосинтеза ликопина из DMAPP и IPP. Приведите структурные формулы соединений J-N (геометрической изомерией можно пренебречь). Дополнительно известно, что N симметрична и двадцать два атома углерода вовлечены в непрерывную цепь сопряженных двойных связей.

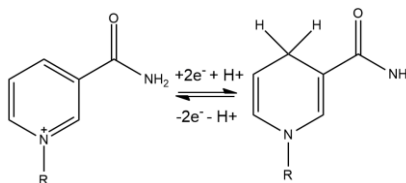


Названия ферментов, катализирующих соответствующие стадии: 15, 16, 17, 18 - синтаза, 19 – дегидрогеназа или десатураза.

Пояснительная информация:

Pyg – пировиноградная кислота	MVA – мевалоновая кислота
G3P – глицеральдегид 3-фосфат	Fd_{ox}/Fd_{red} – окисленная и восстановленная формы ферредоксина, содержит Fe ³⁺ /Fe ²⁺ окислительно-восстановительную пару
MEP - 2-С-метилэритритол 4-фосфат	CoASH – кофермент А
IPP – изопентенил пирофосфат	Acetyl-CoA – Ацетилкофермент А
DMAPP – диметилаллил пирофосфат	
АТФ – аденозин трифосфат	СТР – цитидин трифосфат
	
АДР – аденозин дифосфат	СМР – цитидин монофосфат
	
PP_i - пирофосфат	P_i – фосфат
	

NAD(P)⁺/NAD(P)H – окисленная и восстановленная формы никотинамид аденин динуклеотида (фосфата). Ниже приведены структуры окисленной и восстановленной форм никотинамида.



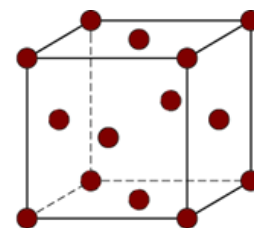
Задание 4

Металлы **X**, **Y** и **Z** являются распространёнными компонентами гетерогенных биметаллических катализаторов. Пара металлов **X** и **Y** входит в состав автомобильных катализаторов восстановления оксида азота(II) в молекулярный азот с помощью угарного газа (*реакция 1*), металлы **X** и **Z** выступают компонентами катализаторов дожигания непрореагировавшего метана в автомобилях с газовыми двигателями (*реакция 2*), а пара металлов **Y** и **Z** используется в катализаторах электрохимических процессов, протекающих на электродах щелочного водородно-кислородного топливного элемента (*реакции 3 и 4*).

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций 1–4.

Элементарная ячейка металла **X** имеет кубическую гранецентрированную структуру (рисунок 1): атомы находятся во всех вершинах куба и в серединах всех граней. Параметр элементарной ячейки составляет $3,890 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).



Элементарная ячейка
металла **X**

2. Определите металл **X**, если известно, что его плотность равна $12,01 \text{ г/см}^3$.

Металлы **X** и **Y**, а также **X** и **Z** образуют твёрдые растворы замещения — структуры, в которых часть атомов **X** случайным образом замещена атомами **Y** и **Z**, соответственно, с сохранением кубической гранецентрированной структуры. Так, твёрдый раствор замещения **A** состоит из $15,26 \text{ масс. \% X}$ и $84,74 \text{ масс. \% Y}$, а твёрдый раствор замещения **B** — из $22,70 \text{ масс. \% X}$ и $77,30 \text{ масс. \% Z}$. Параметры элементарной ячейки, а также плотности структур **A** и **B** приведены в таблице ниже.

Структур а	Массовая доля X , %	Массовая доля Y , %	Массовая доля Z , %	Параметр элементарн ой ячейки, \AA	Плотность, г/см^3
A	15,26%	84,74%	–	4,116	16,61
B	22,70%	–	77,30%	3,912	18,20

3. Рассчитайте средние молярные массы **A** и **B**. Определите металлы **Y** и **Z**.

Поскольку гетерогенные каталитические процессы протекают на границе раздела реакция среда – катализатор, для каталитических приложений необходимо использовать наночастицы на основе твёрдых растворов **A** и **B**, обладающие высокой удельной поверхностью.

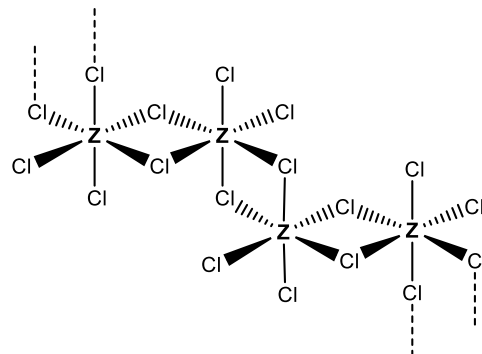
4. Рассчитайте суммарную площадь поверхности 1 г твёрдого раствора **A**, состоящего из наночастиц сферической формы радиусом 5 нм , пользуясь всеми необходимыми данными из вышеприведённой таблицы.

Примечание. Объём шара рассчитывается по формуле $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; площадь поверхности сферы равна $S = 4\pi r^2$, где r — радиус шара.

При взаимодействии металла **X** с концентрированной азотной кислотой (*реакция 5*) образуется раствор соли **X₁**, при охлаждении которого происходит кристаллизация коричневого вещества **X₂**, содержащего 39,94% металла **X** по массе. Обработка соединения **X₂** раствором хлорида калия, подкисленным соляной кислотой (*реакция 6*), с последующим выпариванием раствора даёт желтовато-коричневые кристаллы соединения **X₃** (32,60% металла **X** по массе). Обработка этих кристаллов газообразным хлором при комнатной температуре (*реакция 7*) приводит к образованию вещества **X₄** ярко-красного цвета, которое превращается обратно в **X₃** при нагревании выше 150 °С.

5. Определите вещества **X₁–X₄**, подтвердив ответ необходимыми расчётами. Изобразите структурную формулу **X₂**, если известно, что это соединение состоит из неполярных молекул. Напишите уравнения *реакций 5–7*.

Металлы **Y** и **Z** не растворяются в концентрированной азотной кислоте, однако взаимодействуют с царской водкой (*реакции 8 и 9*) с образованием веществ **Y₁** и **Z₁**, соответственно. Нагревание **Y₁** при температуре 120 °С (*реакция 10*) приводит к его разложению с образованием красно-бурых паров вещества **Y₂**, молекулы которого имеют димерное строение и состоят из пар плоских квадратов, соединённых общей стороной. Это же вещество **Y₂** можно получить напрямую из металла **Y** реакцией с хлором при 240 °С (*реакция 11*). В свою очередь, вещество **Z₁** разлагается при нагревании до 300 °С (*реакция 12*), давая красно-коричневое соединение **Z₂**, структура которого состоит из цепей октаэдров, связанных общими рёбрами (рисунок 2). Это соединение **Z₂** также образуется путём прямого взаимодействия металла **Z** с хлором при 300 °С (*реакция 13*).



Структура **Z₂**

6. Определите вещества **Y₁**, **Y₂**, **Z₁** и **Z₂**. Напишите уравнения *реакций 8–13*.

Задание 5

Тяжелые элементы являются токсичными для человека, имеют свойство накапливаться в организме, вызывать хроническую интоксикацию и, как следствие, вызывать нарушения различных функций организма.

Ранее их применение было распространенным способом смертельного отравления людей. Только в XIX веке с развитием химического анализа и медицины были разработаны методы обнаружения и лечения отравлений.

Некоторые тяжелые элементы такие, как мышьяк, свинец, кадмий, никель, олово, сурьма и некоторые другие при больших концентрациях легко идентифицируются методами качественного анализа. Для их обнаружения можно использовать следующие растворы реактивов: 5% Na_2S , 15% HCl , а также водяную баню.

Вопросы:

1. Предложите методику качественной идентификации водных растворов: AsO_4^{3-} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} с использованием реактивов из приведенного выше перечня. Укажите явления, которые сопровождают протекание реакции (газ, осадок, их цвета и пр.).
2. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе предложенной идентификации.

Оксид углерода CO также относится к чрезвычайно токсичным веществам. Его опасность заключается в том, что этот газ не имеет запаха. По некоторым данным он занимает третье место среди причин смертельных отравлений в мире.

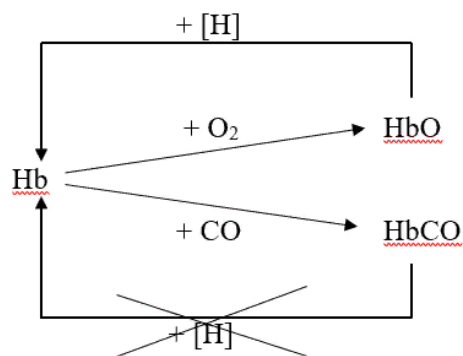
CO в крови фиксируется за счет взаимодействия с гемоглобином с образованием достаточно прочного комплекса карбоксигемоглобина (HbCO). Критическим является переход 70% гемоглобина в крови в форму HbCO .

Качественную и количественную идентификацию CO в крови можно провести без предварительного его выделения. Один из способов определения карбоксигемоглобина – спектроскопический, сущность которого заключается в различии между спектрами оксигемоглобина (HbO) и HbCO .

В ходе данного количественного определения сравнивают спектры двух растворов крови: раствора крови, содержащего смесь HbCO и Hb (**раствор А**), и раствора крови, содержащего только HbCO (**раствор Б**). Спектр Hb имеет одну широкую полосу поглощения при 543-596 нм. Спектр HbCO имеет две полосы поглощения в областях 523-536 и 564-579 нм.

Раствор А готовят путем обработки предварительно подготовленного раствора образца анализируемой крови избытком восстановителя (например, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), который восстанавливает HbO до дезоксигемоглобина (Hb). HbCO с восстановителем не взаимодействует и остается в исходном количестве. **Раствор Б** готовят путем пропускания через предварительно подготовленный раствор образца анализируемой крови газообразного CO . В ходе этого Hb и HbO полностью переходят в HbCO .

Упрощенная схема взаимопревращения этих форм представлена ниже:



3. Напишите уравнение реакции восстановления произвольного *органического* соединения сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
4. Напишите уравнение реакции, которую можно осуществить в лабораторных условиях для получения чистого CO.
5. Приведите математическое выражение основного закона светопоглощения. Чье имя он носит?
6. Иногда в ходе надлежащего выполнения спектрофотометрического определения прибором регистрируется слишком низкая оптическая плотность исследуемого раствора? Приведите два варианта действий, которые можно предпринять для повышения оптической плотности раствора.

Для количественного определения содержания HbCO из образца крови приготовили **растворы А-Б** так, как в вышенаписанной методике, и получили их спектры, приведенные на рисунке.

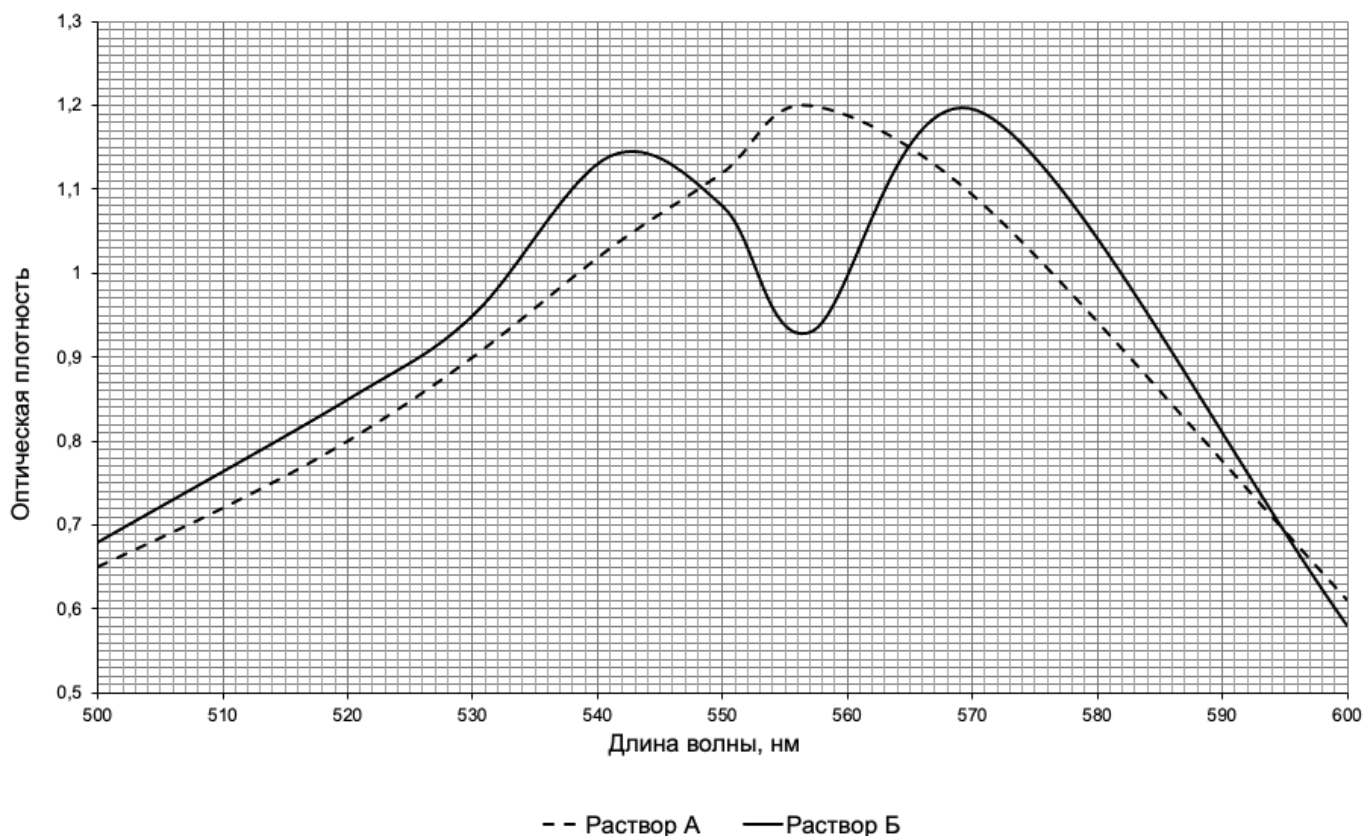


Рисунок – VIS-спектры исследуемых растворов

Для расчета доли НbCO от общего гемоглобина по спектрам поступают следующим образом. При наложении двух спектральных кривых на одном графике отмечается появление трех изобестических точек (точек пересечения спектральных линий), значение оптической плотности в первой из которых (при наименьшей длине волны) принимается равным D_1 .

Значение оптической плотности D_2 принимается равным в точке на спектральной кривой раствора Б при длине волны, когда расстояние между обеими кривыми наибольшее относительно оси длин волн вблизи первого максимума поглощения на кривой раствора Б.

Значение оптической плотности D_3 принимается равным в точке на кривой **раствора А** при той же длине волны, что и значение оптической плотности D_2 .

Долю НbCO от общего гемоглобина P (в %) рассчитывают по формуле:

$$P = 100 - \frac{(D_2 - D_3) \cdot 100}{D_1 \cdot K},$$

где: K – коэффициент, равный 0,372.

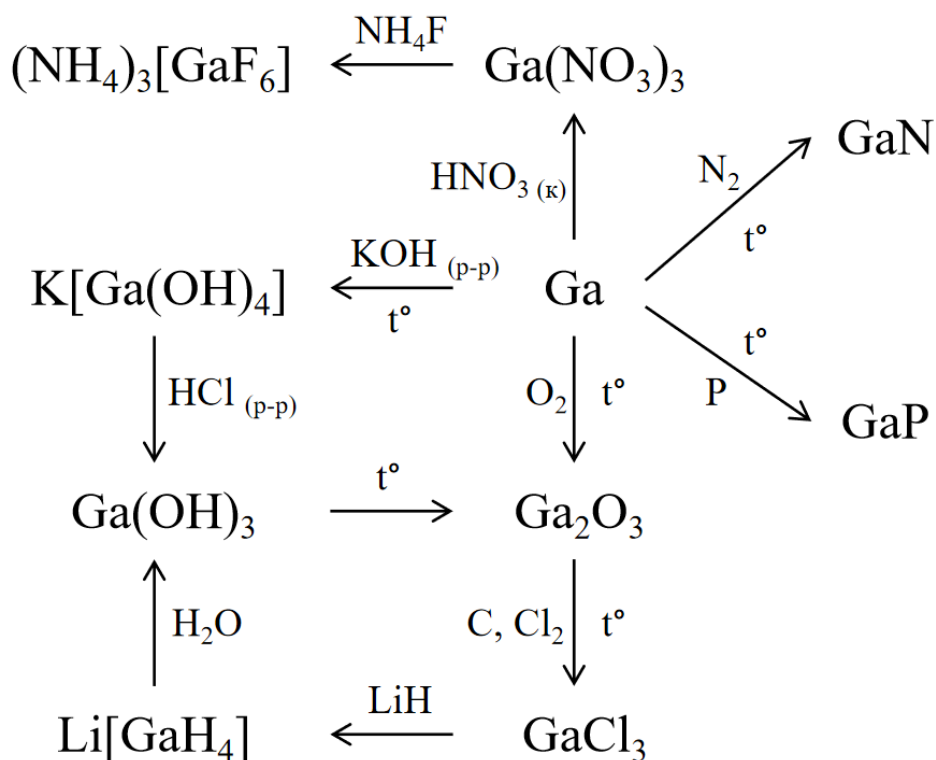
7. Используя спектры на рисунке и уравнение, рассчитайте долю НbCO в анализируемой крови.

МЛАДШАЯ ЛИГА

РЕШЕНИЯ

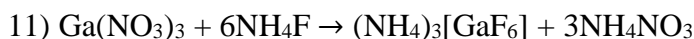
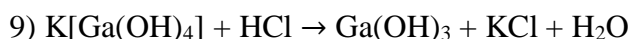
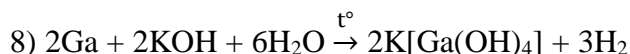
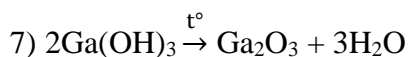
Задание 1

1. Вещества **A** и **B** можно представить в виде X_3N_n и X_3P_n ввиду валентности азота и фосфора. Массовые доли X равны $\omega_X = \frac{3M(X)}{3M(X) + 14,01n} = 0,8327$ и $\omega_X = \frac{3M(X)}{3M(X) + 30,97n} = 0,6924$, соответственно. Каждое из этих уравнений приводит к соотношению $M(X) = 23,24n$. При $n = 1$ молярная масса X близка к натрию, но по условию задачи X имеет низкую температуру плавления, что характерно лишь для некоторых металлов. При $n = 3$ $M(X) = 23,24 \cdot 3 = 69,72$ г/моль, что соответствует галлию, который плавится в руке. Ниже приведена расшифрованная схема веществ.

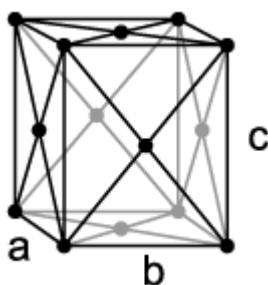


Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Ga} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{GaN}$
- 2) $\text{Ga} + \text{P} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{GaP}$
- 3) $4\text{Ga} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Ga}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{GaCl}_3 + 3\text{CO}$
- 5) $\text{GaCl}_3 + 4\text{LiH} \rightarrow \text{Li}[\text{GaH}_4] + 3\text{LiCl}$
- 6) $\text{Li}[\text{GaH}_4] + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{LiOH} + 4\text{H}_2$



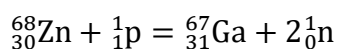
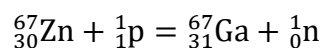
2. В каждой ячейке содержится $(8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2) \cdot 2 = 8$ атомов галлия (вершина принадлежит восьми ячейкам, а грань – двум). Найдём объём элементарной ячейки $V_{\text{яч}} = abc = 4,519 \cdot 10^{-10} \cdot 7,658 \cdot 10^{-10} \cdot 4,526 \cdot 10^{-10} = 1,566 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$. Затем определим число элементарных ячеек в 1 см^3 (10^{-6} м^3). $N_{\text{яч}} = \frac{10^{-6}}{1,566 \cdot 10^{-28}} = 6,389 \cdot 10^{21}$. Масса атома галлия $m = \frac{M}{N_A} = \frac{69,72}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,158 \cdot 10^{-22} \text{ г}$. Далее определим плотность галлия $\rho_{\text{Ga}} = 1,158 \cdot 10^{-22} \cdot 6,389 \cdot 10^{21} \cdot 8 = 5,92 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Полученная плотность очень близка к реальному значению плотности галлия ($5,91 \text{ г/см}^3$).



3. Найдём площадь тыльной стороны кисти $S = 1,9 \cdot 0,01 = 0,019 \text{ м}^2$. Площадь, занимаемая «татуировкой» равна $S_{\text{спл}} = 0,019 \cdot 1/3 = 0,006333 \text{ м}^2$. Найдём объём сплава $V = 0,006333 \cdot 20 \cdot 10^{-6} = 1,2667 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$. Отношение масс Ga и In: $\frac{m_{\text{Ga}}}{m_{\text{In}}} = \frac{\rho_{\text{Ga}} \cdot V_{\text{Ga}}}{\rho_{\text{In}} \cdot V_{\text{In}}} = \frac{5,92 \cdot 1,03 \cdot V_{\text{Ga}}}{7,02 \cdot V_{\text{In}}} = 0,8686 \frac{V_{\text{Ga}}}{V_{\text{In}}} = 4$. $\frac{V_{\text{Ga}}}{V_{\text{In}}} = 4,6051$. Отсюда $V_{\text{Ga}} = 1,04 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$, $V_{\text{In}} = 2,26 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$. Далее находим массу сплава $m = 1,04 \cdot 10^{-7} \cdot 6,098 \cdot 10^6 + 2,26 \cdot 10^{-8} \cdot 7,02 \cdot 10^6 = 0,79 \text{ г}$.

4. Решить проблему пропускания влаги, света и тепла можно путём создания пористой прозрачной полимерной основы.

5. Округлим относительную атомную массу Ga до целого числа и вычтем из неё 3. Получаем $a = 67$. Запишем ядерные реакции:



Критерии оценивания:

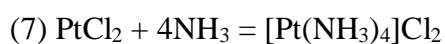
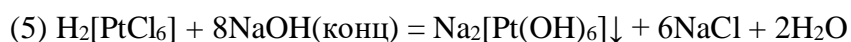
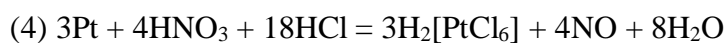
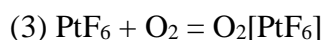
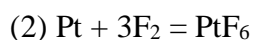
№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1.	Верное определение X – 1 балл. За каждое верно определённое вещество А-І по 0,5 балла. За каждую из реакций 1-11 по 0,5 балла.	11
2.	Определение количества атомов Ga в элементарной ячейке – 1 балл. Верная оценка числа элементарных ячеек – 1 балла (в пересчёте на любой объём), Верно найдена плотность Ga – 1 балла.	3
3.	Определение объёма сплава – 1 балла. Определение массы сплава – 2 балла.	3
4.	Верный ответ на вопрос – 1 балл. Допускаются и иные, не противоречащие законам физики и химии, варианты ответов.	1
5.	За каждую корректно записанную ядерную реакцию по 1 баллу.	2
	ИТОГО:	20 баллов

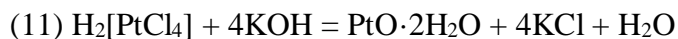
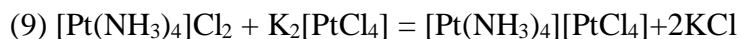
Задание 2

1. Из приведенных данных можно предположить, что искомый металл – это платина (что также подтверждается расчётом через массовые доли соединения X9), соответственно, неизвестные вещества:

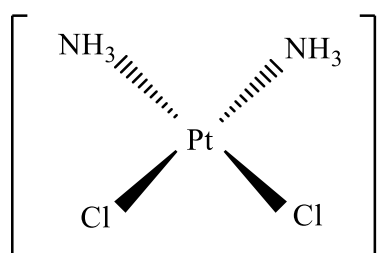
X - Pt, X1 - Cs₂Pt, X2 – PtF₆, X3 – O₂[PtF₆], X4 – H₂[PtCl₆], X5 – Na₂[Pt(OH)₆], X6 – PtCl₂, X7 – [Pt(NH₃)₄]Cl₂, X8 – K₂[PtCl₄], X9 – [Pt(NH₃)₄][PtCl₄], X10 – H₂[PtCl₄], X11 – PtO·2H₂O, X12 – PtCl₃.

Уравнения реакций:

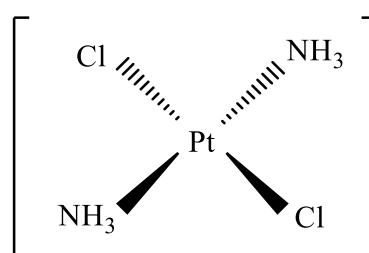




3. Также известно, что соединение X9 имеет тот же брутто-состав, что и неизвестные соль Пейроне и соль Рейзе, которые также являются цис- и транс-изомерами. Из сведений о массовом содержании элементов: Pt – 65% ; N – 9.33% ; Cl – 23.67% ; H – 2%, определяем состав: $\text{PtN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ и предполагаем, что это соединение $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, тогда цис- и транс- изомеры:

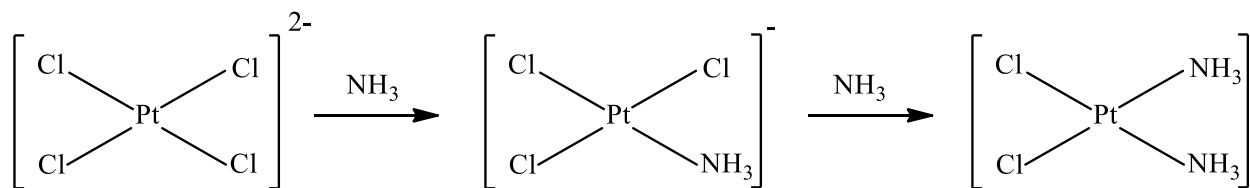
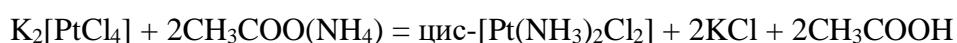


цис-изомер

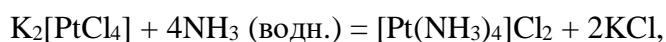


транс-изомер

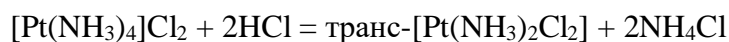
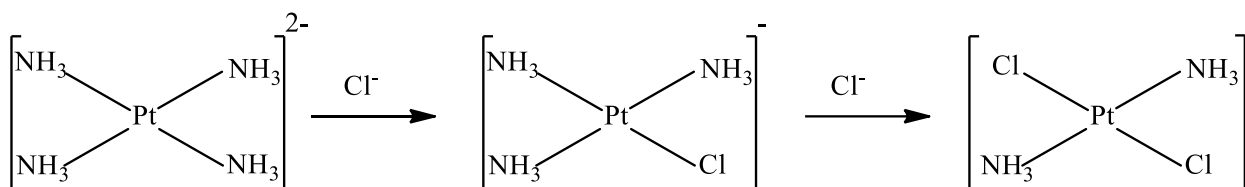
Соединение X8 - $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. При взаимодействии этого соединения с солями аммония, например, ацетатом аммония, происходит образование цис-изомера. Первый NH_3 лиганд встраивается в любое из четырех положений, замещая Cl^- , но, поскольку Cl^- имеет больший транс-эффект, чем NH_3 , второй NH_3 замещается в транс-положение к Cl^- и, следовательно, цис-положение к первому NH_3 :



Соответственно, чтобы получить транс-изомер сначала необходимо изменить внутреннюю сферу координационного соединения, для этого можно предложить реакцию:



где внутренней сферой становятся NH_3 лиганды, и теперь после взаимодействия с Cl^- , будет проявляться больший транс-эффект Cl^- , и на следующем этапе второй лиганд Cl^- внедряется в транс-положение.



Критерии оценивания:

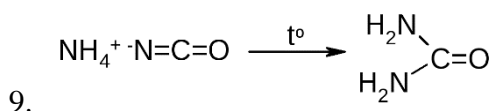
№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За каждое верное уравнение реакции по 1 баллу	12
2	За каждый верный предложенный и обоснованный синтез изомера по 3,5 балла, За каждую верно приведенную структуру изомеров – по 0,5 балла	8
ИТОГО:		20

Задание 3

1. **X** – N₂, **Y** – H₂, **A** – NH₃, **B** – CH₄, **C** – CO, **D** – CH₃OH, **E** – CO₂, **F** – Fe(CO)₅,
G – H₄N-N=C=O, **K** – (NH₂)₂CO.

2. Уравнения реакций:

1. N₂ + 3H₂ = 2NH₃
2. CH₄ + H₂O = CO + 3H₂
3. CH₄ + 1/2O₂ = CO + 2H₂
4. CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂
5. CO + 2H₂ = CH₃OH
6. CO + H₂O = CO₂ + H₂
7. Fe + 5CO = Fe(CO)₅
8. 2NH₃ + CO₂ = (NH₂)₂CO + H₂O



10. KOCN + (NH₄)₂SO₄ → H₄N-N=C=O

3. Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производить какое-либо внешнее воздействие, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Для смещения равновесия в сторону образования продуктов, процесс лучше проводить при высоких давлениях и низких температурах. Фактически процесс проводят при высоких температурах из-за низкой скорости реакции с применением катализаторов.

- Автотермический риформинг позволяет компенсировать эндотермичность реакций паровой и углекислотной конверсий (реакции 2 и 4) за счет выделения тепла при парциальном окислении метана (реакция 3).
- $Q = -\Delta H_r$

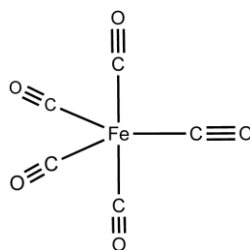
Энтальпия реакции получения E из C:

$$\Delta H_f^0(E) = \Delta H_r(3) - \Delta H_r(4) = -35,4 - (+247) = -282,2 \text{ кДж/моль}$$

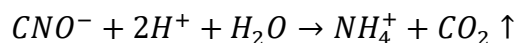
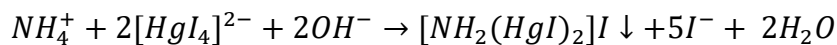
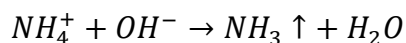
Энтальпия образования воды:

$$\Delta H_f^0(H_2O) = \Delta H_r(3) - \Delta H_r(2) = -35,4 - (+232,1) = -267,5 \text{ кДж/моль}$$

- Структура F:



- Карбамид
- Любая подходящая качественная реакция на цианат и аммоний. Например, щелочь на аммоний – нет выделения аммиака, тетраидомеркурат калия на аммоний (реактив Несслера) – нет красно-бурого осадка, разложение цианата под действием сильных кислот – не выделяется газ.



Критерии оценивания:

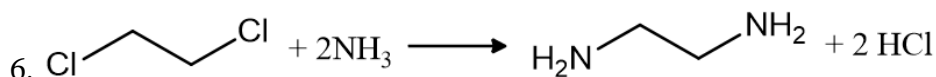
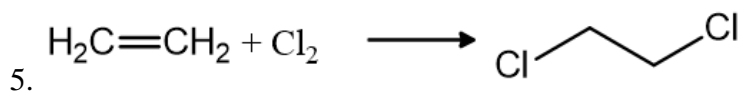
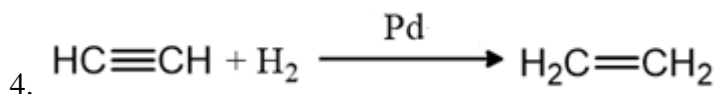
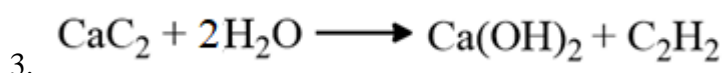
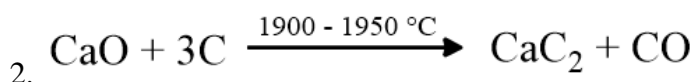
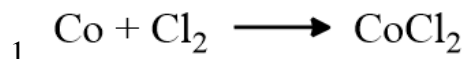
№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За правильное определение X, Y, A, B, C, D, E, F, G, K – по 0,5 б	5
2	За правильные уравнения реакций 1-10 – по 1 б	10
3	За правильные условия проведения процесса Габера-Боша согласно принципу Ле-Шателье. За правильные	1

	фактические условия проведения на производстве – по 0,5 б	
4	За правильное обоснование использования автотермического риформинга	0.5
5	Рассчитаны энтальпии реакции получения вещества Е из С и образования воды – по 0.75 б	1.5
6	Нарисована структура F	0.5
7	За правильное другое название вещества К	0.5
8	За качественную реакцию	1
	Итого:	20

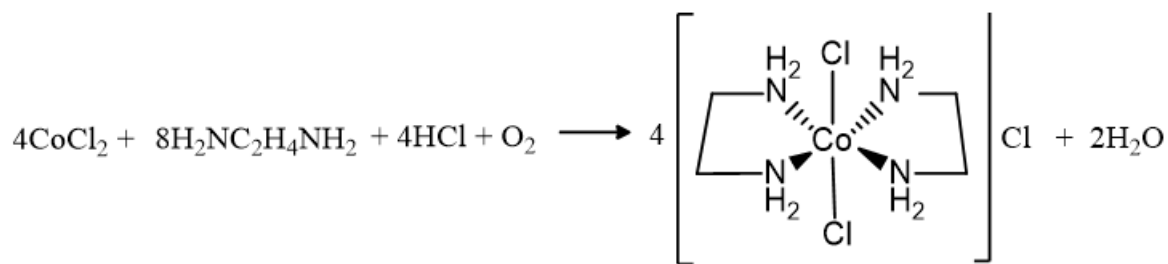
Задание 4

1)

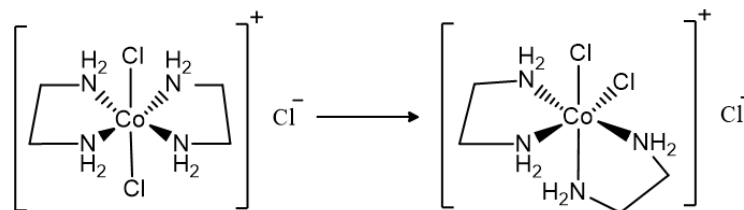
A	Co	F	C ₂ H ₄
B	CoCl ₂	G	C ₂ H ₄ Cl ₂ 1,2-дихлорэтан
C	C	H	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ (en – этилендиамин)
D	CaC ₂	X	[CoCl ₂ (en) ₂]Cl транс-дихлорбис(этилендиамин)кобальта (III) хлорид
E	C ₂ H ₂	Y	[CoCl ₂ (en) ₂]Cl цис-дихлорбис(этилендиамин)кобальта (III) хлорид



7.

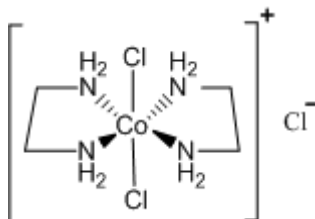


8.

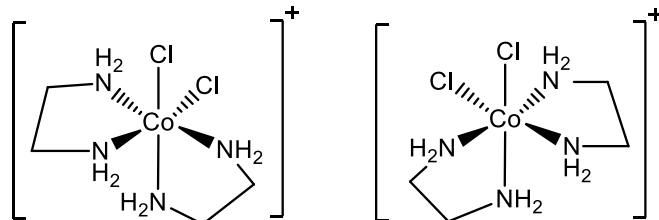


2)

Структурная формула X:

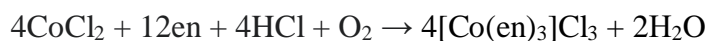


Соединение Y это рацемат, состоящий из двух оптических изомеров Y₁ и Y₂

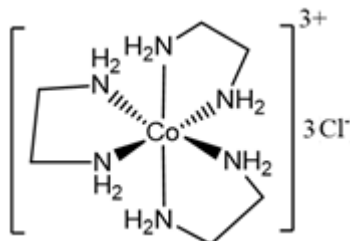


3)

При увеличении количества этилендиамина в реакции у нас получается:



Структурная формула соединения Z:



4)

Вернер разработал основы химии комплексных соединений (координационной химии). Любой подобный ответ засчитывается как верный.

Критерии оценивания:

№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За каждое верно определённое вещество A-H по 0,5 балла. За каждую из реакций 1-6 по 0,5 балла. За верные реакции 7 и 8 по 1 баллу	9
2	Верно изображенные структурные формулы X, Y₁ и Y₂ по 2 балла	6
3	Верно написанная реакция 1 балл. Верно изображенная структурная формула Z - 2 балла	3
4	Верно указанный раздел химии	2
	ИТОГО:	20 баллов

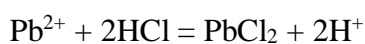
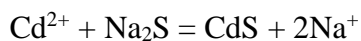
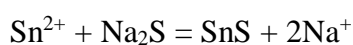
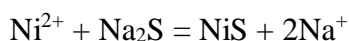
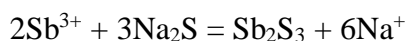
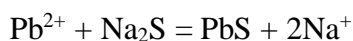
Задание 5

1. Принимается любая методика, позволяющая однозначно идентифицировать растворы.

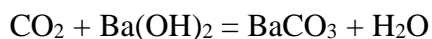
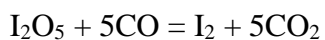
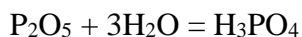
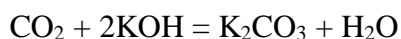
Схема взаимодействий с реактивами:

	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺
Na ₂ S	-	черный ↓	оранжевый ↓	черный ↓	бурый ↓	желтый ↓
HCl	-	белый ↓ Растворимость значительно увеличивается при нагревании	-	-	-	-

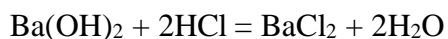
2. Уравнения реакций:



3. Уравнения реакций:



4. Уравнение реакций:



5. Точка эквивалентности может быть определена с помощью различных способов. Наиболее распространенные – титрование в присутствии кислотно-основного индикатора или кондуктометрическое титрование.

6. Расчет концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в анализируемом растворе:

$$\begin{aligned} C(\text{Ba}(\text{OH})_2) &= [C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})] / [2V(\text{Ba}(\text{OH})_2)] = (0,0050 \cdot 0,00008) / (2 \cdot 0,020) = \\ &= 0,00001 \text{ M} = 0,0100 \text{ mM} \end{aligned}$$

7. Разбавлением раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ можно пренебречь в виду выделения незначительного количества воды.

Количество прореагировавшего $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,0170 - 0,0100 = 0,007 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{CO}) = 0,035 \text{ ммоль}$$

$$C(\text{CO})_{\text{в воздухе}} = (0,035 \cdot 28 \cdot 1000) / (20) = 49 \text{ мг/м}^3$$

Критерии оценивания:

№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1.	За каждую верную идентификацию вещества (1-6) по 1 баллу	6
2.	За каждое верное уравнение реакции (1-6) по 1 баллу	6 (не более)
3.	За каждое верное уравнение реакции (1-5) по 1 баллу	5
4.	За верное уравнение реакции	1
5.	За приведение принципиально различающихся способов (2 способа) по 2 балла	4
6.	За верный расчет	4

7.	За верный расчет	4
	ИТОГО:	30 баллов

СТАРШАЯ ЛИГА

РЕШЕНИЯ

Задание 1

1. Давление газа в кавитационном пузырьке рассчитывается по формуле:

$$p = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 18.42 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{1.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}} = 245.6 \text{ Па}$$

Аналогично рассчитывается радиус пузыря, имеющего давление газов 100 атмосфер:

$$r = \frac{2\sigma}{p} = \frac{2 \cdot 18.42 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{100 \cdot 101325 \text{ Па}} = 3.6 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Минимально возможный радиус устойчивого пузыря:

$$r_{\min} = \frac{4}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi \rho_{\text{ж}} g} \right)^{1/4} = \frac{4}{3} \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 298.15 \text{ К}}{\pi \cdot 661 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9.8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}} \right)^{1/4} = 8.9 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Таким образом, мы видим, что кавитационный пузырёк с давлением 100 атмосфер является неустойчивым, поэтому он должен схлопнуться. На практике происходят колебания сжатия и разжатия кавитационного пузыря.

2. Рассчитаем количество молей $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ в одном кавитационном пузырьке:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{245.6 \text{ Па} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (1.5 \cdot 10^{-4} \text{ м})^3}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 10000 \text{ К}} = 4.176 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$$

Тогда в 1 литре н-гексана количество молей $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$, образующихся за 1 секунду составит:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{14}^*]}{dt} = 4.176 \cdot 10^{-14} \text{ моль} \cdot \frac{40420 \text{ пузырьков}}{\text{с} \cdot \text{см}^3} \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1.688 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

$$\text{Тогда } k_0 = 1.688 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

3. Энергией активации в данном случае будет являться разница энергий переходного состояния и реагента:

$$\begin{aligned} E_A &= (-236.439816 \text{ Eh} + 236.614308 \text{ Eh}) \cdot 4.359 \cdot 10^{-18} \frac{\text{Дж}}{\text{Eh}} \cdot 6.02 \cdot \frac{10^{23}}{\text{моль}} \\ &= 457887.6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

4. По уравнению Эйринга получены следующие значения констант скоростей:

$$k_{298.15\text{ K}} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 298.15 \text{ K}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \cdot \frac{8.68 \cdot 10^{18}}{1.16 \cdot 10^{15}} \cdot \exp\left(\frac{-457887.6 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 298.15 \text{ K}}\right)$$

$$= 2.78 \cdot 10^{-64}$$

$$k_{4700.15\text{ K}} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 4700.15 \text{ K}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \cdot \frac{3.29 \cdot 10^{50}}{1.56 \cdot 10^{48}} \cdot \exp\left(\frac{-457887.6 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 4700.15 \text{ K}}\right)$$

$$= 1.68 \cdot 10^{11}$$

$$k_{10000\text{ K}} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 10000 \text{ K}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \cdot \frac{6.23 \cdot 10^{65}}{3.90 \cdot 10^{64}} \cdot \exp\left(\frac{-457887.6 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 10000 \text{ K}}\right)$$

$$= 1.35 \cdot 10^{13}$$

Как мы видим, активационный барьер разрыва связи С-С достаточно высок, поэтому при низких температурах реакция совсем не протекает, однако кавитационные пузыри (в том числе и создаваемый раком-шелкуном) имеют очень высокую температуру, поэтому реакция распада протекает практически мгновенно.

5. Мы видим, что k_0 сильно меньше k_1 , поэтому можно заключить, что $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ реагирует практически мгновенно. А это значит, что скорость образования $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ приблизительно равна скорости его расходования, поэтому мы можем воспользоваться принципом квазистационарных концентраций.

6. Практически во всех реакциях мы имеем дело с нестабильными частицами. Поэтому, воспользовавшись принципом квазистационарных концентраций, можно записать следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_{14}^*]}{dt} = k_0 - k_1[\text{C}_6\text{H}_{14}^*] = 0 \\ \frac{d[\text{C}_3\text{H}_7]}{dt} = 2k_1[\text{C}_6\text{H}_{14}^*] - k_2[\text{C}_3\text{H}_7] - k_3[\text{C}_3\text{H}_7][\text{H}] = 0 \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{C}_3\text{H}_7] - k_3[\text{C}_3\text{H}_7][\text{H}] = 0 \\ \frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k_2[\text{C}_3\text{H}_7] \\ \frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]}{dt} = k_3[\text{C}_3\text{H}_7][\text{H}] \end{array} \right.$$

Решая систему уравнений, мы придём к тому, что:

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k_0$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]}{dt} = k_0$$

Логично, что лимитирующей реакцией будет реакция (1), так как в конечных выражениях присутствует лишь k_0 и именно её значения определяют скорость всей реакции. Также k_0 имеет наименьшее численное значение.

Мы убедились, что скорость образования пропилена можно описать реакцией нулевого порядка, поэтому $[C_3H_6] = [C_3H_6]_0 + k_0 t$ и так как в начале у нас не было пропилена, то:

$$t = \frac{1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 1\text{л}}{k_0} = \frac{1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 1\text{л}}{1.688 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}} = 592417 \text{ секунд}$$

7. По формуле видим, что значение экспоненты в знаменателе будет стремиться к нулю при $t \rightarrow \infty$, поэтому можно пренебречь слагаемым с экспонентой:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \frac{4000 \frac{\text{пузырей}}{\text{СМ}^3 \cdot \text{С}}}{0.09896} = 40420 \frac{\text{пузырей}}{\text{СМ}^3 \cdot \text{С}}$$

Наша постоянная скорость образования кавитационных пузырей равна 40420 пузырей в секунду в одном кубическом сантиметре. Тогда время, необходимое для достижения 99% от этой скорости составит:

$$t = \frac{-7 \text{ С}}{22500} \cdot \ln \left(\frac{\frac{-4000 \frac{\text{пузырей}}{\text{СМ}^3 \cdot \text{С}}}{0.99 \cdot 40420 \frac{\text{пузырей}}{\text{СМ}^3 \cdot \text{С}} + 0.09896}}{-2.901} \right) = 0.0025 \text{ С}$$

8. Видно, что скорость образования пузырьков выходит на плато достаточно быстро, поэтому можно считать справедливым наше приближение о том, что k_0 является константой на протяжении всего эксперимента. Исходя из решения пункта 6 мы пришли к тому, что скорость распада н-гексана, образование пропилена и пропана постоянна, поэтому у нас реакция суммарно имеет нулевой порядок. Физически это можно объяснить тем, что химические реакции в кавитационном пузыре происходят достаточно быстро, а лимитирующей стадией как раз является скорость образования кавитационных пузырьков, которая зависит лишь от частоты ультразвукового излучения и его мощности, а они в нашем эксперименте имеют постоянные значения.

Критерии оценивания:

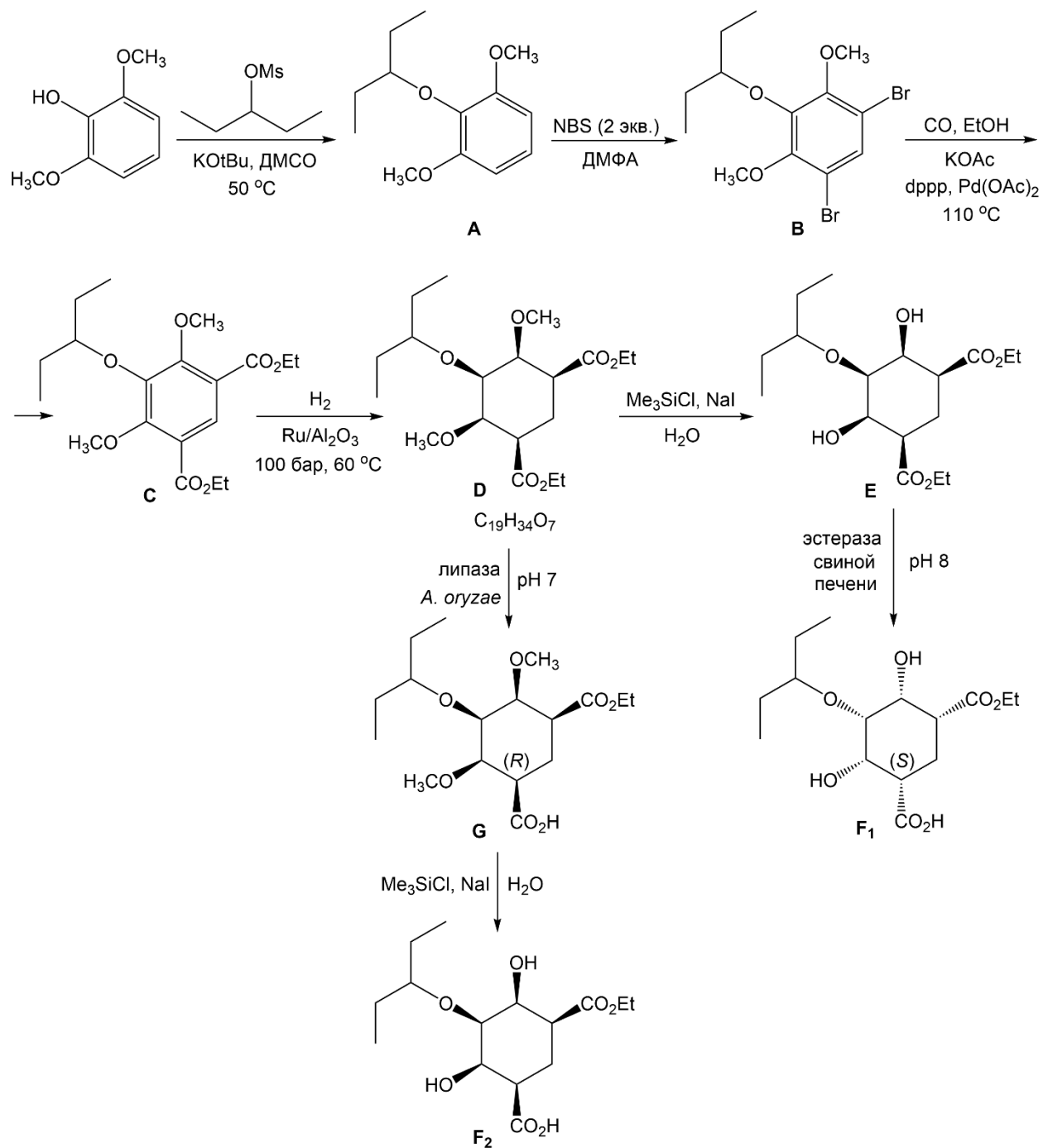
№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верно рассчитанное давление в кавитационном пузыре – 0.5б. Верно рассчитан радиус пузыря – 0.5б. Верный ответ на вопрос об устойчивости пузыря – 1б.	2

2	Верно рассчитана константа скорости k_0 – 3б.	3
3	Верно определена энергия активации – 1.5б.	1.5
4	Верно рассчитана константа скорости k_1 – 2б. Верный ответ на вопрос о возможности протекания реакции – 0.5б. Верный ответ на вопрос о возможности протекания реакции в кавитационном пузыре, созданном раком-шелкуном – 0.5б.	3
5	Верный ответ на вопрос о возможности применимости принципа квазистационарных концентраций – 2б.	2
6	Получено верное выражение для скоростей образования пропана и пропилена – 2.5б. Верный ответ на вопрос о лимитирующей стадии – 0.5б. Верный расчёт времени – 1б.	4
7	Получено значение постоянной скорости образования кавитационных пузырьков – 1.5б. Верный расчёт времени – 1б.	2.5
8	Приведено разумное объяснение нулевого порядка реакции – 2б.	2
	ИТОГО:	20

Задание 2

1. (3*R*,4*S*,5*R*)-3,4,5-Тригидроксициклогекс-1-ен-1-карбоновая кислота. Поскольку в молекуле шикимовой кислоты три асимметрических центра, она имеет $2^3 = 8$ стереоизомеров.

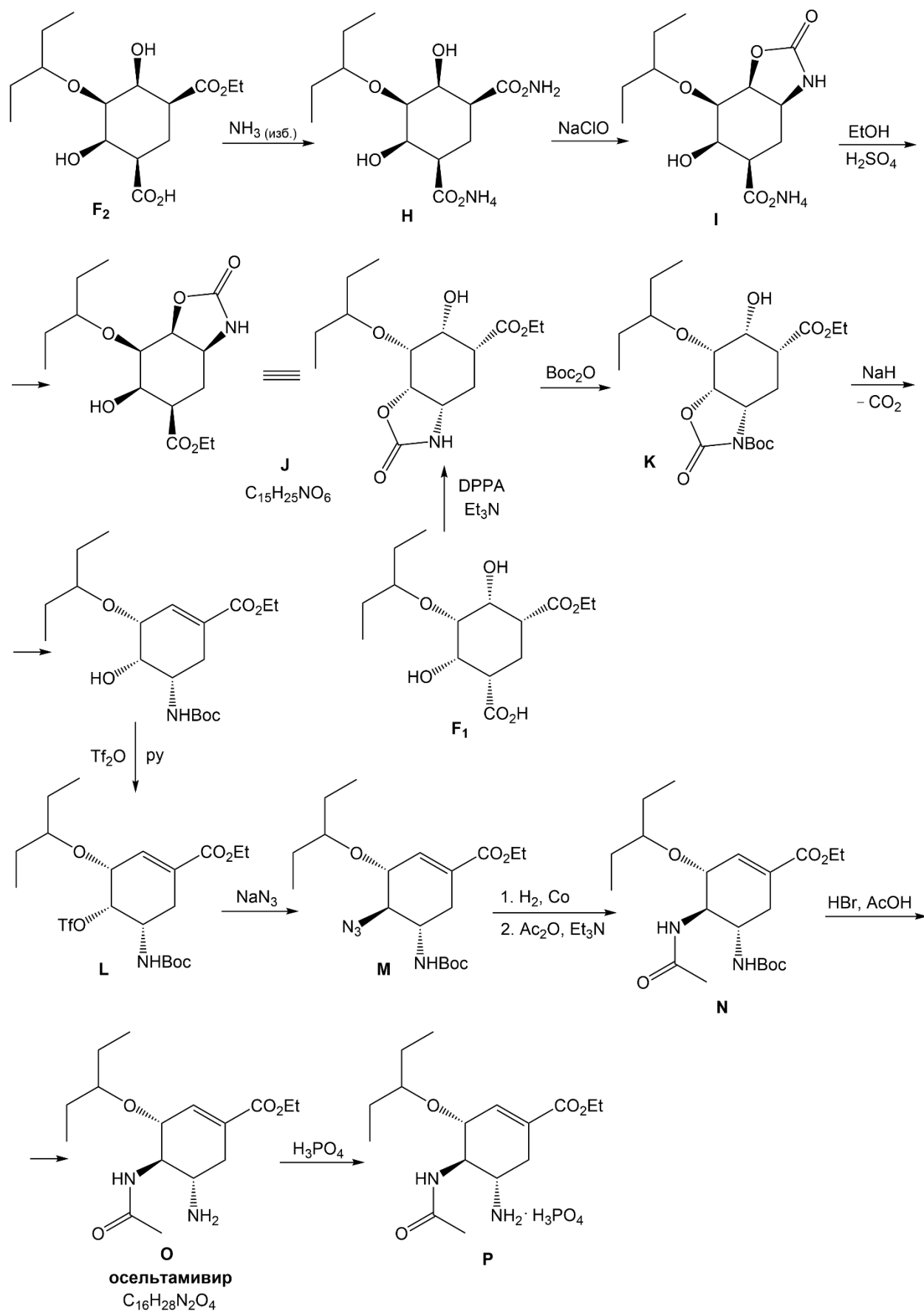
2.



3. Выход **F**₁ в реакции **E** → **F**₁: $0,964 \times 0,980 = 0,945$, или 94,5%.

Выход **G** в реакции **D** → **G**: $0,998 \times 0,994 = 0,992$, или 99,2%.

4.



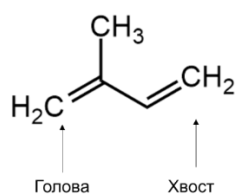
Источник: *J. Org. Chem.* 2008, 73, 13, 4895–4902. <https://doi.org/10.1021/jo800264d>

Критерии оценивания:

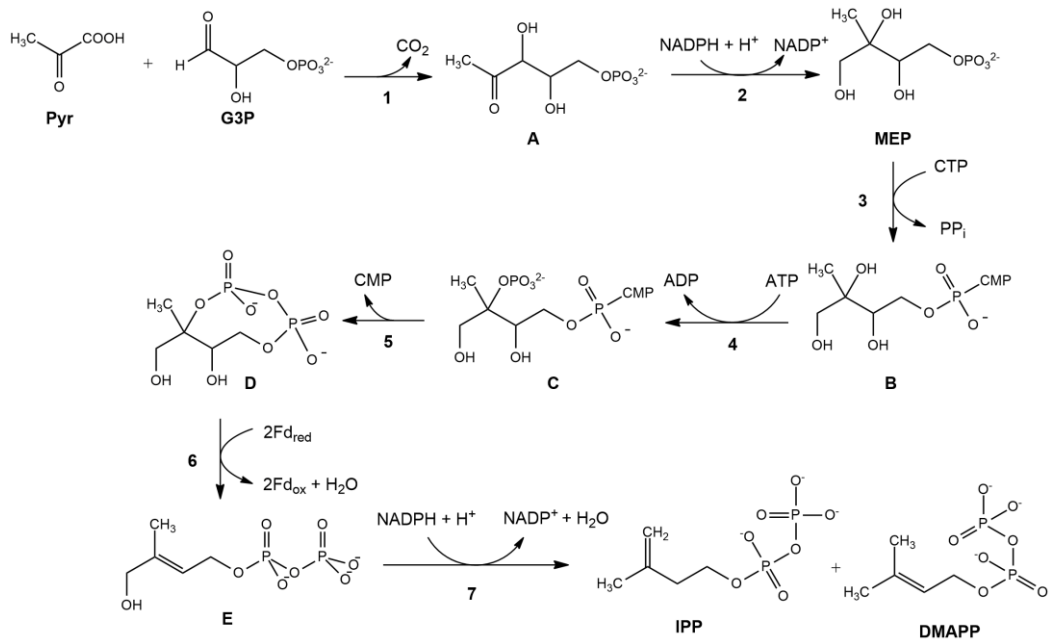
№ вопроса	Элементы решения	Оценка, баллы
1	Верное название шикимовой кислоты — 0,5 балла Верное указание стереохимии всех асимметрических центров — 1 балл Верное определение числа стереоизомеров — 0,5 балла	2
2	Верные структурные формулы веществ A – E, G, F₁ и F₂ с указанием стереохимии — по 1 баллу за каждую (при неверном указании стереохимии или её отсутствии по 0,5 балла за структуры D, E, G, F₁ и F₂)	8
3	Верный расчёт выхода — по 0,5 балла за каждый	1
4	Верные структурные формулы веществ H – P с указанием стереохимии — по 1 баллу за каждую (при неверном указании стереохимии или её отсутствии по 0,5 балла за структуру)	9
	ИТОГО:	20

Задание 3

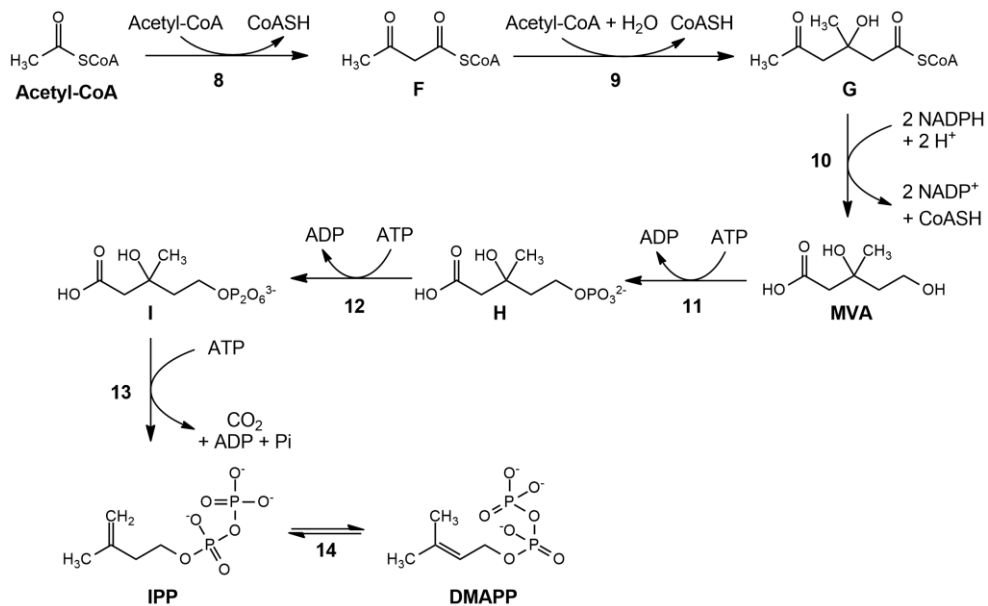
1. Структура изопрена с указанием “голова” и “хвоста”:



2. МЕР-путь:



MVA-путь:



3. Расчет для МЕР-пути (знаки (-) и (+) обозначают расход или выделение молекул соответственно):

Путь/реакция	Энергетический выход
1) МЕР-путь	(-): 2NADPH (5ATP), CTP (1ATP), ATP
2) Регенерация Fd_{red} $\text{Pyr} + \text{CoASH} + \text{Fd}_{\text{ox}} = \text{Acetyl-CoA} + \text{Fd}_{\text{red}} + \text{CO}_2 \times 2$	(+): 2ATP

$\text{Acetyl-CoA} + \text{P}_i + \text{ADP} + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{ATP} + \text{CoASH} $ x 2	
3) Получение G3P и Pyg $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{ATP} = 2\text{G3P} + 2\text{ADP} \text{x } 1/2$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{NAD}^+ + 2\text{ADP} + 2\text{P}_i = 2\text{Pyg} + 2\text{NADH} + 2\text{H}^+ + 2\text{ATP} \text{x } 1$	(+): 2NADH (5ATP), ATP

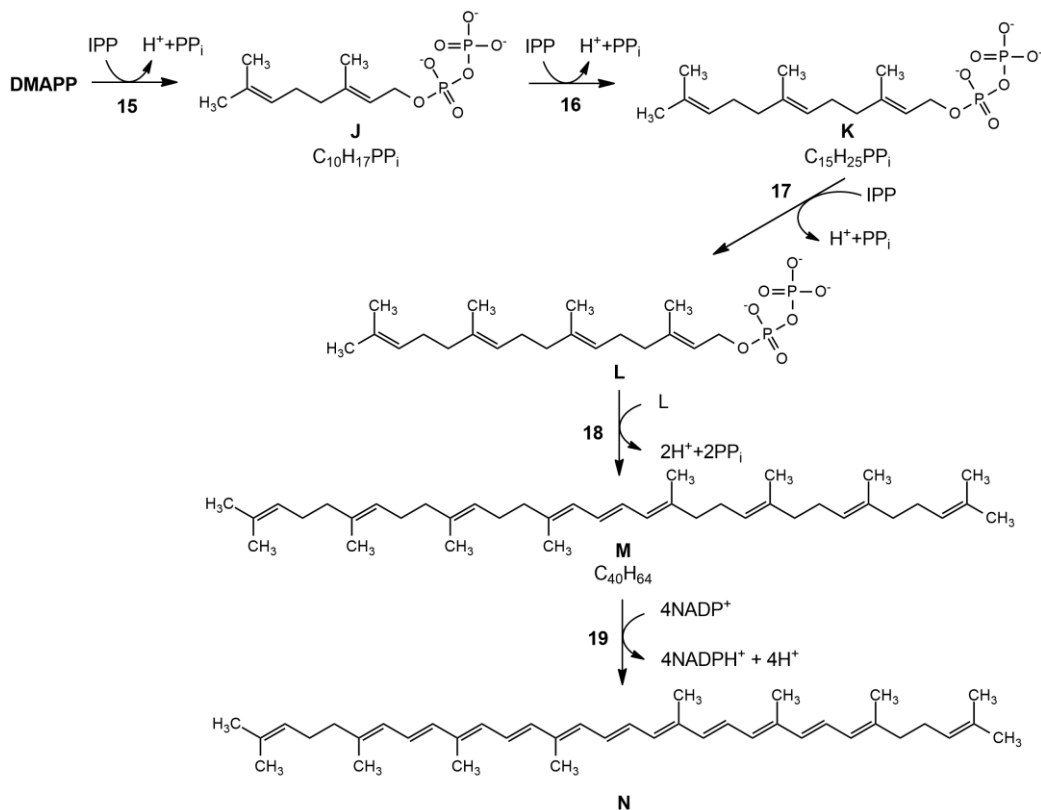
Сложив энергетический выход в эквивалентах АТР получим выход в (+) 1АТР для получения 1 молекулы изопрена.

Расчет для MVA-пути

Путь/реакция	Энергетический выход
1) MVA-путь	(-): 2NADPH (5ATP), 3ATP
2) Получение Pyg и Acetyl-CoA $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{NAD}^+ + 2\text{ADP} + 2\text{P}_i = 2\text{Pyg} + 2\text{NADH} + 2\text{H}^+ + 2\text{ATP} \text{x } 3/2$ $\text{Pyg} + \text{CoASH} + \text{NAD}^+ = \text{Acetyl-CoA} + \text{NADH} + \text{H}^+ + \text{CO}_2 \text{x } 3$	(+): 6NADH (15 ATP), 3 ATP

Сложив энергетический выход в эквивалентах АТР получим выход в (+) 10 АТР для получения 1 молекулы изопрена.

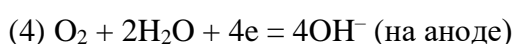
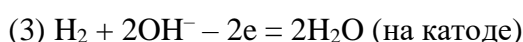
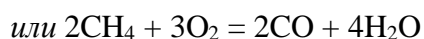
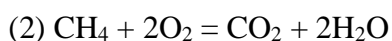
4.



Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За правильную структуру изопрена 1 б За правильное указание “головы” и “хвоста” 1 б	2
2	За правильную структуру A-I по 1 б	9
3	За правильный расчет энергетического выхода по 2 б <i>допустимые случаи, когда дается частичная оценка:</i> - <i>MEP-путь: правильно вычислен хотя бы один из энергетических выходов для 1) MEP-путь; 2) Регенерация Fd_{red}; 3) Получение G3P и Pур – макс. 1 б</i> - <i>MVA-путь: правильно вычислен хотя бы один из энергетических выходов для 1) MVA-путь; 2) Получение Pур и Acetyl-CoA – макс. 1 б</i>	4
4	За правильную структуру J-N по 1 б	5
	ИТОГО:	20

Задание 4



2. Определим число формульных единиц (атомов металла **X**) в одной элементарной ячейке. Атомы в вершинах (8 штук) принадлежат ячейке на 1/8, так как каждый из них находится сразу в восьми ячейках; атомы, расположенные в центрах граней (6 штук), принадлежат ячейке на 1/2, поскольку каждый из них находится сразу в двух ячейках. Число формульных единиц в ячейке **X** составляет $Z = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$.

Выражая массу одной элементарной ячейки через число формульных единиц (атомов металла **X**) в ней, можно получить следующее выражение, связывающее плотность металла с его атомной массой:

$$\rho_X = \frac{m}{V} = \frac{A_r(\text{X}) \cdot Z}{V \cdot N_A} = \frac{A_r(\text{X}) \cdot Z}{a^3 \cdot N_A}$$

Отсюда $A_r(\text{X}) = \frac{\rho_X \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{12,01 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (3,890 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{4} = 106,4 \text{ г/моль.}$

Металл **X** — палладий.

3. Для расчёта средних молярных масс **A** и **B** воспользуемся вышеприведённой формулой. Число формульных единиц в **A** и **B** равно 4 ввиду сохранения кубической гранцентрированной структуры при образовании твёрдого раствора.

$$M_{\text{cp}}(\mathbf{A}) = \frac{\rho_{\mathbf{A}} \cdot a^3 \cdot N_{\mathbf{A}}}{Z} = \frac{16,61 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (4,116 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{4} =$$
$$= 174,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_{\text{cp}}(\mathbf{B}) = \frac{\rho_{\mathbf{B}} \cdot a^3 \cdot N_{\mathbf{A}}}{Z} = \frac{18,20 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (3,912 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{4} =$$
$$= 164,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Средние молярные массы **A** и **B** можно связать с атомными массами входящих в их состав металлов следующим образом:

$$M_{\text{cp}}(\mathbf{A}) = A_r(\mathbf{X}) \cdot x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) + A_r(\mathbf{Y}) \cdot x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}), \text{ где } x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) \text{ и } x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) \text{ — мольные доли } \mathbf{X} \text{ и } \mathbf{Y} \text{ в } \mathbf{A};$$

$$M_{\text{cp}}(\mathbf{B}) = A_r(\mathbf{X}) \cdot x_{\mathbf{B}}(\mathbf{X}) + A_r(\mathbf{Z}) \cdot x_{\mathbf{B}}(\mathbf{Z}), \text{ где } x_{\mathbf{B}}(\mathbf{X}) \text{ и } x_{\mathbf{B}}(\mathbf{Y}) \text{ — мольные доли } \mathbf{X} \text{ и } \mathbf{Y} \text{ в } \mathbf{B}.$$

Поскольку в задании приведены численные значения массовых долей, необходимо связать их с мольными долями:

$$x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) = \frac{n(\mathbf{X})}{n(\mathbf{A})} = \frac{m(\mathbf{X})/A_r(\mathbf{X})}{m(\mathbf{A})/M_{\text{cp}}(\mathbf{A})} = \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{X})}, \text{ где } \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) \text{ — массовая доля } \mathbf{X} \text{ в } \mathbf{A};$$

$$x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) = \frac{n(\mathbf{Y})}{n(\mathbf{A})} = \frac{m(\mathbf{Y})/A_r(\mathbf{Y})}{m(\mathbf{A})/M_{\text{cp}}(\mathbf{A})} = \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{Y})}, \text{ где } \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) \text{ — массовая доля } \mathbf{Y} \text{ в } \mathbf{A}.$$

Подставляя численные значения, имеем:

$$x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) = \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{X})} = 0,1526 \cdot \frac{174,3}{106,4} = 0,25, \text{ тогда } x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) = 1 - x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) = 0,75.$$

Выражая $A_r(\mathbf{Y})$ из вышеприведённого выражения, получаем:

$$A_r(\mathbf{Y}) = \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{A})}{x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y})} = 0,8474 \cdot \frac{174,3}{0,75} = 196,9, \mathbf{Y} \text{ — золото.}$$

Проводя аналогичные вычисления для **B**, получаем:

$$x_{\mathbf{B}}(\mathbf{X}) = \omega_{\mathbf{B}}(\mathbf{X}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{B})}{A_r(\mathbf{X})} = 0,2270 \cdot \frac{164,0}{106,4} = 0,35, \text{ тогда } x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Y}) = 1 - x_{\mathbf{A}}(\mathbf{X}) = 0,65.$$

$$A_r(\mathbf{Z}) = \omega_{\mathbf{A}}(\mathbf{Z}) \frac{M_{\text{cp}}(\mathbf{B})}{x_{\mathbf{A}}(\mathbf{Z})} = 0,7730 \cdot \frac{164,0}{0,65} = 195,0, \mathbf{Z} \text{ — платина.}$$

4. Вычислим число наночастиц сферической формы радиусом $r = 5$ нм, входящих в состав $m_{\text{общ}} = 1$ г твёрдого раствора **A** (m_1 — масса одной наночастицы, V_1 — объём одной наночастицы):

$$N = \frac{m_{\text{общ}}}{m_1} = \frac{m_{\text{общ}}}{\rho V_1} = \frac{m_{\text{общ}}}{\frac{4}{3} \pi \rho r^3} = \frac{1 \text{ г}}{\frac{4}{3} \pi \cdot 16,61 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (5 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3} = 1,15 \cdot 10^{20}.$$

Площадь поверхности одной наночастицы равна $S_1 = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot (5 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 = 3,14 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$.

Суммарная площадь поверхности $S = S_1 N = 3,14 \cdot 10^{-18} \cdot 1,15 \cdot 10^{20} = 361,1 \text{ м}^2$.

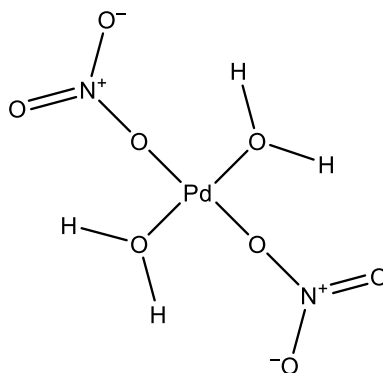
5. При растворении палладия в концентрированной азотной кислоте образуется раствор нитрата палладия(II) (\mathbf{X}_1):



Для вещества \mathbf{X}_2 , кристаллизующегося при охлаждении раствора нитрата палладия(II), можно рассчитать молярную массу:

$$M(\mathbf{X}_2) = \frac{A_r(\text{Pd})}{\omega(\text{Pd})} = \frac{106,42}{0,3994} = 266,45.$$

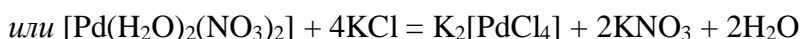
Отнимая от полученного значения молярной массы атомную массу одного атома палладия ($-106,42$) и двух нитрат-ионов (-62×2), получаем $36,03$, что хорошо соответствует двум молекулам воды. Таким образом, молекулярная формула \mathbf{X}_2 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. Поскольку данное соединение по условию состоит из неполярных молекул, оно должно иметь следующее строение:



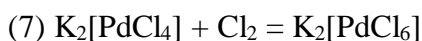
Для соединения \mathbf{X}_3 , образующегося при обработке \mathbf{X}_2 раствором хлорида калия, подкисленным соляной кислотой, с последующим выпариванием раствора, также можно рассчитать молярную массу:

$$M(\mathbf{X}_2) = \frac{A_r(\text{Pd})}{\omega(\text{Pd})} = \frac{106,42}{0,3260} = 326,44.$$

Учитывая условия проведения реакции и специфику координационной химии палладия, нетрудно определить, что данной молярной массе соответствует тетрахлоропалладат(II) калия — вещество \mathbf{X}_3 :

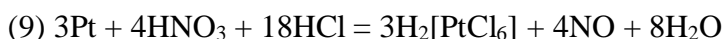
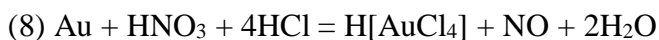


Окисление вещества \mathbf{X}_3 хлором должно приводить к увеличению степени окисления палладия. Логично предположить, что при этом координационное число палладия увеличивается с 4 до 6, то есть вещество \mathbf{X}_4 — это гексахлоропалладат(IV) калия:

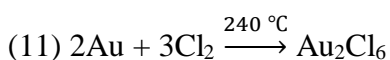
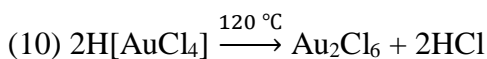
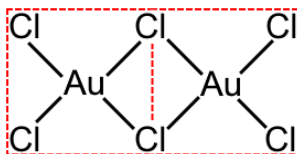


Таким образом, X_1 — $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, X_2 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$, X_3 — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, X_4 — $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$.

6. Взаимодействие Y и Z с царской водкой приводит к образованию $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (Y_1) и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (Z_1), соответственно:

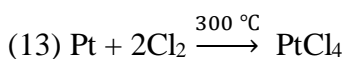
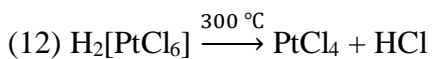


Нагревание $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ при температуре 120°C приводит к образованию молекул соединения Y_2 димерного строения, состоящих из пар плоских квадратов с одной общей стороной. Изображая данную геометрию на бумаге становится очевидным, что Y_2 — Au_2Cl_6 :



В структуре вещества Z_2 каждый атом платины окружён шестью атомами хлора. При этом два из этих атомов хлора связаны только с одним атомом платины, а четыре — с двумя, ввиду чего молекулярная формула вещества выражается следующим образом:

$\text{PtCl}_{(2+4/2)} = \text{PtCl}_4$, то есть Z_2 — тетрахлорид платины:



Таким образом, Y_1 — $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, Y_2 — Au_2Cl_6 , Z_1 — $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, Z_2 — PtCl_4 .

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верное уравнение каждой из <i>реакций 1–4</i> по 0,5 балла	2
2	Верный расчёт атомной массы и определение металла X — 2 балла	2
3	Верный расчёт средних молярных масс A и B — по 1 баллу за каждую	4

	Верный расчёт атомных масс и определение металлов Y и Z — по 1 баллу за каждый	
4	Верный расчёт числа наночастиц — 1 балл Верный расчёт суммарной площади поверхности — 1 балл	2
5	Верное уравнение каждой из <i>реакций 5–7</i> по 1 баллу (при неверных уравнениях реакций или их отсутствии по 0,5 балла за верное определение каждого из веществ X₁ , X₃ и X₄) Верная структурная формула соединения X₂ — 1 балл (при неверной структурной формуле или её отсутствии 0,5 балла за верную молекулярную формулу вещества X₂)	4
6	Верное уравнение каждой из <i>реакций 8–9</i> по 1 баллу Верное определение веществ Y₂ и Z₂ по 1 баллу за каждое Верное уравнение каждой из <i>реакций 10–13</i> по 0,5 балла	6
	ИТОГО:	20

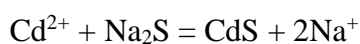
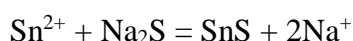
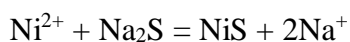
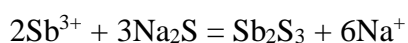
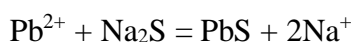
Задание 5

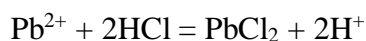
1. Принимается любая методика, позволяющая однозначно идентифицировать растворы.

Схема взаимодействий с реактивами:

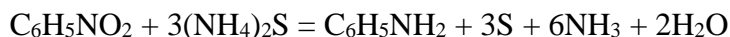
	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺
Na ₂ S	-	черный ↓	оранжевый ↓	черный ↓	бурый ↓	желтый ↓
HCl	-	белый ↓ Растворимость значительно увеличивается при нагревании	-	-	-	-

2. Уравнения реакций:





3. Уравнение реакции:



4. Уравнение реакции:



5. Математическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp(\epsilon lc)$$

6. Варианты действий: повышение концентрации раствора (например, упаривание растворителя) или использование кювет с большей длиной оптического пути.

7. Расчет доли HbCO :

$$P = 100 - \frac{(1.13 - 1.02) \cdot 100}{1.1 \cdot 0.372} = 73.12\%$$

Критерии оценивания:

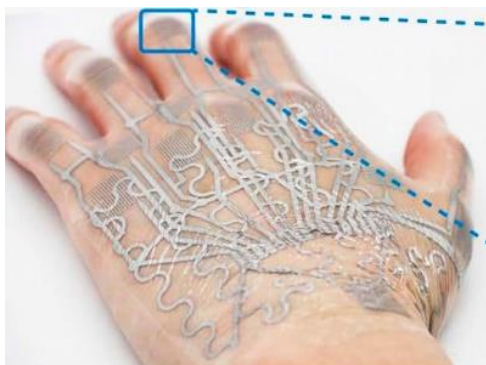
№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За каждую верную идентификацию вещества (1-6) по 1 баллу	6
2	За каждое верное уравнение реакции (1-6) по 1 баллу	6 (не более)
3	За верное уравнение реакции – 2 балла	2
4	За верное уравнение реакции – 2 балла	2
5	За верное уравнение – 2 балла За верное название именного закона – 2 балла	4
6	За каждое верное действие (2 действия) по 2 балла	4
7	За верный расчет «Р»	6
	ИТОГО:	30 баллов

ИТОГО: 110 баллов

JUNIOR LEAGUE

Problem 1

LIQUID WIRES

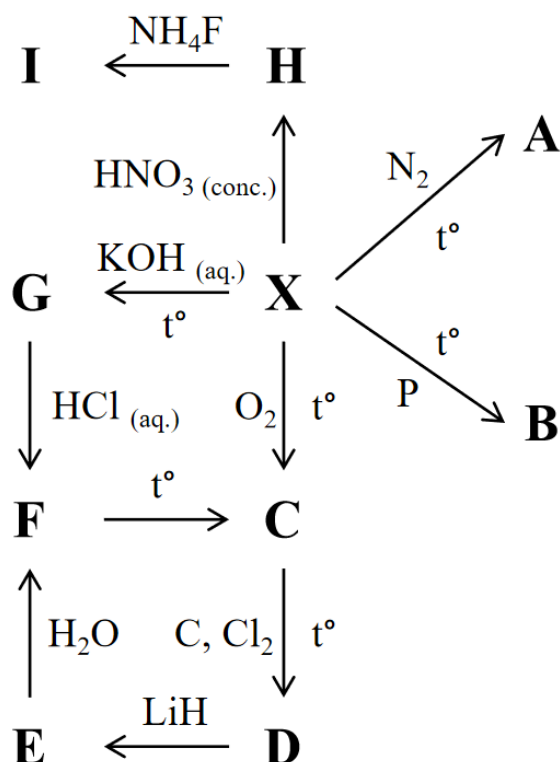


In 2024, the whole world celebrates the anniversary of D.I. Mendeleev and his periodic system of chemical elements. He is the author of countless fundamental studies in chemistry, physics, metrology, and economics, which greatly influenced the growth of science. His works were related not only to the systematization of all chemical elements, but also to the

prediction of elements and their properties.

Thus, the existence of element **X** was predicted by D. I. Mendeleev in 1869. Based on the properties of neighboring elements, he accurately described its physical and chemical properties. Later, in 1875, element **X** was discovered and obtained in pure form by the French chemist Paul Emile Lecoq de Boisbaudran. The element was named after the French chemist's homeland by its Latin name. **X** is known to have a rather low melting point, about 29.8 °C. Substances **A** and **B**, containing 83.27 and 69.24 mass % of element **X**, respectively, are widely used in semiconductor technology. **A** and **B** can be obtained by heating by interaction **X** with nitrogen and phosphorus, respectively (reactions 1-2).

Firing **X** in an excess of oxygen produces substance **C** (reaction 3). Further high-temperature chlorination of **C** in the presence of carbon leads to the formation of substance **D** (reaction 4). Interaction of **D** with LiH produces **F** (reaction 5), which is rapidly hydrolyzed in the presence of water (reaction 6). When **F** is calcined, substance **C** is formed (reaction 7). Element **X** dissolves in a hot aqueous KOH solution to form substance **G** ($\omega(\mathbf{X}) = 39.42\%$) (reaction 8) and in a concentrated nitric acid solution to form salt **H** (reaction 10). Hydrochloric acid solution is able to destroy the complex compound **G** (reaction 9) to form **F**. When aqueous NH_4F solution is added to **H**, complex compound **I** ($\omega(\mathbf{X}) = 29,31\%$) is formed (reaction 11), the inner sphere of which has an octahedral structure.



Questions:

1. Identify element **X** and compounds **A-I**. Support your answers with calculations. Write the equations of reactions 1-11.
2. Find the density of solid **X** if it is known that it has a face-centered orthorhombic lattice with two-atom molecules of the element at its nodes. Parameters: $a = 4.519 \text{ \AA}$, $b = 7.658 \text{ \AA}$, $c = 4.526 \text{ \AA}$ (lengths of the unit cell edges).

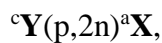
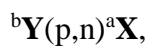
Element **X** and its alloys can be used as liquid wires. **X** is unique in that it is liquid at human body temperature and does not evaporate. The melting point can be lowered by alloying **X** and indium. This alloy conducts electricity well. All of the above properties make it indispensable for creating wearable electronics, i.e. electrical circuits that are one and the same with the human body. Such material must have elasticity, since the human body constantly changes its shape. This problem is easily solved – the alloy is placed in an elastic polymer matrix, which protects it from oxidation and acts as a retaining layer.

Electronic “tattoos” applied to various parts of the body have great potential in the healthcare and military fields, where they can be used to track human movements. They can be easily integrated into human tissues, significantly improving quality of life through real-time health monitoring and treatment.

To obtain an electronic “tattoo” an alloy with a mass ratio of **X** and indium $\text{X:In} = 4:1$ is used.

- Find the mass of the alloy required to cover the back side of one hand of an adult person, as shown in the figure at the beginning of the problem, if the total body surface area of an adult person is 1.9 m^2 on average, and the area of the back side of the hand is about 1% of the body surface. The electronic "tattoo" covers about one-third of the skin area. The thickness of the "tattoo" is about 20 microns. Consider that the liquid wires contained in the "tattoo" are geometric solids whose side faces are always perpendicular to the base. The density of **X** in the liquid state is 1.03 times higher than in the solid state, and take the density of liquid indium to be 7.02 g/cm^3 . Neglect the volume change when **X** and In are fused.
- How can the problem of moisture, light, and heat transmission through wearable electronics be solved?

One of the isotopes **X** with mass number a is used in nuclear diagnostic medicine. It is produced by irradiating two isotopes **Y** with protons. Their mass numbers are b and c . a is less than the relative atomic mass of **X**, rounded to the nearest integer, by 3. Schemes of nuclear reactions look like this:



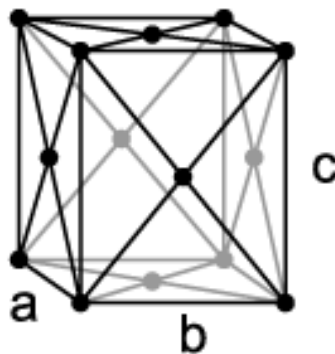
where **Y** and **X** are initial and final nuclei, in brackets on the left are bombarding particles, in brackets on the right are emitted particles.

- Write the equations of nuclear reactions.

Additional information:

$$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

The unit cell in a face-centered orthorhombic lattice is a parallelepiped with atoms at the vertices and centers of the faces (note that in the case of element **X**, these are two-atom molecules).



Problem 2

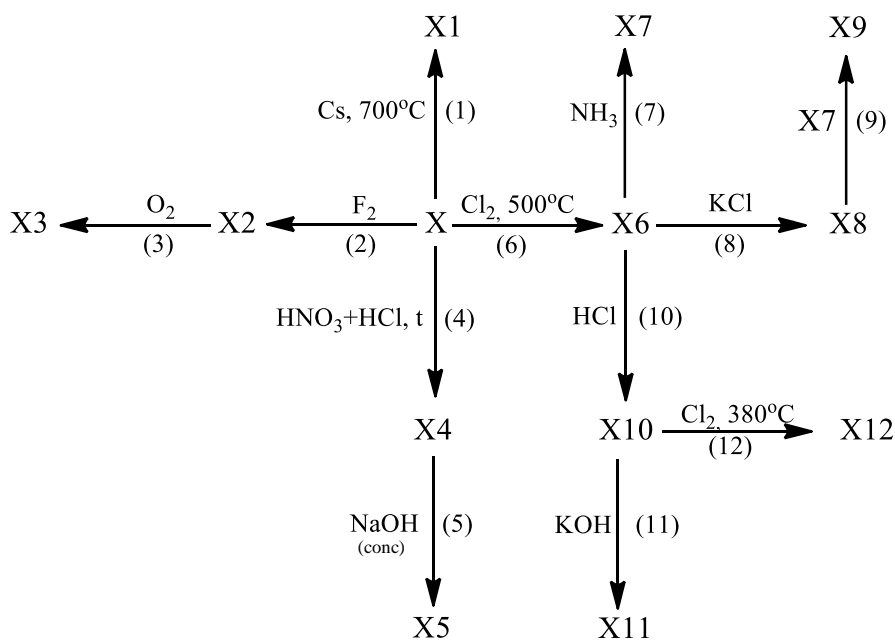
PRECIOUS METAL AND ITS COMPOUNDS

D.I. Mendeleev translated the name of this metal from Spanish as "silvertone", however, this metal has been known in Russia since the beginning of the 19th century under the name "white gold". Not only does its extreme rarity make it precious, but also its extraordinary properties that allow it to be used in a wide variety of life spheres: in industry, jewelry and medicine.



For example, one of the compounds of this metal, the Peyronet's salt, has pronounced cytotoxic, bactericidal and mutagenic properties, which makes it possible to use this compound as an antitumor agent, whereas its trans isomer, the Reiset's salt, does not exhibit similar properties. At the same time, this compound has the same empirical formula with the green Magnus salt (X9), (content, wt. %: X – 65; N – 9.33; Cl -23.67; H – 2).

This metal forms a number of compounds with different degrees of oxidation, the transformations of which can be seen in the diagram:



Oxidation degree	2-	0	2+	3+	4+	5+	6+
Substance	X1	X	X6, X7, X8, X9, X10, X11	X12	X4, X5	X3	X2

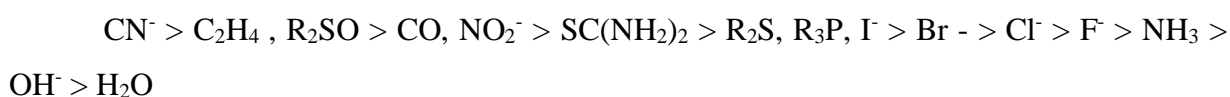
It is also known that the molecular weight of X11 is 247 g/mol.

Questions:

1. Identify all unknown substances (X-X12) and write the reaction equations (1-12).
2. Scientists L.A. Chugaev and I.I. Chernyaev studied the mutual influence of ligands in the molecule of a coordination compound, and subsequently in 1952 the following conclusion was formulated:

"For compounds with a square or octahedral structure of the inner sphere, in the center of which there is a complexing atom, the rate of substitution reaction of any atom (or molecule) associated with this central atom is determined by the nature of the substituent occupying the opposite end of the diagonal." This means that a certain ligand has an effect on the ligand in the trans position with respect to it, increasing the ability of this ligand to replace.

As a result of many years of research, a row of trans-effects of ligands currently look like this:



(where R is the alkyl radical). In this row, from left to right, the ability to increase the mobility of the trans ligand decreases.

A number of ligands trans-effects allow us to make important predictions. In particular, it can be used to judge the direction of ligand substitution reactions in the inner sphere of coordination compounds.

It is known that the Peyronet salt has the structure of a flat square complex, and it is used in medicine, whereas the trans isomer does not exhibit similar properties. Propose a method for the synthesis of both isomers from compound X8, justify your answer using the theory of the trans-influence of ligands. Give the structural formulas of both isomers.

Problem 3

GAS CHEMISTRY IN OUR LIVES

Gas chemistry is an industry that deals with the processing and application of natural, associated, and technical gases. The products of this processing play an important role in everyone's life, ranging from food products to fuel and energy resources.

In 2023, it has been 100 years since the development of the technology for producing an important high-tonnage product A, which is used in many fields: in medicine, fertilizer production, explosives, the food industry and many others. The technology is known as the Haber-Bosch process. Substance A is obtained by the interaction of two simple substances (*reaction 1*), the first (X) of which is one of the most common on Earth, and the second (Y) is the most common in the Universe.

In the industry, oxidation of substance **B**, also known as natural gas, produces a mixture of **C** and **Y**, which is called synthesis gas. The mass fraction of element **Y** in **B** is 25%. There are three main processes for obtaining synthesis gas: steam conversion of **B** with water $Q = -232.1 \text{ kJ/mol}$ (*reaction 2*), oxidative conversion of **B** with oxygen $Q = 35.4 \text{ kJ/mol}$ (*reaction 3*), conversion of **B** with substance **E**, which is a greenhouse gas, also can exist in the solid state but does not exist in the liquid state $Q = -247 \text{ kJ/mol}$ (*reaction 4*). $Q = -247 \text{ kJ/mol}$ (*reaction 4*). Autothermal reforming, a combination of two or three processes, is often used in production.

Synthesis gas has a wide range of applications, one of which is the production of new products such as **D** (*reaction 5*). Substance **D**, an organic compound commonly known as wood alcohol, is a liquid under normal conditions and is toxic to humans.

To increase the amount of **Y** in the synthesis gas, substance **C** undergoes a water-gas shift reaction involving water and the release of substance **E** at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (*reaction 6*).

Substance **C** forms coordination compounds with some metals, such as iron (**F**) at a pressure of 100 atm and a temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (*reaction 7*). Decomposition of such a compound yields highly pure iron.

By the Bazarov reaction, which is the interaction of substances **A** and **E**, substance **K** (*reaction 8*) is produced. Substance **K**, that also known as urea, is a crucial fertilizer that adds **X** to the soil. Friedrich Wöhler first synthesized urea in the laboratory in 1828, demonstrating the possibility of synthesizing organic compounds from inorganic ones.. Urea was formed by rearrangement of substance **G** upon heating (*reaction 9*), which is obtained by the interaction of potassium cyanate with ammonium sulfate (*reaction 10*).

Questions:

1. Identify substances **X**, **Y**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **K**.
2. Write the equations of *reactions 1-10*.
3. Based on Le Chatelier's principle, write at what temperatures and pressures the equilibrium in the exothermic Haber-Bosch process will be shifted toward the products. Under what conditions is the process actually carried out, considering the low reaction rate?
4. Write an explanation why it is preferable to use autothermal reforming to produce synthesis gas rather than using *reactions 2-4* separately..
5. Determine the enthalpies of the reactions for producing **E** from **C** and the water formation, taking into account *reactions 2-4*.
6. Draw the structure of substance **F**, geometry can be neglected.
7. Write another common name for substance **K**.

8. Propose and write one qualitative reaction by which Wöhler could understand that he had synthesized urea and not substance **G** (*reaction 11*).

Problem 4

THREE SIBLINGS



Alfred Werner was the first inorganic chemist to receive a Nobel Prize in 1913 for his studies of the structure of these types of compounds. In 1893, Werner was the first to propose the correct structures of these compounds, and subsequently developed the modern foundations of this branch of chemistry.

Metal **A** reacts when heated with a simple gaseous substance, forming compound **B** (reaction 1) with a mass fraction of metal of 45.38%. Substance **B** is a common visual indicator of moisture due to its apparent color change upon hydration. As it absorbs water, substance **B** changes color from blue to pink. When a mixture of calcium oxide and simple substance **C** is calcined, substance **D** is formed (reaction 2). When **D** is mixed with water, flammable gas **E** is obtained (reaction 3). Substance **F** is prepared by reacting **E** with an equimolar amount of hydrogen in the presence of a catalyst (reaction 4). Next, chlorine is added to compound **F** to obtain compound **G** (reaction 5). Substance **H** is produced industrially by reacting ammonia with substance **G** (reaction 6). Compound **X**, green in color, is prepared by the reaction of **B** and **H** in hydrochloric acid in the presence of oxygen (reaction 7). In compound **X**, the mass fraction of metal **A** is 20.67%. When a solution of substance **X** is heated in a water bath, a violet substance **Y** is obtained (reaction 8), in which the mass fraction of metal is also 20.67%.

Questions:

5. Identify substances **A-H**. Write the equations for all the described reactions.
6. **Y** obtained in reaction 8 is a mixture of **Y₁** and **Y₂**. Draw the structural formulas of **X**, **Y₁** and **Y₂**.
7. In reaction 7, with a larger amount of compound **H**, an orange-colored compound **Z** can be obtained, with a mass fraction of metal **A** equal to 17.08%. Write the equation for this reaction and draw the structural formula of **Z**.
8. What is the name of the branch of chemistry in which Alfred Werner developed modern principles?

Problem 5

Heavy metals are toxic to humans and tend to accumulate in the body, causing chronic intoxication and various disorders of body functions. In the past, they were used to fatally poison

people, but with the development of chemistry and medicine in the 19th century, methods for detecting and treating poisoning were discovered. Some heavy metals such as arsenic, lead, cadmium, nickel, tin, and antimony, among others, can be easily identified at high concentrations using qualitative analysis methods. Reagent solutions such as 5% Na₂S and 15% HCl can be used to detect them, as well as water baths.

Questions:

1. Propose a method for qualitative identification of aqueous solutions containing: AsO₄³⁻, Pb²⁺, Sb³⁺, Ni²⁺, Sn²⁺ and Cd²⁺ ions using the reagents listed above. Describe the phenomena that occur during the reaction, such as the formation of gas, precipitation and changes in color.
2. Provide the equations for the reactions that occur during the proposed identification process.

Carbon monoxide (CO) is an extremely toxic gas that is odorless and can cause fatal poisoning. It is estimated to be the third leading cause of poisoning globally. The maximum allowable concentration of CO in air is 20 mg/m³.

To quantitatively determine the concentration of CO, a titrimetric method can be used. This method involves oxidizing CO with purified iodine pentoxide (I₂O₅), absorbing the resulting CO₂ with barium hydroxide (Ba(OH)₂), and then titrating the excess Ba(OH)₂ with hydrochloric acid (HCl) solution. An experimental setup for this analysis is shown in the diagram below:

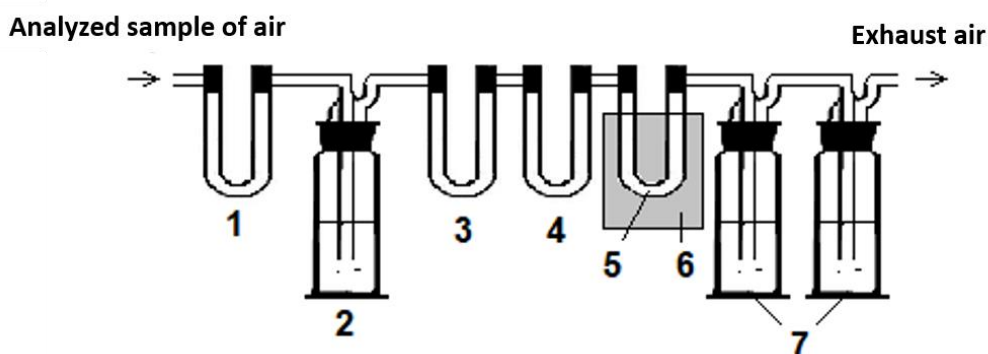


Figure 1 – Diagram of the Installation for the Quantitative Determination of CO in Air

- 1 – CrO₃ on an inert carrier; 2 – KOH solution; 3 – solid KOH; 4 – P₂O₅ on an inert carrier; 5 – solid I₂O₅; 6 – heating device; 7 – Ba(OH)₂ solution**

The air sample, with a volume of 20.00 liters, is slowly passed through a series of flasks containing various substances. **Flask 1** absorbs substance **A**, which is always present in the air

in some amount (*reaction 1*). **Flasks 2 and 3** absorb substance **B**, which can distort the results of the experiment (*reaction 2*). **Flask 4** absorbs **B**, which may enter the analyzed gas from **flasks 2 and 3** (*reaction 3*). After passing through a heated **flask 5** at 120 degrees Celsius, CO in the air reacts with I₂O₅ in **flask 6** (*reaction 4*), and the resulting gas product is absorbed by the solution in **flasks 7** (*reaction 5*). The solutions from **flasks 7** are then combined for quantitative analysis.

3. Write the chemical equations for **reactions 1-5** that occur when the air sample is passed through the apparatus shown in the diagram.

To determine the concentration of CO in air using the described method, a solution of Ba(OH)₂ with an initial concentration of 0.0170 mol/L was used. After the air containing CO was passed through the apparatus drawn above, the solutions from **flasks 7** with a total volume of 1000 mL were combined and filtered. A 0.08 mL aliquot of a 0.0050 M HCl solution was used to titrate 20 mL of the filtered solution.

4. Write the balanced chemical equation for the reaction that occurs during titration.

5. Describe two different methods that can be used to determine the equivalence point during the titration procedure.

6. Based on the given experimental data, calculate the concentration of Ba(OH)₂ in the analyzed sample.

7. Using the experimental data and the calculated value of Ba(OH)₂ concentration, determine the concentration of CO in the air sample (in mg/m³).

SENIOR LEAGUE

Problem 1

SONOCHEMISTRY



Sonochemistry – is a branch of chemistry that studies the interaction of powerful acoustic waves and the chemical and physicochemical phenomena that arise from them.

The pistol shrimp is widely known as the loudest inhabitant of the seas, capable of creating a sound with a volume of 200 decibel. The pistol shrimp achieves this result thanks to its powerful claw, which creates a cavitation bubble. But the most interesting is that upon the collapse of the cavitation bubble created by the pistol shrimp, the temperature in local areas rises to 4427°C, and the pressure reaches thousands of atmospheres of pressure, leading to sonoluminescence and even to thermonuclear reactions. In this task, you are invited to study the chemical reaction within a cavitation bubble.

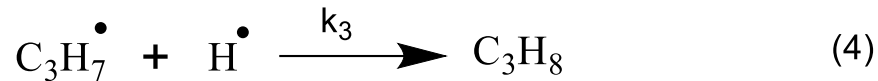
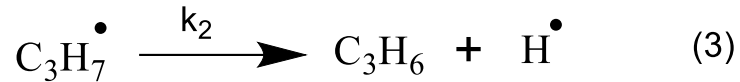
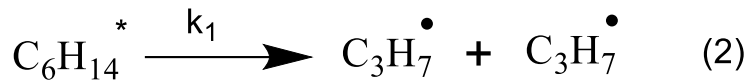
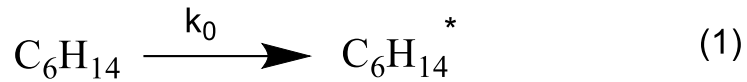
The task's author has established that cavitation, created by powerful ultrasound oscillations, is capable of efficiently breaking down polymers and hydrocarbons into significantly lighter components, which will be used to solve a wide range of environmental problems and to create synthetic motor fuels. However, due to the extremely short lifespan of the cavitation bubble, experimentally studying the phenomena occurring within it is an extremely challenging task. Therefore, quantum chemical modeling is used to study these phenomena, often being the simplest and most cost-effective way to investigate reaction mechanisms and short-lived intermediates.

Let's examine the reaction of n-hexane decomposition when treated with powerful ultrasound oscillations that create cavitation bubbles with a radius of 0.015 centimeters at a temperature of 10000 K. The gas pressure inside the cavitation bubble can be estimated using the formula:

$$p = \frac{2\sigma}{r}$$

where σ is the surface tension and r is the radius of the cavitation bubble.

An simplified reaction scheme for the breakdown of n-hexane, excluding branching stages, has been constructed:



$\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ - is the substance that has entered the cavitation bubble, it is not a radical particle.

Therefore, k_0 – is the rate constant for the transition of C_6H_{14} into the cavitation bubble.

Questions:

9. Calculate the pressure inside a cavitation bubble, given the surface tension of n-hexane is $\sigma = 18.42 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. What should be the radius of the cavitation bubble to have a pressure of 100 atmospheres inside? The estimation of the minimum radius of stable bubbles (not limited to cavitation) in a liquid can be done using the formula:

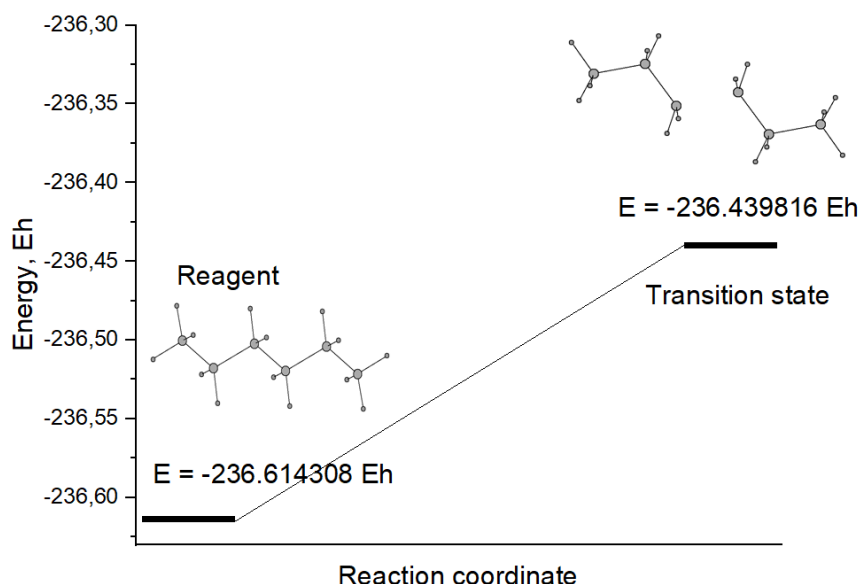
$$r_{bubble} = \frac{4}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi \rho_{liquid} g} \right)^{1/4}, \text{ where } k_B \text{ – is the Boltzmann constant, } T \text{ – is the ambient}$$

temperature in Kelvin, g – is the free fall acceleration, ρ_{liquid} – is the liquid density.

Is a cavitation bubble with a pressure of 100 atmospheres stable at an ambient temperature of 25°C?

10. Estimate k_0 for our model of powerful ultrasonic vibrations per 1 liter of n-hexane, assuming that only C_6H_{14} molecules in the form of an ideal gas are present in the cavitation bubble. The cavitation bubble formation rate is constant and equal to the rate of their collapse, at $40420 \frac{\text{bubbles}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3}$. Please note that reaction (1) is a zero-order reaction and the rate of formation of $\text{C}_6\text{H}_{14}^*$ in reaction (1) is $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{14}^*]}{dt} = k_0$

11. Estimate the activation energy of reaction (2) based on the following quantum-chemical data:



12. The partition functions have been calculated at different temperatures:

T, K	ln(Q)	
	Reagent	Transition state
298.15	34.6878	43.6078
4700.15	110.9660	116.3193
10000	148.7258	151.4979

Estimate the rate constant k_1 for the decay of $C_6H_{14}^*$ at a temperature 298.15 K and at temperature of 10000 K in the cavitation bubble under study. What can be said about the possibility of the decay reaction occurring at these temperatures? Will the reaction occur if a pistol shrimp creates a cavitation bubble in n-hexane? Confirm your answers with calculations.

13. Based on the values of the rate constants k_0 and k_1 explain why we can use the principle of quasi-steady-state concentrations (the rate of formation of unstable particles equals the rate of their consumption) for $C_6H_{14}^*$ during the treatment with powerful ultrasonic vibrations.

14. Using the principle of quasi-steady-state concentrations for all unstable particles and the law of mass action, write the expression for the rates of formation of C_3H_6 and C_3H_8 . Which reaction will be the limiting one? How long does it take to sonicate 1 liter of n-hexane to produce 1 mole of propylene?

15. The rate of formation of cavitation bubbles is described by the formula:

$$v(t) = \frac{-4000 \frac{\text{bubbles}}{\text{cm}^3 \cdot \text{second}}}{-2.901 \cdot \exp\left(\frac{-22500 \cdot t}{7 \text{ second}}\right) - 0.09896}$$

Where t is the time in seconds. What does the rate of formation of cavitation bubbles tend to as $t \rightarrow \infty$? How long will it take to reach 99% of the steady-state rate of formation of cavitation bubbles?

16. Propose an explanation for why in our model the sonochemical reaction of the decay of n-hexane into propane and propylene has an overall zero order?

Additional information:

Density of hexane = 0.661 g/mL

1 Hartree Energy (Eh) = $4.359 \cdot 10^{-18}$ J

Boltzmann constant $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

Planck constant $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J · s

Eyring equation $k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{transition\ state}}{Q_{reagent}} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$, where Q is the partition function of

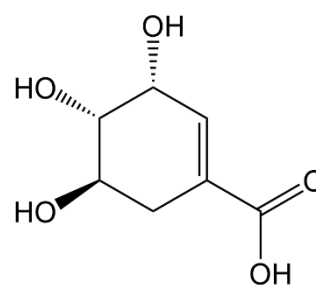
the respective substance.

Problem 2

NEW SYNTHESIS OF OSELTAMIVIR

Oseltamivir is an antiviral drug belonging to the group of neuraminidase inhibitors for treatment of influenza A and B viruses, a surface glycoprotein which is one of the key enzymes involved in the replication of these viruses. It is manufactured as a salt (phosphate) under the trade names Tamiflu and Nomides.

The classical method of oseltamivir synthesis is based on the use of optically active (–)-shikimic acid (figure 1) isolated from the seeds of star anise *Illicium verum*.



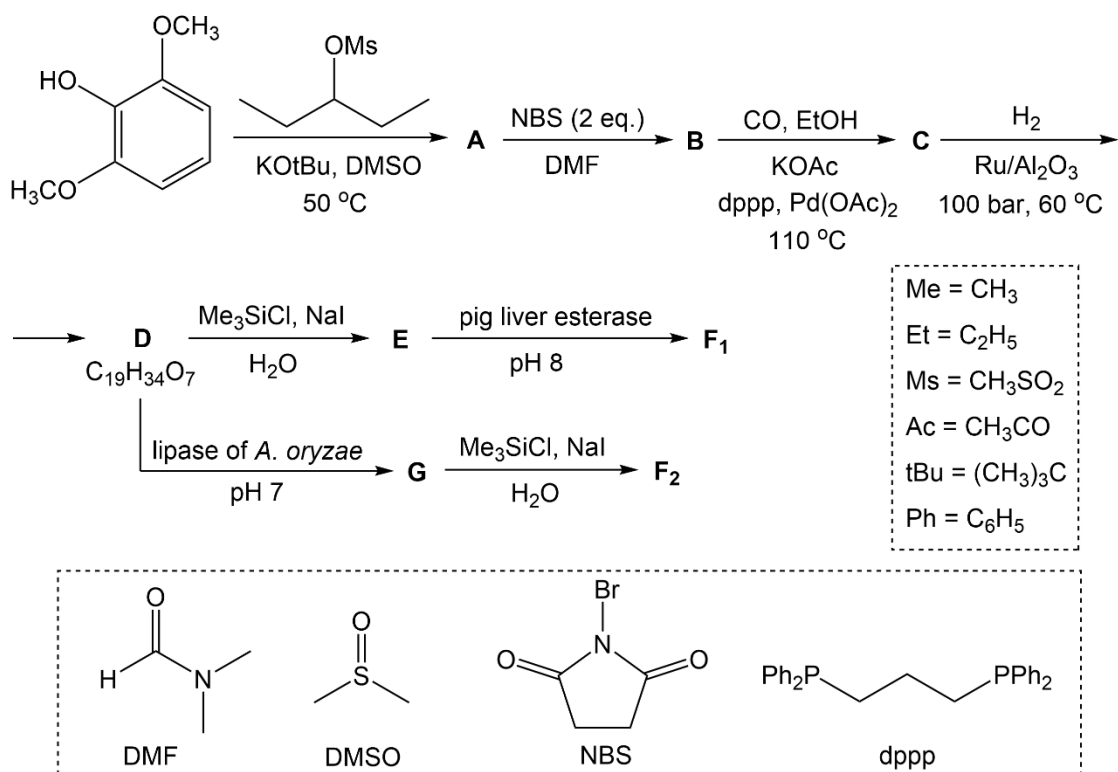
Structural formula of (–)-shikimic acid

Questions:

1. Give the IUPAC name of (–)-shikimic acid, indicating the absolute configuration of all asymmetric carbon atoms according to the (R,S)-nomenclature. How many stereoisomers does shikimic acid have in total?

However, the production of (–)-shikimic acid from plant raw materials is characterized by high cost and relatively low yield, so the search for fundamentally different methods of oseltamivir synthesis is of high interest. In 2008, a research group from the Swiss company Roche proposed a new synthesis scheme for oseltamivir phosphate, starting from commercially available 2,6-dimethoxyphenol. The intermediate compounds in this synthesis are enantiomers

F₁ and **F₂**, monoesters of dicarboxylic acids which are formed as a result of enantioselective hydrolysis of esters catalyzed by enzymes, pig liver esterase and *A. oryzae* fungal lipase.

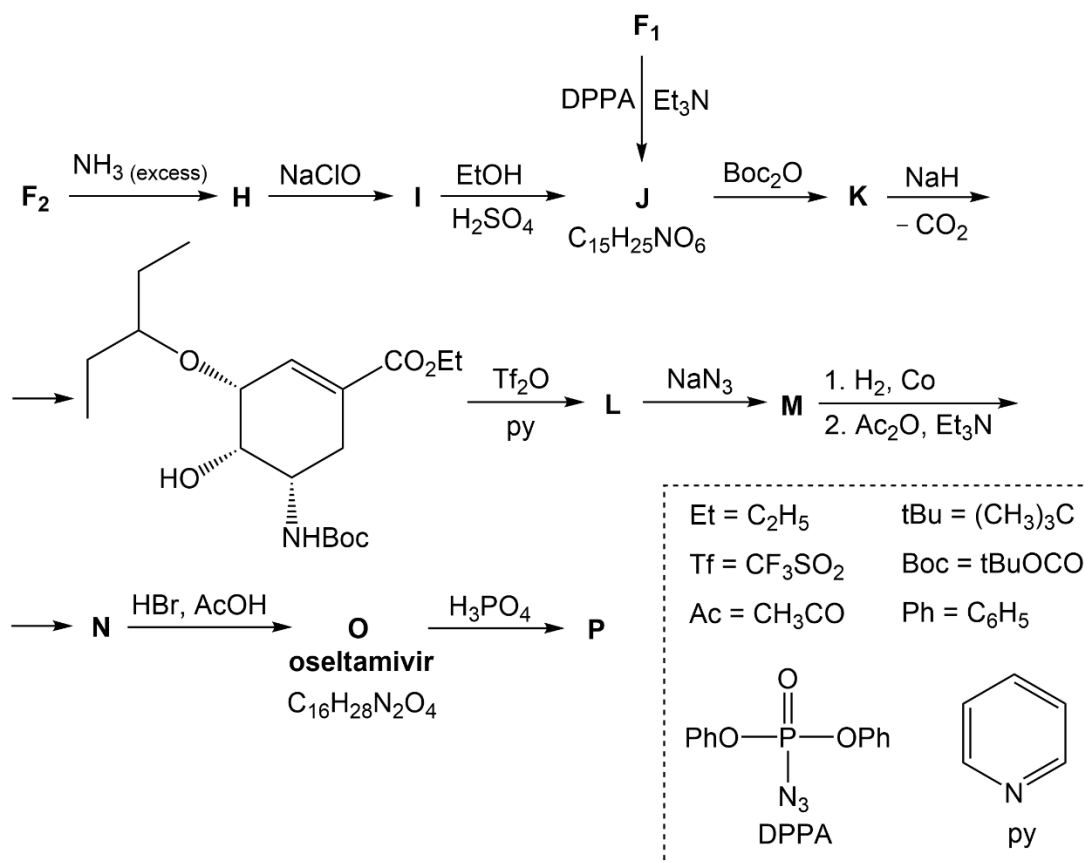


2. Draw the structural formulas of compounds **A** – **E**, **G**, **F₁**, and **F₂**, indicating stereochemistry. It is additionally known that a meso-form is formed in the reaction **C** → **D**, in compound **F₁** the asymmetric carbon atom closest to the carboxyl group has an *S*-configuration, in compound **F₂** the carbon atom closest to the carboxyl group has an *R*-configuration. For compound **C** ¹HNMR spectrum (CDCl₃): δ, ppm = 0.95 (t, 6H), 1.39 (t, 6H), 1.50–1.80 (m, 4H), 3.95 (s, 6H), 4.23 (quintet, 1H), 4.37 (q, 4H), 7.99 (s, 1H) (s – singlet, t – triplet, q – quartet, m – multiplet).

The enzyme-catalyzed reactions proceed with high stereoselectivity. For example, the enantiomeric excess of the product, that is the difference between the mole fractions of two enantiomers, is 96.4% for the reaction **E** → **F₁** and 99.8% for the reaction **D** → **G**.

3. Calculate the yields of the main enantiomers formed in the reactions **E** → **F₁** and **D** → **G**, taking into account that the total yield of the enantiomeric pair of products in these reactions is 98.0% and 99.4%, respectively.

Oseltamivir phosphate can be obtained from both enantiomers **F₁** and **F₂** using the following scheme.



4. Draw the structural formulas of compounds **H** – **P**, indicating stereochemistry. It is additionally known that only one diastereomer is formed in the reaction **L** → **M**, and hydrogenation over a cobalt catalyst does not affect the double C=C bond.

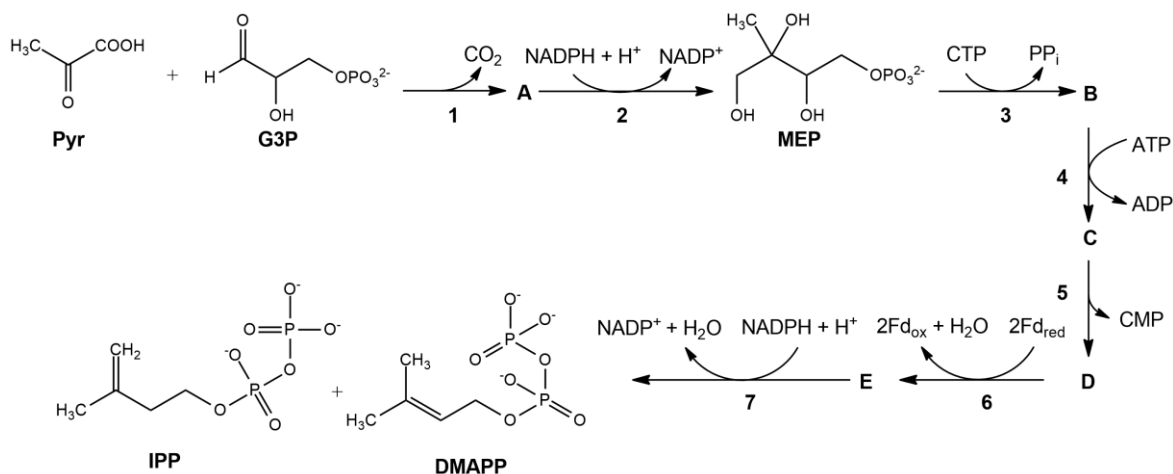
Problem 3

ISOPRENOIDS BIOSYNTHESIS

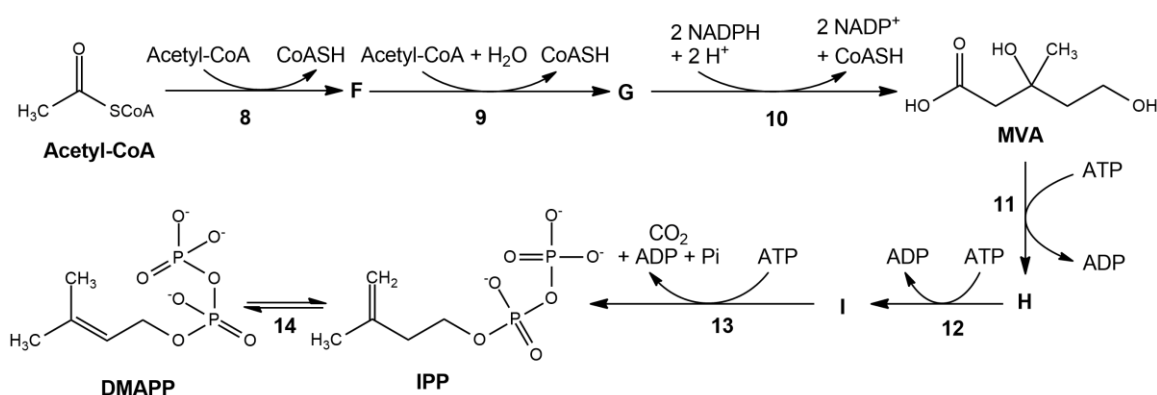
Isoprenoids are a group of natural compounds that possess hormonal, signaling, and other important functions. The structural element of isoprenoids is isoprene (2-methyl-1,3-butadiene), which connects in a "head-to-tail" manner to each subsequent structural element. The biosynthesis of isoprenoids can occur through two independent metabolic pathways: the methylerythritol phosphate (MEP) pathway and the mevalonate (MVA) pathway. Below are the schematics of the MEP and MVA metabolic pathways.



MEP-pathway:

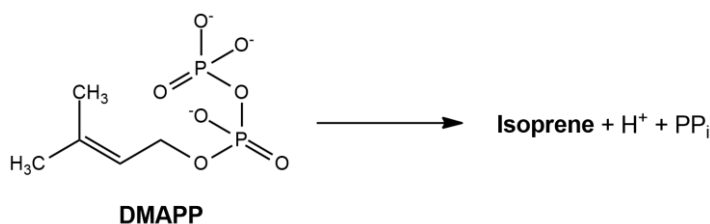


MVA-pathway:



The names of the enzymes catalyzing the corresponding stages are: 1, 5, 6, 9 – synthase; 2 – reductoisomerase; 3 – transferase; 4, 11, 12 – kinase; 7, 10 – reductase; 8 – thiolase; 13 – decarboxylase; 14 - isomerase.

Isoprene can be synthesized from DMAPP with the participation of the enzyme isoprene synthase:



Questions:

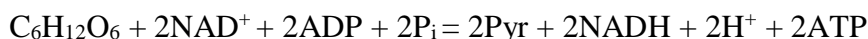
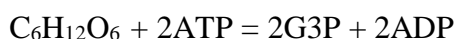
- Draw the structural formula of isoprene and indicate the position of the "head" and "tail".
- Draw the structural formulas of compounds **A-I** (stereochemistry can be omitted). Additionally, it is known that **D** contains an eight-membered ring consisting of three carbon atoms, three oxygen atoms, and two phosphorus atoms in its structure.

7. The energy yield is the amount of energy that is released or consumed during metabolic process. Calculate the energy yield in ATP equivalents for the synthesis of 1 molecule of isoprene from glucose ($C_6H_{12}O_6$) through the MEP and MVA pathways. Consider the following assumptions in your calculations.

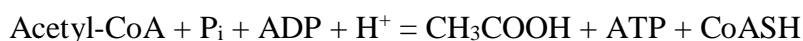
MEP-pathway:

4) IPP and DMAPP are formed through the MEP pathway in a 1:1 ratio.

5) Reactions of formation of the G3P, Pyr:

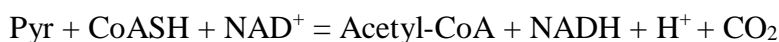
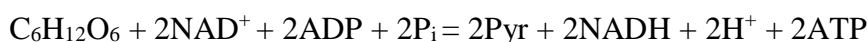


6) Reactions of regeneration of the Fd_{red} :



MVA-pathway:

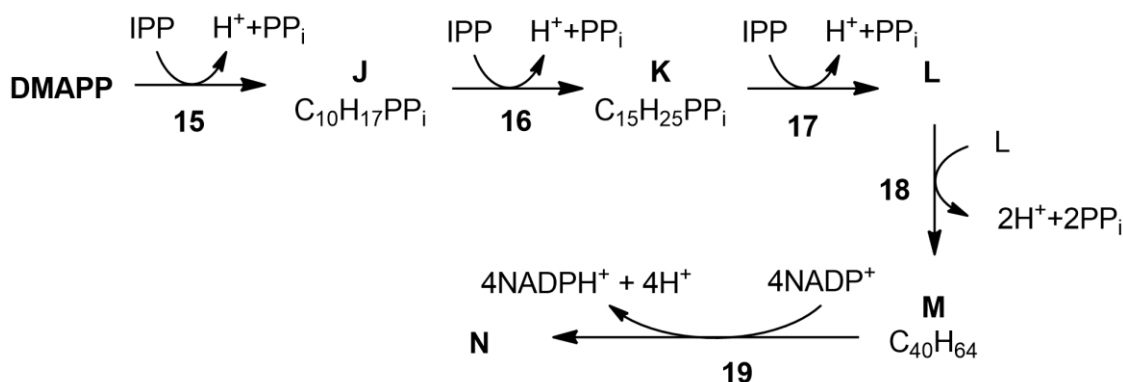
Reactions of formation of the Pyr, Acetyl-CoA:



The energy value in ATP equivalents of cofactors or substrates

Compound	Energy value
1 NADH	2.5 ATP
1 NADPH	2.5 ATP
1 CTP	1 ATP

8. One of the representatives of isoprenoids is lycopene (compound N), which is found in tomatoes and gives them their red color. Below is a schematic of the biosynthesis of lycopene from DMAPP and IPP. Draw the structural formulas of compounds J-N (geometric isomerism can be omitted). Additionally, it is known that N is symmetrical and twenty-two carbon atoms are involved in a continuous chain of conjugated double bonds.



The names of the enzymes catalyzing the corresponding stages are: 15, 16, 17, 18 – synthase; 19 - dehydrogenase or desaturase.

Explanatory information:

Pyr – pyruvic acid

G3P – glyceraldehyde 3-phosphate

MEP – 2-C-methylerythritol 4-phosphate

IPP – isopentenyl pyrophosphate

DMAPP – dimethylallyl pyrophosphate

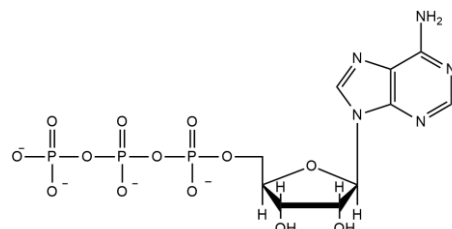
MVA – mevalonic acid

Fd_{ox}/Fd_{red} – oxidized and reduced forms of ferredoxin, containing the Fe³⁺/Fe²⁺ redox pair

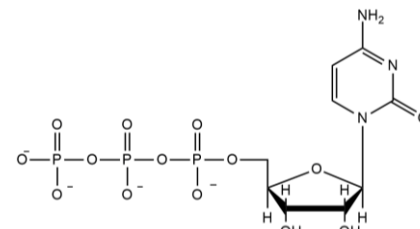
CoASH – coenzyme A

Acetyl-CoA – acetyl coenzyme A

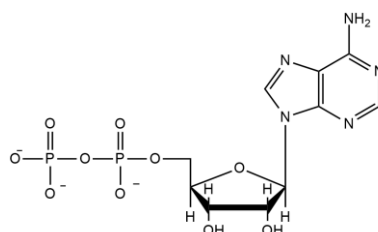
ATP – adenosine triphosphate



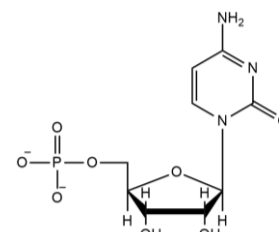
CTP – cytidine triphosphate



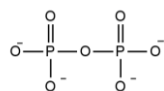
ADP – adenosine diphosphate



CMP – cytidine monophosphate



PP_i – pyrophosphate

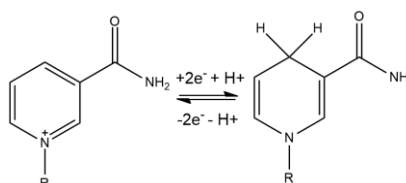


P_i – phosphate



NAD(P)⁺/NAD(P)H – oxidized and reduced forms of nicotinamide adenine dinucleotide (phosphate).

Below are the structures of the oxidized and reduced forms of nicotinamide.



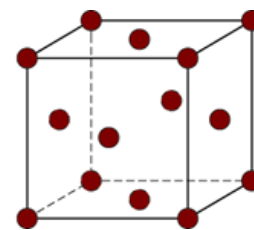
Problem 4

Metals **X**, **Y**, and **Z** are common components of heterogeneous bimetallic catalysts. The pair of metals **X** and **Y** is used in automotive catalysts for the reduction of nitric oxide into molecular nitrogen using carbon monoxide (*reaction 1*), metals **X** and **Z** serve as the components of catalysts for the afterburning of methane from the exhaust gases of automobile engines fueled by natural gas (*reaction 2*), and the pair of metals **Y** and **Z** is used in catalysts for the electrochemical processes occurring on the electrodes of alkaline hydrogen-oxygen fuel cells (*reactions 3 and 4*).

Questions:

1. Write the equations of the *reactions 1–4*.

The unit cell of metal **X** has a cubic face-centered structure (figure 1): atoms are located at all corners of the cube and at the centers of each of the cube faces. The unit cell parameter is equal to 3.890 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m).



The unit cell of metal **X**

2. Identify metal **X**, if the density of metal **X** is 12.01 g/cm³.

The pair of metals **X** and **Y** as well as the pair of metals **X** and **Z** form the structures of substitutional solid solutions in which some atoms of **X** are randomly substituted for the atoms of **Y** and **Z**, respectively, with maintaining a cubic face-centered structure. The substitutional solid solution **A** contains 15.26% of metal **X** and 84.74% of metal **Y** by weight, and the substitutional solid solution **B** contains 22.70% of metal **X** and 77.30 % of metal **Z** by weight. The unit cell parameters and densities of solid solutions **A** and **B** are shown in the table below.

Solid solution	Mass fraction of X , %	Mass fraction of Y , %	Mass fraction of Z , %	Unit cell parameter, Å	Density, g/cm ³
A	15.26%	84.74%	–	4.116	16.61
B	22.70%	–	77.30%	3.912	18.20

3. Calculate the average molar masses of **A** and **B**. Identify metals **Y** and **Z**.

Since heterogeneous catalytic processes occur at the interface between the reaction medium and the catalyst surface, it is necessary for catalytic applications to use nanoparticles based on solid solutions **A** and **B** with a high specific surface area.

4. Calculate the total surface area of 1 g of solid solution **A** which consists of spherical nanoparticles with a radius of 5 nm, using all necessary data from the table above.

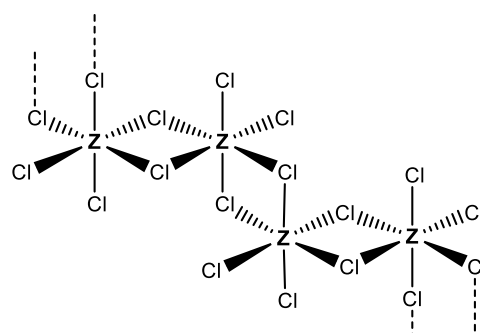
Note. The volume of a solid sphere is calculated according to the formula $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; the surface area of the sphere is expressed as $S = 4\pi r^2$, where r is the radius of the sphere.

When metal **X** reacts with concentrated nitric acid (*reaction 5*), the solution of salt **X**₁ is formed. Further cooling of this solution results in the crystallization of brown substance **X**₂ containing 39.94% of metal **X** by weight. The treatment of **X**₂ with a solution of potassium chloride acidified with hydrochloric acid (*reaction 6*), followed by evaporation of the solution, yields yellowish-brown crystals of compound **X**₃ (32.60% of metal **X** by weight). The treatment

of these crystals with gaseous chlorine at room temperature (*reaction 7*) results in the formation of bright red substance \mathbf{X}_4 , which is transformed back to \mathbf{X}_3 on heating above 150 °C.

5. Identify substances \mathbf{X}_1 – \mathbf{X}_4 , confirming the answer with necessary calculations. Draw the structural formula of \mathbf{X}_2 , if the molecules of \mathbf{X}_2 are known to be non-polar. Write the equations of the *reactions 5–7*.

Metals \mathbf{Y} and \mathbf{Z} do not interact with concentrated nitric acid, but they react with aqua regia (*reactions 8 and 9*) to form substances \mathbf{Y}_1 and \mathbf{Z}_1 , correspondingly. Heating of the substance \mathbf{Y}_1 at 120 °C (*reaction 10*) leads to its decomposition with the formation of red-brown vapors of substance \mathbf{Y}_2 made up of molecules with a dimeric structure, each consisting of a pair of flat squares joined by a common side. The same substance \mathbf{Y}_2 can be obtained directly from metal \mathbf{Y} by reaction with chlorine at 240 °C (*reaction 11*). The substance \mathbf{Z}_1 decomposes on heating to 300 °C (*reaction 12*), giving a red-brown substance \mathbf{Z}_2 with the structure consisting of chains of octahedra joined by common edges (figure 2). The same substance \mathbf{Z}_2 is also formed by the direct reaction of metal \mathbf{Z} with chlorine at 300 °C (*reaction 13*).



The structure of \mathbf{Z}_2

6. Identify substances \mathbf{Y}_1 , \mathbf{Y}_2 , \mathbf{Z}_1 , and \mathbf{Z}_2 . Write the equations of the *reactions 8–13*.

Problem 5

Heavy metals are toxic to humans and tend to accumulate in the body, causing chronic intoxication and various disorders of body functions. In the past, they were used to fatally poison people, but with the development of chemistry and medicine in the 19th century, methods for detecting and treating poisoning were discovered. Some heavy metals such as arsenic, lead, cadmium, nickel, tin, and antimony, among others, can be easily identified at high concentrations using qualitative analysis methods. Reagent solutions such as 5% Na_2S and 15% HCl can be used to detect them, as well as water baths.

Questions:

1. Propose a method for qualitative identification of aqueous solutions containing:

AsO_4^{3-} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} and Cd^{2+} ions using the reagents listed above. Describe the phenomena that occur during the reaction, such as the formation of gas, precipitation and changes in color.

2. Provide the equations for the reactions that occur during the proposed identification process.

Carbon monoxide (CO) is an extremely toxic gas that is odorless and can cause fatal poisoning. It is estimated to be the third leading cause of poisoning globally.

CO in the blood is bound to hemoglobin to form carboxyhemoglobin (HbCO), a strong complex. The conversion of 70% of hemoglobin to HbCO in the blood is critical.

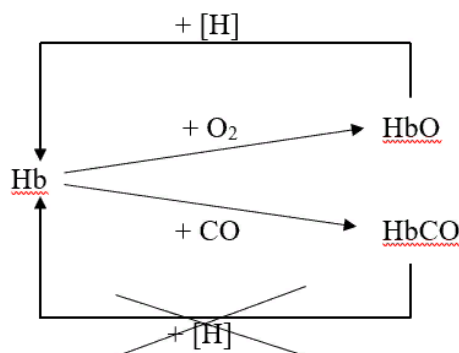
Qualitative and quantitative analysis of CO in blood can be done without isolating it first. One method for measuring carboxyhemoglobin uses spectroscopy, which relies on the difference in spectra between oxyhemoglobin (HbO) and HbCO.

During this process, two blood samples are compared: one with a mixture of HbCO and Hb (**sample A**) and one with only HbCO (**sample B**). Hb has a wide absorption band between 543 and 596 nanometers. HbCO has two bands in the range of 523 to 536 nanometers and 564 to 579 nanometers.

Solution A is prepared by adding an excess of a reducing agent, such as $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, to a pre-treated sample of blood. This reduces the HbO in the sample to deoxyhemoglobin (Hb). The HbCO in the original sample does not react with the reducing agent and remains unchanged.

Solution B is prepared by passing gaseous CO through a pre-mixed solution. This causes the Hb and HbO in the blood sample to completely convert to HbCO.

The following simplified diagram shows the conversion between these different forms:



3. Write the equation for the reduction reaction between an organic compound and ammonium sulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

4. Describe the laboratory procedure for obtaining pure compound.

5. Provide a mathematical equation for the law of light absorption and its name.

6. During spectrophotometric analysis, sometimes the instrument registers low optical density for the test solution. Suggest two methods to increase the optical density.

To quantify the HbO content in a blood sample, we prepared **solutions A** and **B** according to the procedure described above and obtained their spectra, which are shown in figure 1.

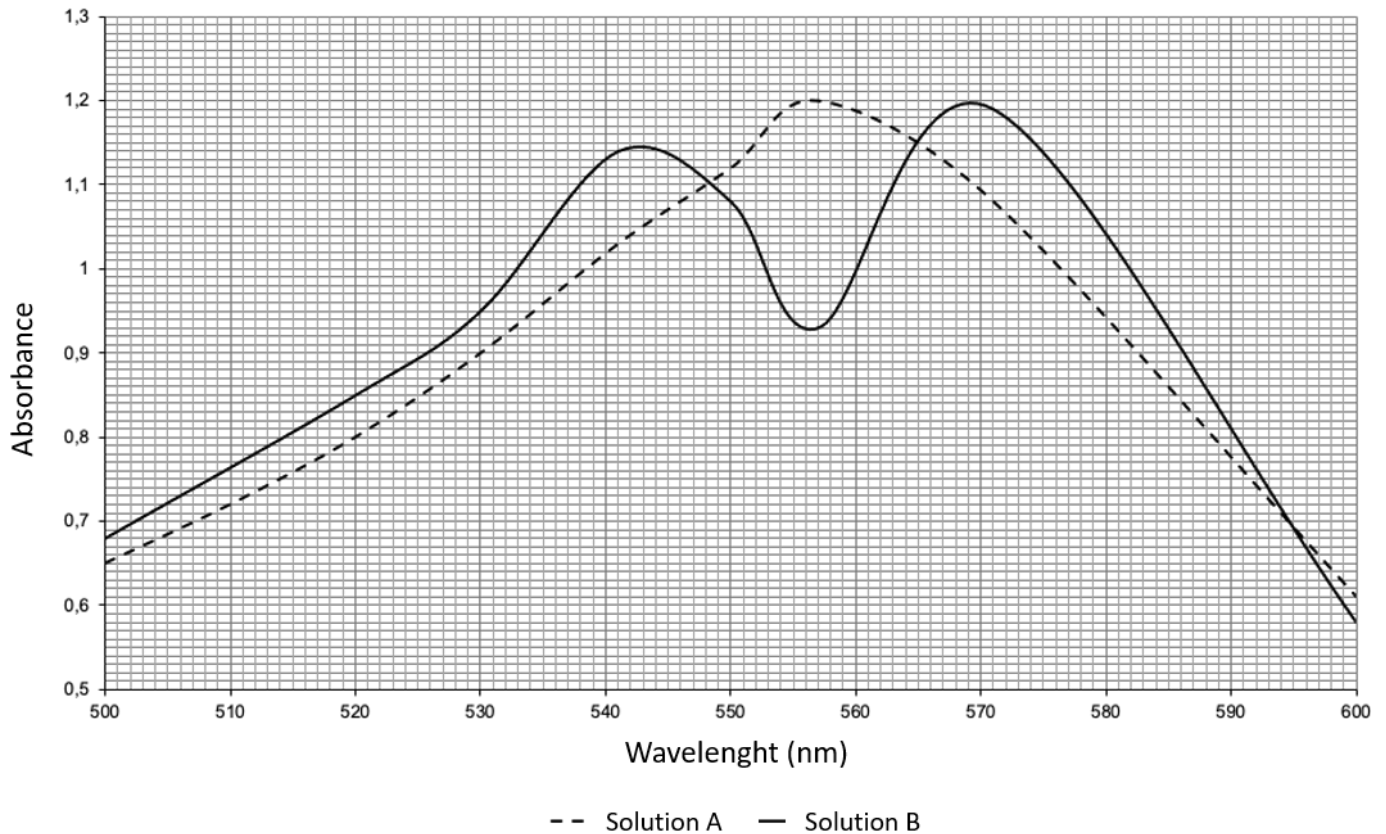


Figure 1 – VIS spectra of the studied solutions

To calculate the proportion of HbCO in total hemoglobin, we need to look at the spectra. When we superimpose two spectral curves on one graph, we can see three isobestic points, which are the points where the spectral lines intersect. The optical density value at the lowest wavelength is D_1 .

The value of optical density D_2 is equal at the point on the spectral curve of solution B at that wavelength when the distance between both curves is greatest relative to the wavelength axis near the first absorption maximum on the curve of solution B.

The optical density value D_3 is assumed to be equal at a point on the curve of solution A at the same wavelength as the optical density value D_2 .

The proportion of HbCO can be calculated using the following formula:

$$P = 100 - \frac{(D_2 - D_3) \cdot 100}{D_1 \cdot K}, \quad (1)$$

K is a coefficient equal to 0.372.

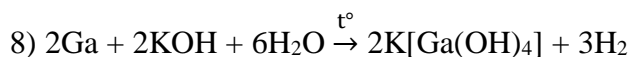
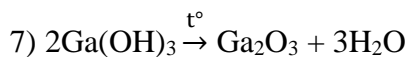
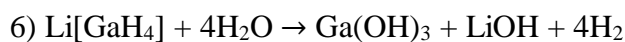
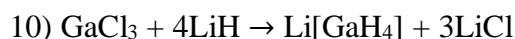
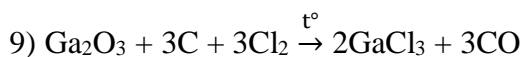
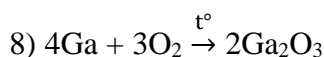
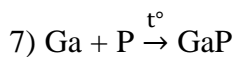
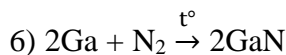
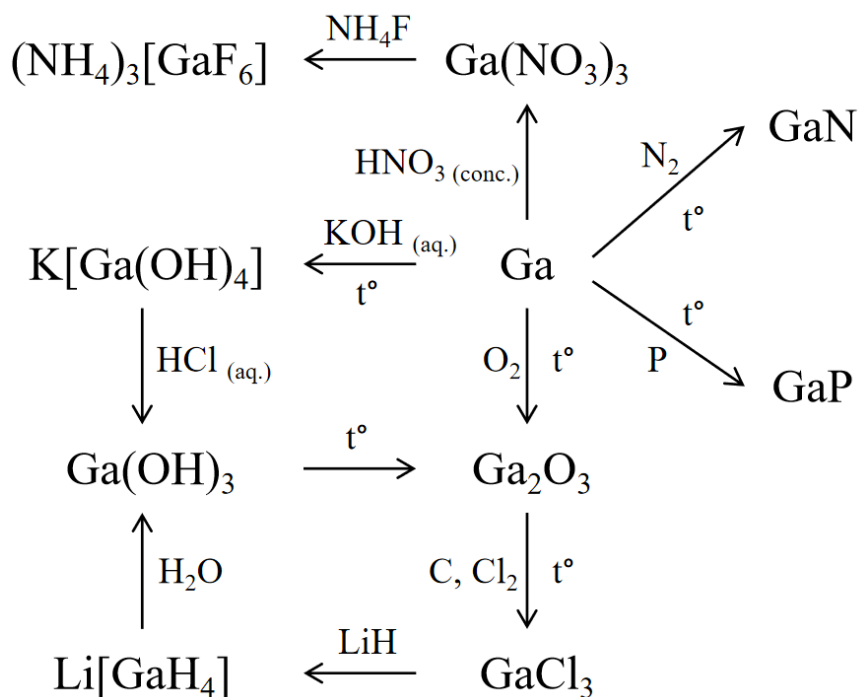
7. Using the spectra in the figure and equation (1), calculate the proportion of HbCO in the analyzed blood.

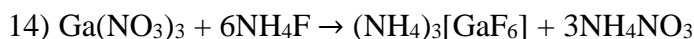
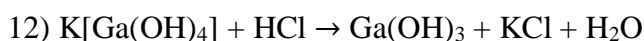
JUNIOR LEAGUE

SOLUTIONS

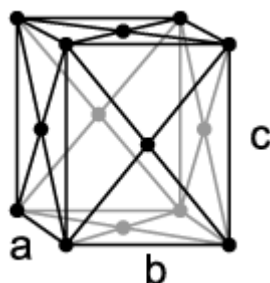
Problem 1

1. Substances **A** and **B** can be represented as X_3N_n and X_3P_n due to the valence of nitrogen and phosphorus. The mass fractions of **X** are equal to $\omega_X = \frac{3M(X)}{3M(X) + 14.01n} = 0.8327$ and $\omega_X = \frac{3M(X)}{3M(X) + 30.97n} = 0.6924$, respectively. Each of these equations leads to the ratio $M(X) = 23.24n$. At $n = 1$ the molar mass of **X** is close to sodium, but by the condition of the problem **X** has a low melting point, which is characteristic of only some metals. At $n = 3$ $M(X) = 23.24 \cdot 3 = 69.72$ g/mol, which corresponds to gallium, which melts in the hand. The following is a decoded scheme of the substances.





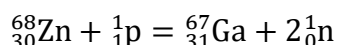
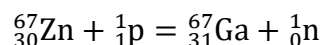
2. Each unit cell contains $(8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2) \cdot 2 = 8$ gallium atoms (the vertex belongs to eight cells, and the face belongs to two). Let's find the volume of the unit cell. $V_{cell} = abc = 4.519 \cdot 10^{-10} \cdot 7.658 \cdot 10^{-10} \cdot 4.526 \cdot 10^{-10} = 1.566 \cdot 10^{-28} m^3$. Then determine the number of unit cells in $1 cm^3 (10^{-6} m^3)$. $N_{cell} = \frac{10^{-6}}{1.566 \cdot 10^{-28}} = 6.389 \cdot 10^{21}$. Mass of gallium atom $m = \frac{M}{N_A} = \frac{69.72}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.158 \cdot 10^{-22} g$. Next, we determine the density of gallium $\rho_{Ga} = 1.158 \cdot 10^{-22} \cdot 6.389 \cdot 10^{21} \cdot 8 = 5.92 \frac{g}{cm^3}$. The obtained density is very close to the real value of gallium density ($5.91 g/cm^3$).



3. Let's find the area of the back side of the hand $S = 1.9 \cdot 0.01 = 0.019 m^2$. The area occupied by the "tattoo" is $S_{alloy} = 0.019 \cdot 1/3 = 0.006333 m^2$. Let's find the volume of the alloy $V = 0.006333 \cdot 20 \cdot 10^{-6} = 1.2667 \cdot 10^{-7} m^3$. The ratio of Ga and In masses: $\frac{m_{Ga}}{m_{In}} = \frac{\rho_{Ga} \cdot V_{Ga}}{\rho_{In} \cdot V_{In}} = \frac{5.92 \cdot 1.03 \cdot V_{Ga}}{7.02 \cdot V_{In}} = 0.8686 \frac{V_{Ga}}{V_{In}} = 4$. $\frac{V_{Ga}}{V_{In}} = 4.6051$. Hence $V_{Ga} = 1.04 \cdot 10^{-7} m^3$, $V_{In} = 2.26 \cdot 10^{-8} m^3$. Далее находим массу сплава $m = 1.04 \cdot 10^{-7} \cdot 6.098 \cdot 10^6 + 2.26 \cdot 10^{-8} \cdot 7.02 \cdot 10^6 = 0.79 g$.

4. The problem of transmitting moisture, light and heat can be solved by creating a porous transparent polymer base.

5. We round the relative atomic mass of Ga to an integer and subtract 3 from it. We get $a = 67$. The nuclear reactions:



Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correct definition of X – 1 point. For each correctly defined substance A-I, 0.5 points. For each of the reactions 1-11, 0.5 points.	11

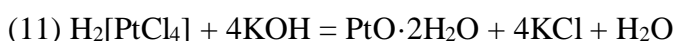
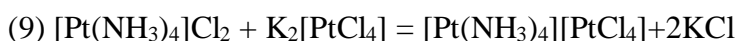
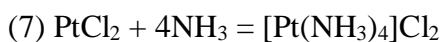
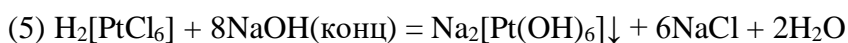
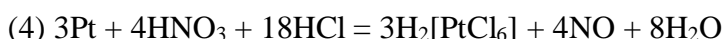
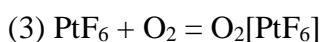
2	Determination of the number of Ga atoms in a unit cell – 1 point. Correct estimation of the number of unit cells – 1 points (in terms of any volume), Correctly found the density of Ga – 1 points.	3
3	Determining the volume of the alloy – 1 points. Determination of alloy mass – 2 points.	3
4	Correct answer to the question – 1 point. Other variants of answers not contradicting the laws of physics and chemistry are allowed.	1
5	1 point for each correct nuclear reaction.	2
	TOTAL:	20

Problem 2

1. From the above data, it can be assumed that the unknown metal is platinum (which is also confirmed by calculation through mass fractions of compound X9), respectively, unknown substances:

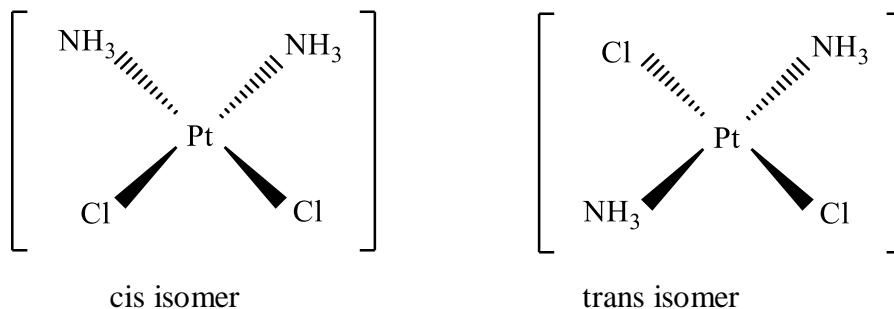
X - Pt, X1 - Cs₂Pt, X2 – PtF₆, X3 – O₂[PtF₆], X4 – H₂[PtCl₆], X5 – Na₂[Pt(OH)₆], X6 – PtCl₂, X7 – [Pt(NH₃)₄]Cl₂, X8 – K₂[PtCl₄], X9 – [Pt(NH₃)₄][PtCl₄], X10 – H₂[PtCl₄], X11 – PtO·2H₂O, X12 – PtCl₃.

Reaction equations:

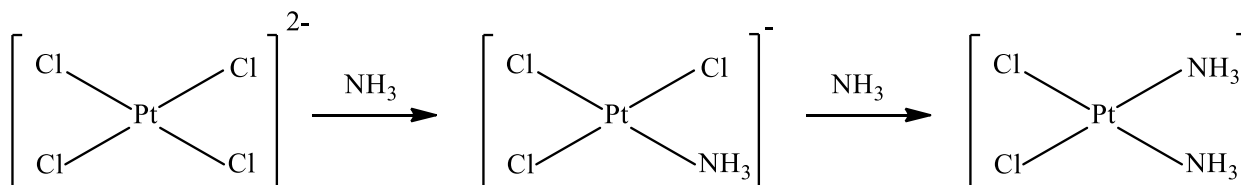
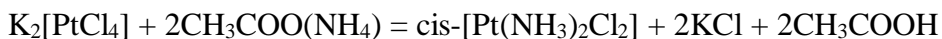


3. It is also known that compound X9 has the same empirical formula as the unknown Peyronet's salt and Reise's salt, which are also cis and trans isomers. From the information on

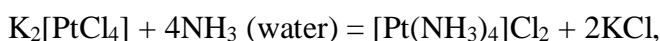
the mass content of the elements: Pt – 65% ; N – 9.33%; Cl -23.67%; H – 2%, we determine the composition: $\text{PtN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ and assume that this compound is $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, then cis and trans isomers:



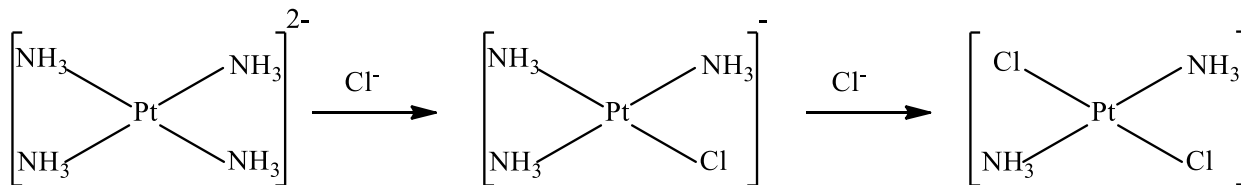
Compound X8 - $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. When this compound interacts with ammonium salts, for example, ammonium acetate, a cis isomer is formed. The first NH_3 ligand is embedded in any of the four positions, replacing Cl^- , but since Cl^- has a greater trans effect than NH_3 , the second NH_3 is replaced in the trans position to Cl^- and, consequently, the cis position to the first NH_3 :



Accordingly, in order to obtain a trans isomer, it is first necessary to change the inner sphere of the coordination compound, for this a reaction can be proposed:



where NH_3 ligands become the inner sphere, and now after interaction with Cl^- , a greater trans effect of Cl^- will manifest itself, and in the next stage the second ligand Cl^- is introduced into the trans position.



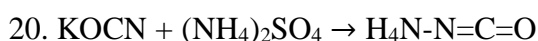
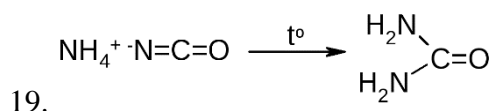
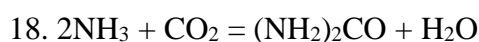
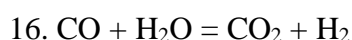
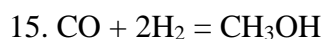
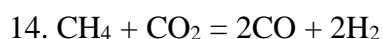
Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correct equations of reactions 1- 12: 1 point for each reaction	12
2	Correct proposed and justified synthesis of the isomer: 3.5 points for each synthesis; Correct isomer structural formula: 0,5 point for each structural	8
	TOTAL:	20

Problem 3

1. **X** – N₂, **Y** – H₂, **A** – NH₃, **B** – CH₄, **C** – CO, **D** – CH₃OH, **E** – CO₂, **F** – Fe(CO)₅,
G – H₄N-N=C=O, **K** – (NH₂)₂CO.

2. Reaction equations:



3. Le Chatelier's principle: if any external influence is exerted on a system in a state of equilibrium, the system will strengthen the direction of the process, which weakens the effect of this influence, and the equilibrium position will shift in the same direction.

In order to shift the equilibrium towards the formation of products, the process is better carried out at high pressures and low temperatures. In fact, the process is carried out at high temperatures due to the low reaction rate with the use of catalysts.

4. Autothermal reforming allows compensating endothermic nature of the steam and carbon dioxide conversions (*reactions 2 and 4*) by releasing heat during the partial oxidation of methane (*reaction 3*).

5. $Q = -\Delta H_r$

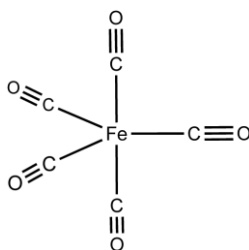
Enthalpy of the reaction to produce **E** from **C**:

$$\Delta H_f^0(E) = \Delta H_r(3) - \Delta H_r(4) = -35,4 - (+247) = -282,2 \text{ kJ/mole}$$

Enthalpy of water formation:

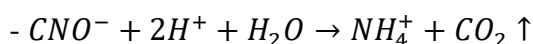
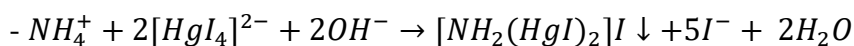
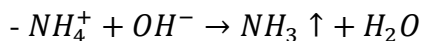
$$\Delta H_f^0(H_2O) = \Delta H_r(3) - \Delta H_r(2) = -35,4 - (+232,1) = -267,5 \text{ kJ/mole}$$

6. Structure of **F**:



7. Carbamide

8. Any suitable qualitative reaction for cyanate and ammonium. For example, alkali on ammonium - no release of ammonia, potassium tetraiodomercurate on ammonium (Nessler's reagent) - no red-brown precipitate, decomposition of cyanate under the action of strong acids - no gas is released.



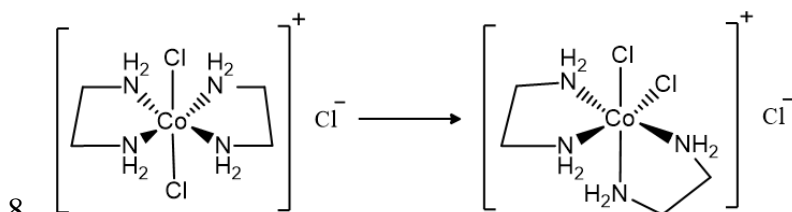
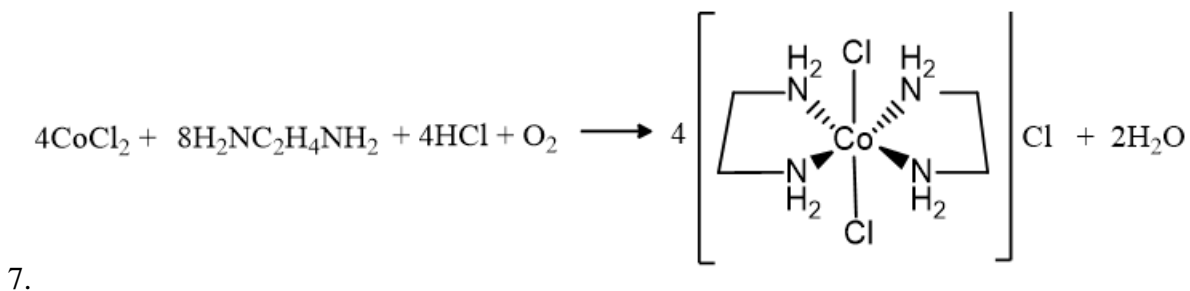
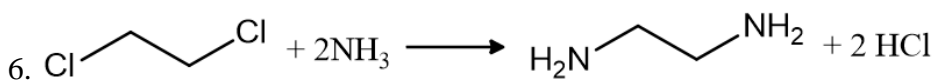
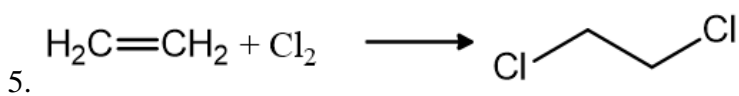
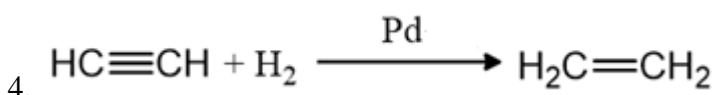
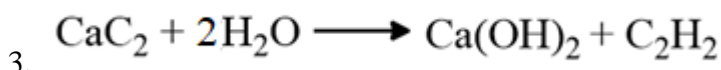
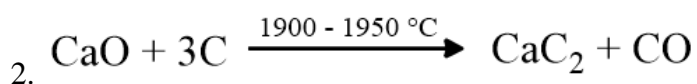
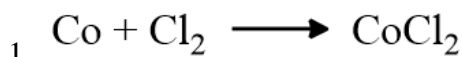
Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	For correct identification of X, Y, A, B, C, D, E, F, G, K - 0,5 p each	5
2	For correct equations of <i>reactions 1-10</i> - 1 p each	10
3	For correct conditions of carrying out the Haber-Bosch process according to Le Chatelier's principle. For correct actual conditions of realization on the production - 0,5 p each	1
4	For the correct argumentation of the use of autothermal reforming	0.5
5	Calculated enthalpies of the reaction of the production of substance E from C and the formation of water - 0.75 p each.	1.5
6	The structure of F is drawn	0.5
7	For the correct other name of substance K	0.5
8	For the qualitative reaction	1
	TOTAL:	20

Problem 4

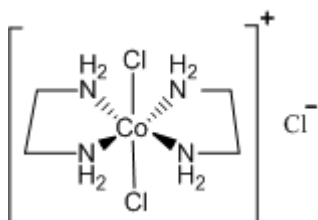
1)

A	Co	F	C ₂ H ₄
B	CoCl ₂	G	C ₂ H ₄ Cl ₂ 1,2-dichloroethane
C	C	H	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ (en – ethylenediamine)
D	CaC ₂	X	[CoCl ₂ (en) ₂]Cl trans-Dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride
E	C ₂ H ₂	Y	[CoCl ₂ (en) ₂]Cl cis-Dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride

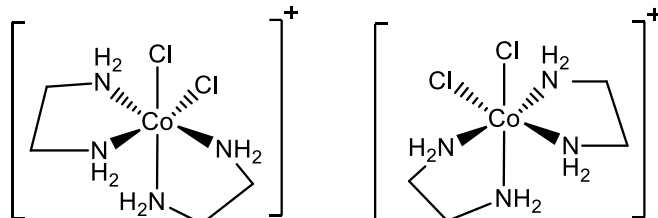


2)

Structural formula of **X**:

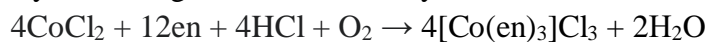


Y is a racemate consisting of two optical isomers **Y₁** and **Y₂**

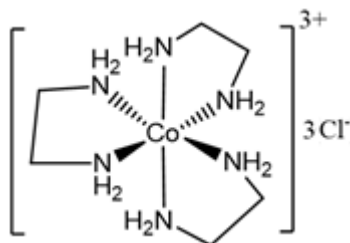


3)

By increasing the amount of ethylenediamine in the reaction we get:



Structural formula of compound **Z**:



4)

Werner developed the fundamentals of the chemistry of complex compounds (coordination chemistry). Any such answer is counted as correct.

Evaluation system:

N^o question	Evaluation system	Evaluation, points
1.	For each correctly identified substance A-H , 0.5 points. For each of reactions 1-6 , 0.5 points. For correct answers 7 and 8, 1 point	9
2.	Correctly depicted structural formulas of X , Y₁ and Y₂ 2 points each	6
3.	Correctly written reaction 1 point. Correctly depicted structural formula Z - 2 points	3
4.	Correct section of chemistry	2
	TOTAL:	20

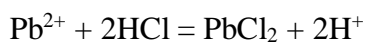
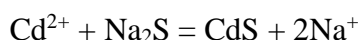
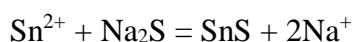
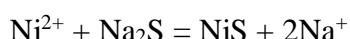
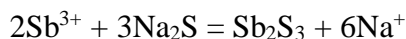
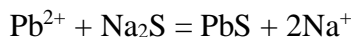
Problem 5

1. Any technique that allows for unambiguous identification of solutions is acceptable.

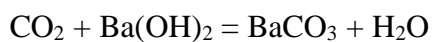
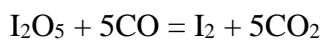
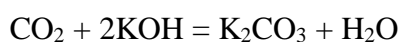
The table of interaction with reactants:

	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺
Na ₂ S	-	black ↓	orange ↓	black ↓	brown ↓	yellow ↓
HCl	-	white ↓ Solubility increases significantly when heated	-	-	-	-

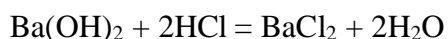
2. Reaction equations:



3. Reaction equations:



4. Reaction equation:



5. The equivalence point can be determined in several ways. The most commonly used methods are titration with an acid-base indicator and conductometric titration.

6. Calculation of concentration of Ba(OH)₂ in the analyzed solution:

$$C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = [\text{C}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})] / [2V(\text{Ba}(\text{OH})_2)] = (0,0050 \cdot 0,00008) / (2 \cdot 0,020) = 0,00001 \text{ M} = 0,0100 \text{ mM}$$

7. Dilution of the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution can be neglected due to the release of a insignificantly small amount of water.

The amount of the reactant $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,0170 - 0,0100 = 0,007 \text{ mmol}$$

$$n(\text{CO}) = 0,035 \text{ mmol}$$

$$C(\text{CO})_{\text{in air}} = (0,035 \cdot 28 \cdot 1000) / (20) = 49 \text{ mg/m}^3$$

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	For each correct identification of the substance – 1 point * 6	6
2	For each correct reaction equation – 1 point * 6	6 (maximum)
3	For each correct reaction equation – 1 point * 5	5 (maximum)
4	For the correct reaction equation	1
5	For writing down fundamentally different approaches – 2 points * 2	4
6	Correct calculation	4
7	Correct calculation	4
	TOTAL:	30

SENIOR LEAGUE

SOLUTIONS

Problem 1

1. The pressure of gas in a cavitation bubble is calculated by the formula:

$$p = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 18.42 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}}{1.5 \cdot 10^{-4} m} = 245.6 Pa$$

Similarly, the radius of a bubble with gas pressure of 100 atmospheres is calculated as:

$$r = \frac{2\sigma}{p} = \frac{2 \cdot 18.42 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}}{100 \cdot 101325 Pa} = 3.6 \cdot 10^{-9} m$$

The minimum possible radius of a stable bubble is calculated as:

$$r_{min} = \frac{4}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi \rho_{liquid} g} \right)^{1/4} = \frac{4}{3} \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 298.15 K}{\pi \cdot 661 \frac{kg}{m^3} \cdot 9.8 \frac{m}{s^2}} \right)^{1/4} = 8.9 \cdot 10^{-7} m$$

Therefore, it can be seen that the cavitation bubble with a pressure of 100 atmospheres is unstable and will collapse. In practice, there are oscillations of compression and expansion of the cavitation bubble.

2. Let's calculate the number of moles of $C_6H_{14}^*$ in one cavitation bubble:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{245.6 Pa \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (1.5 \cdot 10^{-4} m)^3}{8.314 \frac{J}{mole \cdot K} \cdot 10000 K} = 4.176 \cdot 10^{-14} mole$$

Then, in 1 liter of n-hexane, the number of moles of $C_6H_{14}^*$, formed per second will be:

$$\frac{d[C_6H_{14}^*]}{dt} = 4.176 \cdot 10^{-14} mole \cdot \frac{40420 bubbles}{s \cdot cm^3} \cdot 1000 cm^3 = 1.688 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{s}$$

Therefore, $k_0 = 1.688 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{l \cdot s}$

3. The activation energy in this case will be the difference in energies between the transition state and the reactant:

$$\begin{aligned} E_A &= (-236.439816 Eh + 236.614308 Eh) \cdot 4.359 \cdot 10^{-18} \frac{J}{Eh} \cdot 6.02 \cdot \frac{10^{23}}{mole} \\ &= 457887.6 \frac{J}{mole} \end{aligned}$$

4. The rate constants are obtained from the Eyring equation as:

$$\begin{aligned} k_{298.15 K} &= \frac{1.38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 298.15 K}{6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s} \cdot \frac{8.68 \cdot 10^{18}}{1.16 \cdot 10^{15}} \cdot \exp \left(\frac{-457887.6 \frac{J}{mole}}{8.314 \frac{J}{mole \cdot K} \cdot 298.15 K} \right) \\ &= 2.78 \cdot 10^{-64} \end{aligned}$$

$$k_{4700.15 K} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 4700.15 K}{6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s} \cdot \frac{3.29 \cdot 10^{50}}{1.56 \cdot 10^{48}} \cdot \exp\left(\frac{-457887.6 \frac{J}{mole}}{8.314 \frac{J}{mole \cdot K} \cdot 4700.15 K}\right)$$

$$= 1.68 \cdot 10^{11}$$

$$k_{10000 K} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 10000 K}{6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s} \cdot \frac{6.23 \cdot 10^{65}}{3.90 \cdot 10^{64}} \cdot \exp\left(\frac{-457887.6 \frac{J}{mole}}{8.314 \frac{J}{mole \cdot K} \cdot 10000 K}\right)$$

$$= 1.35 \cdot 10^{13}$$

As we can see, the activation barrier for breaking the C-C bond is quite high, so at low temperatures the reaction does not proceed. However, cavitation bubbles (including those created by pistol shrimp) have very high temperatures, so the decomposition reaction occurs almost instantaneously.

5. We observe that k_0 is much smaller than k_1 , therefore we can conclude that $C_6H_{14}^*$ reacts almost instantaneously. This means that the rate of formation of $C_6H_{14}^*$ is approximately equal to its rate of consumption, so we can use the principle of quasi-steady state concentrations.

6. In almost all reactions, we are dealing with unstable particles. Therefore, using the principle of quasi-steady state concentrations, we can write the following system of equations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[C_6H_{14}^*]}{dt} = k_0 - k_1[C_6H_{14}^*] = 0 \\ \frac{d[C_3H_7]}{dt} = 2k_1[C_6H_{14}^*] - k_2[C_3H_7] - k_3[C_3H_7][H] = 0 \\ \frac{d[H]}{dt} = k_2[C_3H_7] - k_3[C_3H_7][H] = 0 \\ \frac{d[C_3H_6]}{dt} = k_2[C_3H_7] \\ \frac{d[C_3H_8]}{dt} = k_3[C_3H_7][H] \end{array} \right.$$

Solving the system of equations, we arrive at:

$$\frac{d[C_3H_6]}{dt} = k_0$$

$$\frac{d[C_3H_8]}{dt} = k_0$$

It is logical that the limiting reaction will be reaction (1), as only k_0 is present in the final expressions and its values determine the rate of the entire reaction. Also, k_0 has the smallest numerical value.

We have confirmed that the rate of formation of propylene can be described by a zero-order reaction, so $[C_3H_6] = [C_3H_6]_0 + k_0t$ since we did not have any propylene initially, we can write:

$$t = \frac{1 \frac{\text{mole}}{\text{l}} \cdot 1\text{l}}{k_0} = \frac{1 \frac{\text{mole}}{\text{l}} \cdot 1\text{l}}{1.688 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{l} \cdot \text{s}}} = 592417 \text{ second}$$

7. By the formula, we see that the value of the exponent in the denominator will approach zero as $t \rightarrow \infty$, so we can neglect the term with the exponent:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \frac{4000 \frac{\text{bubbles}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}}{0.09896} = 40420 \frac{\text{bubbles}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$$

Our constant rate of cavitation bubble formation is 40420 bubbles per second in one cubic centimeter. The time required to reach 99% of this rate will be:

$$t = \frac{-7 \text{ s}}{22500} \cdot \ln \left(\frac{\frac{-4000 \frac{\text{bubbles}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}}{0.99 \cdot 40420 \frac{\text{bubbles}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}} + 0.09896}{-2.901} \right) = 0.0025 \text{ second}$$

8. It is evident that the bubble formation rate reaches a plateau quite quickly, so our approximation that k_0 is constant throughout the experiment can be considered valid. Based on the solution in question 6, we have concluded that the rate of n-hexane decomposition, propylene and propane formation is constant, resulting in a reaction with a total zero order. This can be explained physically by the fact that chemical reactions in cavitation bubbles occur rapidly, and the limiting stage is precisely the rate of cavitation bubble formation, which depends only on the frequency of the ultrasonic radiation and its power, both of which have constant values in our experiment.

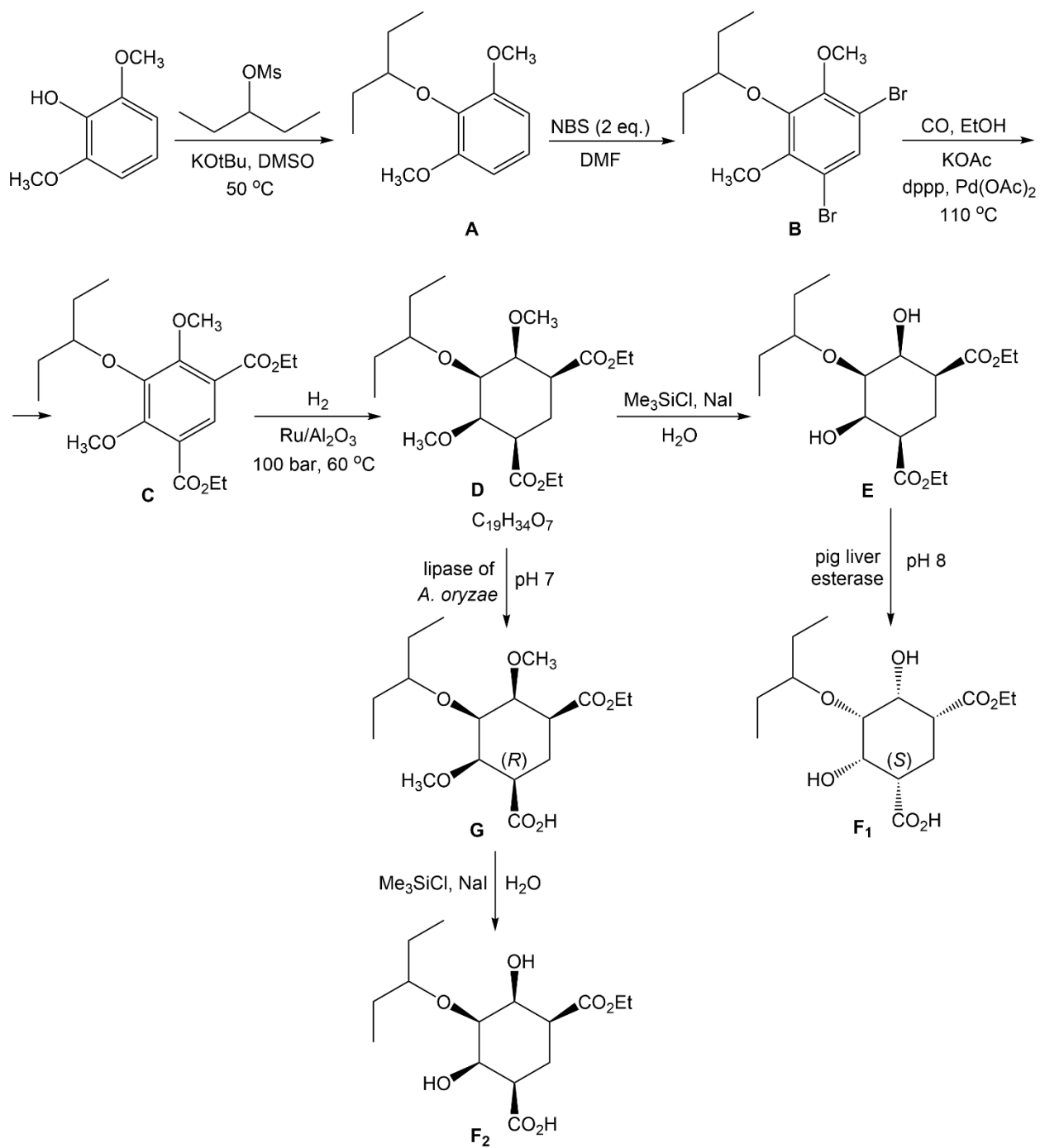
Evaluation system:

Nº question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correctly calculated pressure in a cavitation bubble – 0.5 point Correctly calculated bubble radius – 0.5 point Correct answer to the question about bubble stability – 1 point	2
2	Correctly calculated rate constant k_0 – 3 points	3
3	Correctly calculated activation energy – 1.5 points	1.5
4	Correctly calculated rate constant k_1 – 2 points Correct answer to the question about the possibility of the reaction taking place – 0.5 point	3

	Correct answer to the question about the possibility of the reaction occurring in a cavitation bubble created by a pistol shrimp – 0.5 point	
5	Correct answer to the question about the applicability of the principle of quasi-steady-state concentrations – 2 points	2
6	Obtained correct expression for the rates of formation of propane and propylene – 2.5 points Correct answer to the question about the limiting stage – 0.5 point Correct calculation of time – 1 point	4
7	Obtained value of the constant rate of formation of cavitation bubbles – 1.5 points Correct calculation of time – 1 point	2.5
8	Provided a reasonable explanation for the reaction having a zero order – 2 points	2
	TOTAL:	20

Problem 2

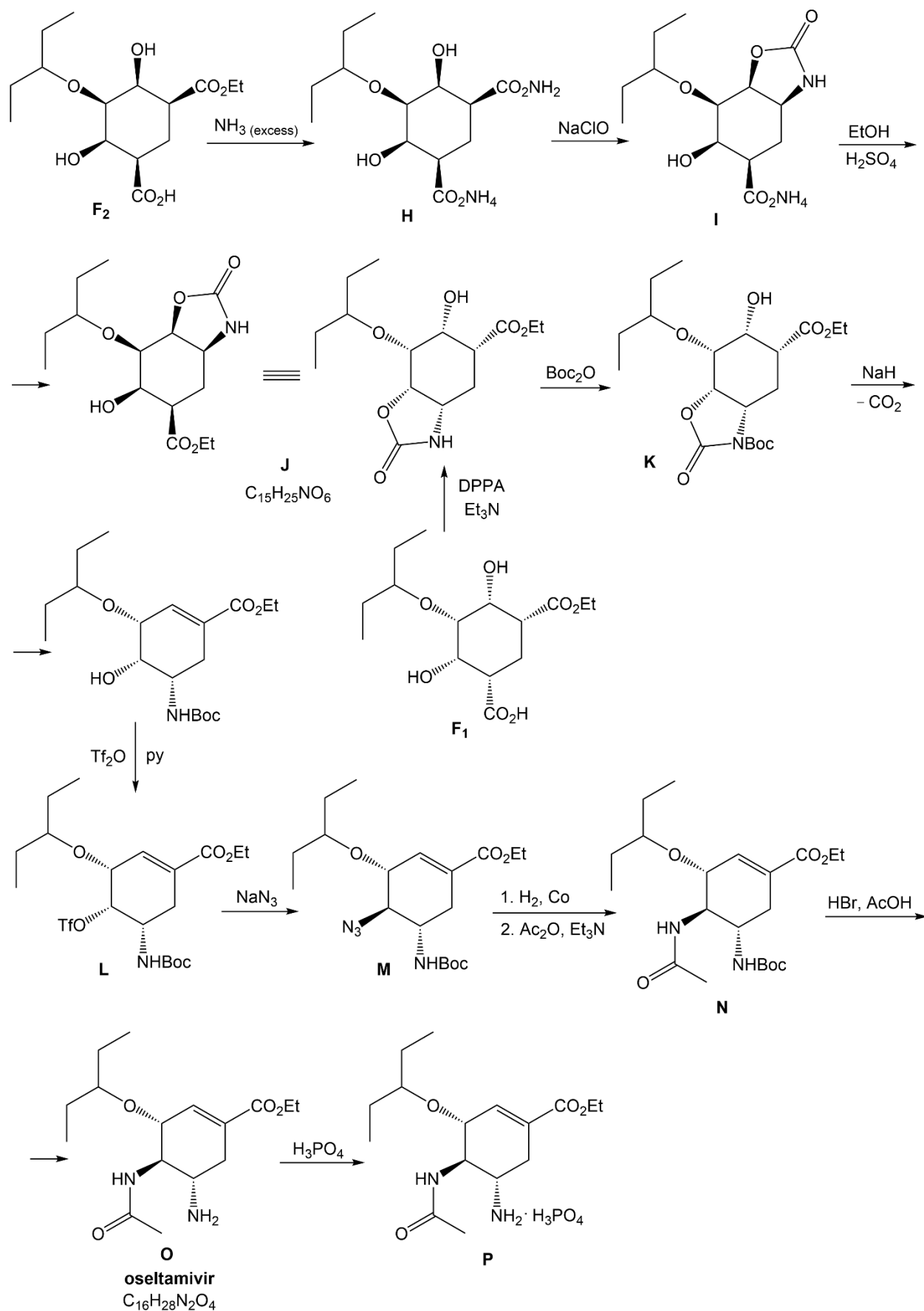
1. (3*R*,4*S*,5*R*)-3,4,5-Trihydroxycyclohex-1-ene-1-carboxylic acid. Since the molecule of shikimic acid has three asymmetric centers, the number of stereoisomers is $2^3 = 8$.
- 2.



3. The yield of **F₁** in reaction **E** → **F₁**: $0.964 \times 0.980 = 0.945$, or 94.5%.

The yield of **G** in reaction **D** → **G**: $0.998 \times 0.994 = 0.992$, or 99.2%.

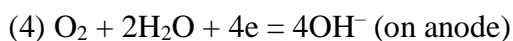
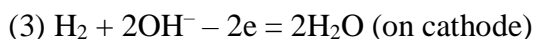
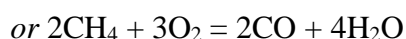
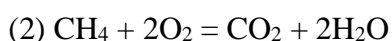
4.

Source: *J. Org. Chem.* 2008, 73, 13, 4895–4902. <https://doi.org/10.1021/jo800264d>

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correct IUPAC name of shikimic acid — 0.5 points Correct identification of the configuration of all asymmetric centers — 1 point Correct identification of the number of stereoisomers — 0.5 points	2
2	Correct structural formulas of compounds A – E, G, F₁ and F₂ with the indication of stereochemistry — by 1 point for each (if the configuration of asymmetric centers is incorrect or absent, then by 0.5 points for each of the structures D, E, G, F₁ and F₂)	8
3	Correct calculation of reaction yields — by 0.5 points for each	1
4	Correct structural formulas of compounds H – P with the indication of stereochemistry — by 1 point for each (if the configuration of asymmetric centers is incorrect or absent, then by 0.5 points for each structure)	9
	TOTAL:	20

Problem 4



2. Let us determine the number of formula units, that is the number of atoms of metal **X**, in one unit cell. The atoms situated at the corners of the cube (8 pieces) share 1/8 part to a cell, since each of them is shared by eight unit cells at once; the atoms located at the centers of the faces (6 pieces) share 1/2 part to a cell, since each of them is shared by two unit cells at once. The number of formula units in the unit cell of **X** is $Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$.

By expressing the mass of one unit cell in terms of the number of formula units (the number of atoms of metal **X**), the following expression linking the density and atomic mass of metal **X** can be obtained:

$$\rho_X = \frac{m}{V} = \frac{A_r(\mathbf{X}) \cdot Z}{V \cdot N_A} = \frac{A_r(\mathbf{X}) \cdot Z}{a^3 \cdot N_A}$$

$$\text{Hence, } A_r(\mathbf{X}) = \frac{\rho_X \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{12.01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} (3.890 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}}{4} = 106.4 \text{ g/mole,}$$

metal **X** is **palladium**.

3. To calculate the average molar masses of **A** and **B**, we can use the above formula. The number of formula units in **A** and **B** is equal to 4 due to maintaining the cubic face-centered structure during the formation of a solid solution.

$$M_{av}(\mathbf{A}) = \frac{\rho_A \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{16.61 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (4.116 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}}{4} =$$

$$= 174.3 \frac{\text{g}}{\text{mole}}$$

$$M_{av}(\mathbf{B}) = \frac{\rho_B \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{18.20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (3.912 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}}{4} =$$

$$= 164.0 \frac{\text{g}}{\text{mole}}$$

The average molar masses of **A** and **B** can be related to the atomic masses of their constituent metals as follows:

$M_{av}(\mathbf{A}) = A_r(\mathbf{X}) \cdot x_A(\mathbf{X}) + A_r(\mathbf{Y}) \cdot x_A(\mathbf{Y})$, where $x_A(\mathbf{X})$ and $x_A(\mathbf{Y})$ are molar fractions of **X** and **Y** in **A**;

$M_{av}(\mathbf{B}) = A_r(\mathbf{X}) \cdot x_B(\mathbf{X}) + A_r(\mathbf{Z}) \cdot x_B(\mathbf{Z})$, where $x_B(\mathbf{X})$ and $x_B(\mathbf{Y})$ are molar fractions of **X** and **Y** in **B**.

In the problem the mass fractions are given, so it is necessary to relate them to the mole fractions:

$x_A(\mathbf{X}) = \frac{n(\mathbf{X})}{n(\mathbf{A})} = \frac{m(\mathbf{X})/A_r(\mathbf{X})}{m(\mathbf{A})/M_{av}(\mathbf{A})} = \omega_A(\mathbf{X}) \frac{M_{av}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{X})}$, where $\omega_A(\mathbf{X})$ is the mass fraction of **X** in **A**;

$x_A(\mathbf{Y}) = \frac{n(\mathbf{Y})}{n(\mathbf{A})} = \frac{m(\mathbf{Y})/A_r(\mathbf{Y})}{m(\mathbf{A})/M_{av}(\mathbf{A})} = \omega_A(\mathbf{Y}) \frac{M_{av}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{Y})}$, where $\omega_A(\mathbf{Y})$ is the mass fraction of **Y** in **A**.

Substituting numerical values, we get:

$$x_A(\mathbf{X}) = \omega_A(\mathbf{X}) \frac{M_{av}(\mathbf{A})}{A_r(\mathbf{X})} = 0.1526 \cdot \frac{174.3}{106.4} = 0.25, \text{ then } x_A(\mathbf{Y}) = 1 - x_A(\mathbf{X}) = 0.75.$$

Expressing from the above expression, we get:

$$A_r(\mathbf{Y}) = \omega_A(\mathbf{Y}) \frac{M_{av}(\mathbf{A})}{x_A(\mathbf{Y})} = 0.8474 \cdot \frac{174.3}{0.75} = 196.9, \text{ metal } \mathbf{Y} \text{ is } \mathbf{gold}.$$

Performing similar calculations for **B**, we find:

$$x_B(\mathbf{X}) = \omega_B(\mathbf{X}) \frac{M_{av}(\mathbf{B})}{A_r(\mathbf{X})} = 0.2270 \cdot \frac{164.0}{106.4} = 0.35, \text{ then } x_A(\mathbf{Y}) = 1 - x_A(\mathbf{X}) = 0.65.$$

$$A_r(\mathbf{Z}) = \omega_A(\mathbf{Z}) \frac{M_{av}(\mathbf{B})}{x_A(\mathbf{Z})} = 0.7730 \cdot \frac{164.0}{0.65} = 195.0, \text{ metal } \mathbf{Z} \text{ is } \mathbf{platinum}.$$

4. Let us calculate the number of spherical nanoparticles with a radius $r = 5$ nm which make up $m_{tot} = 1$ g of solid solution **A** (m_1 is the mass of one nanoparticle, V_1 is the volume of one nanoparticle):

$$N = \frac{m_{tot}}{m_1} = \frac{m_{tot}}{\rho V_1} = \frac{m_{tot}}{\frac{4}{3}\pi\rho r^3} = \frac{1 \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi \cdot 16.61 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 1.15 \cdot 10^{20}.$$

The surface area of one nanoparticle is equal to $S_1 = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot (5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 = 3.14 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$.

The total surface area is $S = S_1 N = 3.14 \cdot 10^{-18} \cdot 1.15 \cdot 10^{20} = 361.1 \text{ m}^2$.

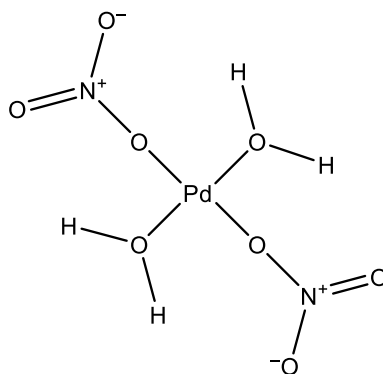
5. The dissolution of metallic palladium in concentrated nitric acid leads to the formation of a solution of palladium(II) nitrate (**X₁**):



For substance **X₂**, which crystallizes when a solution of palladium(II) nitrate is cooled, the molar mass can be calculated:

$$M(\mathbf{X}_2) = \frac{A_r(\text{Pd})}{\omega(\text{Pd})} = \frac{106.42}{0.3994} = 266.45.$$

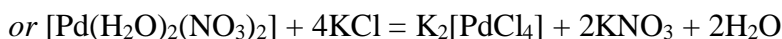
By subtracting the atomic mass of one palladium atom (-106.42) and two nitrate ions (-62×2) from the obtained value of the molar mass $M(\mathbf{X}_2)$, we get the value of 36.03, which agrees well with the molar mass of two water molecules. Thus, the molecular formula of **X₂** is $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. Since this substance is composed of non-polar molecules, it has the following structure:



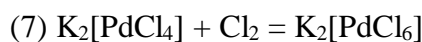
For the substance **X₃**, which is formed as a result of treatment of **X₂** with a potassium chloride solution acidified with hydrochloric acid, followed by evaporation of the solution, the molar mass can also be calculated:

$$M(\mathbf{X}_2) = \frac{A_r(\text{Pd})}{\omega(\text{Pd})} = \frac{106.42}{0.3260} = 326.44.$$

Taking into account the conditions of the reaction and the aspects of the coordination chemistry of palladium, it is not difficult to determine that this molar mass corresponds to potassium tetrachloropalladate(II) (the substance **X₃**):

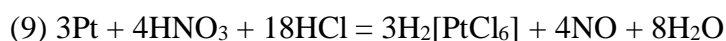
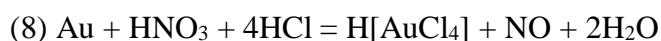


The oxidation of substance \mathbf{X}_3 by chlorine should lead to an increase in the oxidation state of palladium. Hence, it is logical to assume that the coordination number of palladium increases from 4 to 6 in this case, so the substance \mathbf{X}_4 is potassium hexachloropalladate(IV):

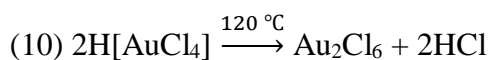
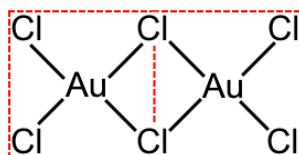


Finally, \mathbf{X}_1 — $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, \mathbf{X}_2 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$, \mathbf{X}_3 — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, \mathbf{X}_4 — $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$.

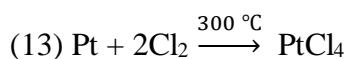
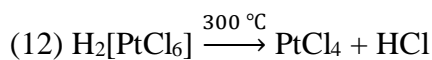
6. The reaction of \mathbf{Y} and \mathbf{Z} with aqua regia results in the formation of $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (\mathbf{Y}_1) and $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (\mathbf{Z}_1), correspondingly:



The heating of $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ at a temperature of 120°C leads to the formation of molecules of the compound \mathbf{Y}_2 . These molecules have a dimeric structure and consist of pairs of flat squares joined by a common side. Drawing the described geometry on the paper, it becomes obvious that \mathbf{Y}_2 is Au_2Cl_6 :



In the structure of compound \mathbf{Z}_2 , each platinum atom is surrounded by six chlorine atoms. However, two of these chlorine atoms are bound to only one platinum atom and four of them are bound to two platinum atoms at once, so the molecular formula of the substance is expressed as follows: $\text{PtCl}_{(2+4/2)} = \text{PtCl}_4$, that is \mathbf{Z}_2 is platinum tetrachloride:



Finally, \mathbf{Y}_1 — $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, \mathbf{Y}_2 — Au_2Cl_6 , \mathbf{Z}_1 — $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, \mathbf{Z}_2 — PtCl_4 .

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	Correct equation of each of the <i>reactions 1–4</i> by 0.5 points	2
2	Correct calculation of the atomic mass and the identification of metal \mathbf{X} — 2 points	2

3	Correct calculation of average molar masses of A and B — by 1 point each Correct calculation of the atomic mass and the identification of metals Y and Z — by 1 point each	4
4	Correct calculation of the number of nanoparticles — 1 point Correct calculation of total surface area — 1 point	2
5	Correct equation of each of the <i>reactions 5–7</i> by 1 point (if the reaction equations are incorrect or absent, then 0.5 points for the correct identification of each of the substances X₁ , X₃ and X₄) Correct structural formula of X₂ — 1 point (if the structural formula is incorrect or absent, then 0.5 points for the correct molecular formula of substance X₂)	4
6	Correct equation of each of the <i>reactions 8–9</i> by 1 point Correct identification of substances Y₂ and Z₂ by 1 point each Correct equation of each of the <i>reactions 10–13</i> by 0.5 points	6
	TOTAL:	20

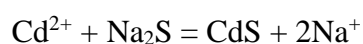
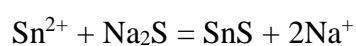
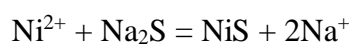
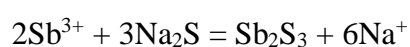
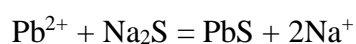
Problem 5

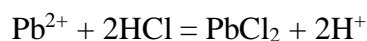
1. Any technique that allows for unambiguous identification of solutions is acceptable.

The table of interaction with reactants:

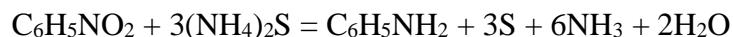
	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Cd ²⁺
Na ₂ S	-	black ↓	orange ↓	black ↓	brown ↓	yellow ↓
HCl	-	white ↓ Solubility increases significantly when heated	-	-	-	-

2. Reaction equations:

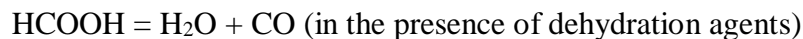




3. Reaction equation:



4. Reaction equation:



5. Mathematical equation of the Beer-Lambert law:

$$I = I_0 \exp(-\epsilon lc)$$

6. Options for action: Increasing the concentration of the solution (e.g., by evaporation of solvent) or using cuvettes with a longer optical path.

7. Calculation of the proportion of HbCO in blood»

$$P = 100 - \frac{(1.13 - 1.02) \cdot 100}{1.1 \cdot 0.372} = 73.12\%$$

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation, points
1	For each correct identification of the substance – 1 point * 6	6
2	For each correct reaction equation – 1 point * 6	6 (maximum)
3	For the correct reaction equation	2
4	For the correct reaction equation	2
5	For the correct equation – 2 point For correct name of the law – 2 point	4
6	For each right option – 2 points * 2	4
7	For the correct calculation of the proportion of HbCO	6
	TOTAL:	30

TOTAL POINTS FOR ALL TASKS - 110