

Министерство образования и науки РС(Я)

ГАУ РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»

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

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр СО РАН»



XXXII Международная олимпиада школьников

«ТУЙМААДА»

Химия

XXXII International School Olympiad

"TUUYMAADA"

Chemistry



2025



Состав методической комиссии

1. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра “Якутский научный центр СО РАН”, – председатель;
2. Голиков Алексей Николаевич, PhD, постдок Корейского научно-исследовательского института биологических наук и биотехнологии;
3. Емельянов Георгий Петрович, PhD, постдок Корейского научно-исследовательского института биологических наук и биотехнологии;
4. Канаева Алина Константиновна, студент НОЦ инфохимии Университета ИТМО;
5. Оконешиников Артур Алексеевич, студент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова;
6. Павлов Сергей Николаевич, аспирант МГУ им. М.В. Ломоносова;
7. Решетников Виктор Петрович, студент Института естественных наук ФГАОУ ВО “Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова”;
8. Сивцев Семен Исаевич, младший научный сотрудник ФИЦ “ЯНЦ СО РАН”;
9. Спиридонов Александр Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник ФГАОУ ВО СВФУ;
10. Старостин Алексей Данилович, аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева;
11. Степанова Татьяна Сергеевна, магистрант Университета ИТМО.

Состав жюри

1. Спиридонов Александр Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник к.х.н., ведущий научный сотрудник ФГАОУ ВО СВФУ, – председатель;
2. Гоголева Ольга Владимировна, к.т.н., старший научный сотрудник ФИЦ “ЯНЦ СО РАН”, – заместитель председателя;
3. Сидорова Долгуйаана Николаевна, младший научный сотрудник ФГАОУ ВО СВФУ, – секретарь;
4. Маркова Марфа Алексеевна, к.т.н., научный сотрудник ФИЦ “ЯНЦ СО РАН”;
5. Павлов Сергей Николаевич, аспирант МГУ им. М.В. Ломоносова;
6. Решетников Виктор Петрович, студент Института естественных наук ФГАОУ ВО СВФУ;
7. Слепцов Николай Анатольевич, студент Института естественных наук ФГАОУ ВО СВФУ;
8. Старостин Алексей Данилович, аспирант РХТУ им. Менделеева;
9. Стручкова Татьяна Семеновна, к.т.н., директор Специализированного учебно-научного центра - Университетского лицея ФГАОУ ВО СВФУ.

Авторы задач: Канаева А.К., Емельянов Г.П., Степанова Т.С., Соколова М.Д., Сивцев С.И., Голиков А.Н., Павлов С.Н., Старостин А.Д., Оконешиников А.А., Решетников В.П.

The composition of the methodological commission

1. Sokolova Marina Dmitrievna, Doctor in Eng., Chief Researcher at the Federal Research Center “Yakutsk Scientific Center SB RAS”, – Chairman;
2. Golikov Alexey Nikolaevich, PhD in Chem., Postdoc at the Korean Research Institute of Biological Sciences and Biotechnology;
3. Yemelyanov Georgiy Petrovich, PhD in Chem., Postdoc at the Korean Research Institute of Biological Sciences and Biotechnology;
4. Kanaeva Alina Konstantinovna, student, Scientific Research Center of Infochemistry at ITMO University;
5. Okoneshnikov Artur Alekseevich, student of the Faculty of Chemistry of Lomonosov Moscow State University;
6. Pavlov Sergey Nikolaevich, PhD student, Lomonosov Moscow State University;
7. Reshetnikov Viktor Petrovich, student of the Institute of Natural Sciences of the NEFU;
8. Sivtsev Semyon Isayevich, Junior Researcher, YSC SB RAS;
9. Spiridonov Alexander Mikhailovich, Ph.D in Chem., Leading Researcher, NEFU;
10. Starostin Alexey Danilovich, PhD student, D.I. Mendeleev Russian Technical Technical University;
11. Stepanova Tatiana Sergeevna, PhD in Eng., Master's student at ITMO University.

The composition of the jury

1. Spiridonov Alexander Mikhailovich, Ph.D in Chem., Leading Researcher, NEFU, – Chairman;
2. Gogoleva Olga Vladimirovna, Ph.D in Eng., Senior Researcher, YSC SB RAS, – Deputy Chairman;
3. Sidorova Dolguyaana Nikolaevna, Junior Researcher, NEFU, – Secretary;
4. Markova Marfa Alekseevna, PhD in Eng., Researcher, YSC SB RAS;
5. Pavlov Sergey Nikolaevich, PhD student, Lomonosov Moscow State University;
6. Reshetnikov Viktor Petrovich, student, Institute of Natural Sciences, NEFU;
7. Sleptsov Nikolay Anatolyevich, student, Institute of Natural Sciences, NEFU;
8. Starostin Alexey Danilovich, PhD student, Mendeleev Russian Technical University;
9. Struchkova Tatyana Semyonovna, Ph.D in Eng., Director of the Specialized Educational and Scientific Center, NEFU.

The authors of the problems: Kanaeva A.K., Yemelyanov G.P., Stepanova T.S., Sokolova M.D., Sivtsev S.I., Golikov A.N., Pavlov S.N., Starostin A.D., Okoneshnikov A.A., Reshetnikov V.P.

Задание 1

ХИМИЧЕСКИЙ СЛЕД

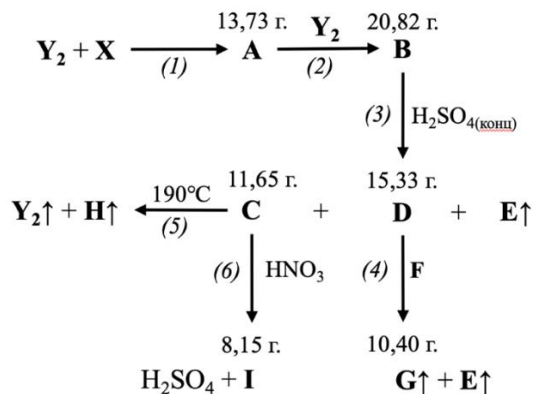
В 2025 г отмечается 80-летие Победы во Второй мировой войне. Именно в этот период химия впервые стала неотъемлемой частью стратегического потенциала, определяя исход как военных действий, так и научных разработок. На складах обеих коалиций к маю 1945 г. находились тысячи тонн дымообразующих смесей, дегидраторов, а также нервнопаралитических веществ.



Элемент **Y**, широко применяемый в производстве отбеливателей, пластмасс и боевых отравляющих веществ, был хорошо известен ещё до войны. Его двухатомная форма — жёлто-зелёный газ **Y₂** — в чистом виде уже не применялся как химическое оружие из-за появления эффективных средств защиты. Тем не менее, в лабораториях газ **Y₂** продолжали использовать. При взаимодействии с ним химически активного простого вещества, состоящего из элемента **X** и широко применяемого в зажигательных смесях, образуется бинарное соединение **A** (реакция 1). Добавляя к 13,73 г. **A** избыток сухого газа **Y₂**, получают 20,82 г. соединения **B** (реакция 2).

При добавлении концентрированной серной кислоты к веществу **B** начинается реакция, в результате которой образуются: 11,65 г. дымящей жидкости **C**, 15,33 г. дымящей жидкости **D** и бесцветный газ **E** с плотностью по воздуху 1,26 (реакция 3). Образовавшееся вещество **D** затем вступает в реакцию с кислотой **F**, известной своей способностью разъедать стекло. В процессе образуются газ **G** и 10,40 г. газа **E** (реакция 4).

Особое внимание заслуживает вещество **C**. Оно использовалось во время войны для создания густых дымовых завес. При нагревании до 190 °С оно разлагается с выделением газа **H**, распознаваемого по его способности мутить известковую воду, и газа **Y₂** (реакция 5). Кроме того, взаимодействие **C** с азотной кислотой приводит к образованию серной кислоты и 8,15 г. светло-жёлтой жидкости **I**, которая входит в состав некоторых взрывчатых веществ (реакция 6).



Вопросы:

1. Определите неизвестные элементы **X** и **Y**, а также вещества **A-I** и напишите уравнения реакций 1–6, если известно:

Вещество	C	D
ω(X), %	0	20,20
ω(Y), %	30,42	69,36
ω(S), %	27,52	0

2. При добавлении веществ **C** и **G** в воду протекают реакции, в результате которых газы улетучиваются, а в растворах остаются только кислоты. Запишите уравнения реакций. Во многих превращениях, описанных выше, участвуют соединения, содержащие элемент **X**, способный образовывать устойчивые пространственные структуры с четырьмя другими атомами. Некоторые из них легко подвергаются гидролизу, другие — устойчивы в водной среде.
3. Изобразите структурные формулы веществ **D** и **G**. Исходя из структур веществ **D** и **G** (радиусов их атомов, пространственного расположения, длин связи и др.) предположите, какое из этих двух веществ менее устойчиво к гидролизу. Объясните свой ответ.

Задание 2

ГЛОБАЛЬНОЕ ПОТЕПЛЕНИЕ

Антропогенные выбросы таких газов как CO_2 , CH_4 и фторированных газов (F-газов) вносят значительный вклад в парниковый эффект, приводя к глобальному потеплению. Основным источником выбросов CO_2 является горение ископаемых ресурсов таких как уголь, природный газ и нефть.



Вопросы:

1. Напишите уравнения реакции полного сгорания угля (**C**), метана (CH_4) и октана (C_8H_{18}).
2. Вычислите массу CO_2 , выделяемого в результате сгорания 1 кг каждого из веществ. Потенциал глобального потепления (ПГП) это мера способности газа удерживать тепло в атмосфере. Известно, что ПГП 1 кг CH_4 эквивалентен 28 кг CO_2 за период 100 лет. Для того, чтобы уменьшить парниковый эффект CH_4 его можно сжигать до CO_2 . Газовую смесь, содержащую CH_4 , CO_2 и O_2 с плотностью по воздуху 1.152, подвергли полному сгоранию в результате чего изменение энтальпии составило $\Delta_r H^\circ_{298} = -1335.46$ кДж, а общее давление и объем образовавшейся газовой смеси при 298 К составили 13.44 атм и 10 л, соответственно.

Вещество	$\Delta_{\text{обр}} H^\circ$, кДж/моль
CH_4 (г)	-74.85
H_2O (ж)	-285.83
CO_2 (г)	-393.50
O_2 (г)	0

3. Определите состав газовой смеси (в массовых долях) до и после реакции горения. Считайте, что давление паров воды пренебрежительно мало. Ответ приведите в процентах и округлите до сотых.
4. Рассчитайте во сколько раз изменился ПГП за период 100 лет газовой смеси после реакции. Считайте, что O_2 не вносит вклад в парниковый эффект. F-газы характеризуются огромными потенциалами глобального потепления (до 25000 кг CO_2 экв. за период 100 лет), чаще всего являются галогенпроизводными алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) и имеют специальную номенклатуру R-abc , где числа a , b и c имеют связь с числом атомов углерода, водорода и фтора. Если $a = 0$, то его не пишут. Число атомов хлора в соединении устанавливают по остаточному принципу.

F-газ	CF_2Cl_2	CF_4	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	$\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_2$	X
Кодовое обозначение	R-12	R-14	R-113	R-123	R-142

5. Определите энтальпии образования F-газов R-12, R-14, R-113 и R-123, если известны энтальпии образования атомов и средние энергии связей.

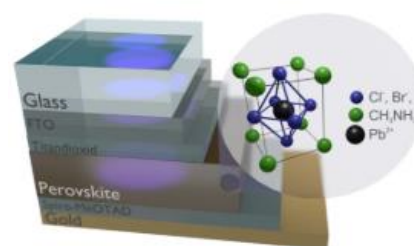
Атом	$\Delta_{обр}H^\circ$, кДж/моль	Связь	$E_{связи}$, кДж/моль
C _(г)	717	C-C	348
H _(г)	218	C-H	412
F _(г)	79	C-F	484
Cl _(г)	121	C-Cl	338

6. X имеет кодовое обозначение R-142 и имеет энтальпию образования -523 кДж/моль, при этом плотность пара в 3.466 больше плотности воздуха. Определите брутто-формулу X. Ответ подтвердите расчетами.

7. Сформулируйте правила номенклатуры F-газов, по которым присваиваются числа *a*, *b* и *c* в кодовом обозначении R-*abc*.

Задание 3

ПОДРАЖАЕМ ПРИРОДЕ



Ученые часто вдохновляются природными структурами, процессами и функциями для создания новых материалов. Этот подход называется биомиметикой. Термин «биомиметика» происходит от греческих слов «bios» и «mimesis», означающих «жизнь» и «подражание». Биомиметические материалы позволяют создать инновационные решения для широкого круга задач, от солнечной энергетики до медицины. В частности, окраска, которую мы видим на крыльях бабочек, обусловлена микроструктурами, которые интерферируют со светом определенным образом. Так, изучение микроструктуры крыльев бабочек привело к созданию перовскитных солнечных элементов с улучшенными характеристиками. К перовскитам относится обширный класс материалов, характеризующихся определенной кристаллической структурой, описываемой формулой ABX_3 . Позицию 'A' занимает крупный моновалентный катион, позицию 'B' - катион меньшего размера, а 'X' - анион, как правило, галогенид или халькогенид. Уникальные физико-химические свойства перовскитов во многом определяются химической природой металлов, занимающих позиции A и B в кристаллической решетке.

Металлы L, M, N, потенциально могут быть использованы в перовскитных солнечных элементах. Для идентификации металлов L, M, N вам предоставлена следующая информация об их свойствах. **L**: представляет собой металл, способный занимать позицию A в структуре перовскита. Щелочной металл, проявляющий высокую активность. Известно, что металл L имеет золотисто-желтую окраску. Металл L активно взаимодействует с водой с образованием щелочи (Реакция 1). При сгорании на воздухе L образует супероксид (Реакция 2). Соль металла LCl_x окрашивает пламя в сине-фиолетовый цвет. **M**: характеризуется переменной валентностью и способностью занимать позицию B. При определенных условиях может проявлять свойства полупроводника. При нагревании на воздухе образуется твердый белый порошок - диоксид металла M. (Реакция 3). Оксид металла M растворяется в концентрированном растворе щелочи с образованием бесцветной соли (Реакция 4). Металл M не вступает в реакцию с разбавленными кислотами - не

окислителями. N: отличается от M химическими свойствами, и также способный занимать позицию В. Устойчив к воздействию кислорода, но при нагревании на воздухе образуется темно-серый или черный порошок – оксид (Реакция 5). При взаимодействии металла N с разбавленной соляной кислотой образуется бесцветный раствор и выделяется газ. (Реакция 6). Металл N реагирует с концентрированной азотной кислотой, образуя белый осадок и выделяя бурый газ (Реакция 7). При пропускании сероводорода через раствор соли металла N, содержащей металл N в высшей степени образуется осадок желтого цвета, который используется в качестве золотого пигмента в живописи (Реакция 8).

Вопросы:

1. Определите металлы L, M, N.
2. Напишите сбалансированные уравнения реакций 1-8.
3. На рисунке 1 представлена диаграмма Фроста для металла M в кислой среде (pH=0). Найдите значения стандартного электродного потенциала для пар $E^\circ(M^{2+}/M)$ и $E^\circ(M^{4+}/M)$.

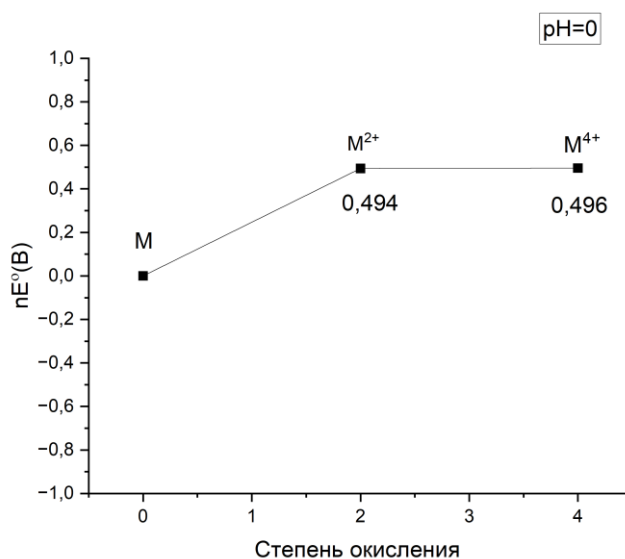


Рисунок 1. Диаграмма Фроста для M при pH=0.

4. Используя предоставленные значения стандартных электродных потенциалов для металла N, постройте упрощенную диаграмму Фроста для металла N.

$$E^\circ(N^{2+}/N) = -0,14 \text{ В}, E^\circ(N^{4+}/N^{2+}) = +0,15 \text{ В}$$

5. На основании этих данных, какая степень окисления N является наиболее стабильной в кислой среде?

Фактор толерантности (t) является критерием, позволяющим оценить вероятность формирования устойчивой перовскитной структуры при заданном сочетании ионов. Он рассчитывается по формуле:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \times (R_X + R_B)}$$

, где R_A , R_B , and R_X - это ионные радиусы ионов A, B, X, соответственно .

Как правило, стабильная кристаллическая структура перовскита характеризуется фактором толерантности, находящимся в диапазоне от 0,7 до 1. В частности, кубическая структура наблюдается при значении в пределах от 0,9 до 1.

6. Рассчитайте фактор толерантности для $LM\text{I}_3$, $LN\text{I}_3$, используя следующие значения ионных радиусов: $r(L^+) = 0,167 \text{ нм}$, $r(M^{X+}) = 0,054 \text{ нм}$, $r(N^{X+}) = 0,071 \text{ нм}$, $r(I^-) = 0,216 \text{ нм}$.

7. Часть ионов N была заменена на M. Полученный перовскит имеет формулу $LM_{(0,4)}N_{(0,6)}I_3$. Как замена N на M повлияет на стабильность перовскита?

8. Приведите пример биомиметических материалов.

Задание 4

ВОЕННЫЙ МЕТАЛЛ

Алюминий в годы Великой отечественной войны был одним из самых востребованных металлов. Развитие авиации было невозможно без алюминиевых сплавов. Он использовался не только в обшивке самолётов, но и при изготовлении двигателей, винтов, шасси.



Плакированный силумином алюминиевый прокат использовался для изготовления узлов танков, САУ и гидросамолётов. Без магниевых и алюминиевых порошков невозможно было делать бомбы, снаряды, сигнальные ракеты.

Основным сырьем для производства алюминия является алюминиевая руда – боксит. Уже в самом начале войны Советский Союз лишился важных сырьевых и алюминиевых заводов на Украине и под Ленинградом. Авиазаводы остались без сырья. Под руководством академика Д.В. Наливкина в начале войны было открыто месторождение бокситов «Красная шапочка» на Северном Урале. Сразу началась добыча и строительство алюминиевого завода. К 1943 году производство алюминия на этом заводе по сравнению с довоенным возросло в три раза.

Основу бокситов составляют минералы: диаспор, бемит (имеют одинаковый химический состав) или гидраргиллит. Все эти минералы являются безводными гидроксосоединениями алюминия.

Минералогический состав бокситов месторождения «Красная шапочка» может быть представлен следующим образом (в %):

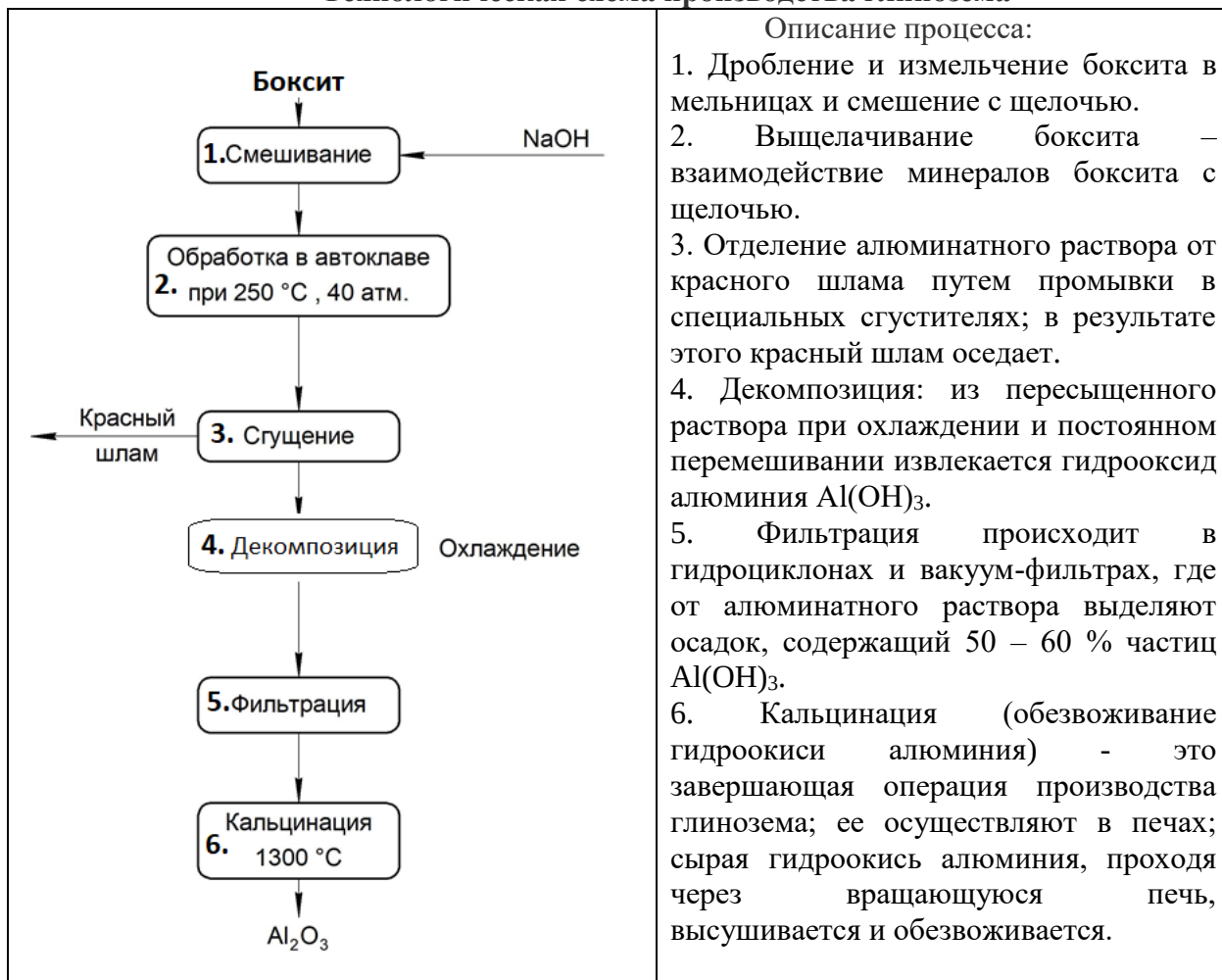
Диаспор и бемит	62,4
Гематит Fe_2O_3	20,7
Шамуазит $3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{FeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	10,4
Каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,8
Карбонаты кальция и магния	1,7
Остальное (пирит, титановый минерал, фосфорит и др.)	4,0
	100

Вопросы:

1. Найдите формулу алюминиевых минералов, если известно, что содержание алюминия в гидраргиллите в 1,3 раза меньше, чем в диаспоре-бемите.
2. Изобразите структурные формулы соединений, назовите их по классификации кислотности. Какой минерал обладает более высокой кислотной активностью, ответ обоснуйте.
3. Рассчитайте содержание элементов алюминия, железа и кремния в бокситах месторождения «Красная шапочка», пользуясь данными таблицы.

Производство алюминия включает в себя три основных сложных процесса: добыча бокситов, производство глинозема Al_2O_3 , получение алюминия с помощью электролиза. Способ получения глинозема из бокситов открыт в России Карлом Иосифовичем Байером в 1895—1898 гг. Он так и называется – способ Байера и до сих пор мировая алюминиевая промышленность использует его.

Технологическая схема производства глинозема



Вопросы:

4. На каких стадиях процесса протекают химические реакции? Напишите химические реакции, если производство глинозема осуществляют из бокситов месторождения «Красная шапочка».
5. Сколько глинозема можно получить из 1 тонны боксита при выходе продукта 95%?
6. Почему отходы, образующиеся после выщелачивания, назвали «красным шламом»? Красный шлам один из самых токсичных химических отходов. Крупная авария произошла 4 октября 2010 года на глинозёмном заводе в городе Айка, в 160 километрах от Будапешта. В результате разрушения плотины хвостохранилища произошла утечка приблизительно 700 тысяч м³ красного шлама. Шлам залил территорию в 40 км². В результате катастрофы погибло 10 человек и около 150 ранены. Чем объясняется высокая токсичность красного шлама?

Задание 5

МЫСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Основу бронетанковых сил Германии в годы Второй мировой войны составляли машины с бензиновыми карбюраторными двигателями. В качестве топлива Германия использовала синтетический бензин с высокооктановыми присадками, так как не могли обеспечить армию дизельным топливом. Этот технический выбор был обусловлен острой нехваткой нефтяных ресурсов - морская блокада союзников практически полностью перекрыла доступ к природным месторождениям нефти. Однако синтетическое топливо имело серьезные недостатки - чрезмерные производственные затраты и высокое содержание примесей.

Известно, что при производстве такого топлива, использовались различные катализаторы и добавки, что приводило к образованию характерных неорганических примесей. В лаборатории союзников были исследованы образцы зольного остатка, полученные после полного сжигания различных образцов немецкого синтетического бензина. Установлено, что зольный остаток содержит SiO_2 , Fe_2O_3 , SnO , PbO , ZnO .

Вопросы:

1. Предложите методику разделения оксидов в этом зольном остатке, используя только следующие реактивы: 20 % водный р-р HCl , 10 % водные растворы NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 . Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе предложенного разделения, и укажите наблюдаемые явления (газ, осадок, их цвета и пр.)
2. Одним из ключевых показателей качества топлива является содержание ароматических углеводородов. Для контроля этого параметра химики применяли спектрофотометрический метод анализа, с помощью которого определяли концентрацию толуола — компонента, существенно влияющего на октановое число.

С помощью спектрофотометра были получены данные по поглощению света при длине волны 260 нм, в которой толуол имеет характерный пик поглощения. Измерения для стандартных растворов толуола в гексане имеют следующие значения:

Концентрация толуола, моль/л	Оптическая плотность (A)
0,0020	0,159
0,0040	0,291
0,0060	0,423
0,0080	0,555

Образец синтетического топлива, разбавленный в гексане в 100 раз по объему, показал поглощение $A = 0.476$ при той же длине волны.

Определите массовую долю толуола (в %) в исходном образце синтетического топлива, предполагая, что плотность топлива составляет 0.80 г/мл, а молярная масса толуола равна 92 г/моль.

3. Тетраэтилсвинец ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) является еще одной добавкой к топливу повышающей его октановое число. Для определения содержания тетраэтилсвинца сожгли 100 мл топлива. Зольный остаток растворили в азотной кислоте и довели объем до 100 мл дистиллированной водой. К 25 мл полученного раствора добавили ацетатный буферный раствор ($\text{pH} \approx 5,5$) и цитрат натрия для маскировки Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} и других возможных мешающих ионов. Титровали 0,01 М раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ с индикатором ксиленоловый оранжевый до перехода цвета с красного в желтый. Объем израсходованного титранта составил 12,45 мл:
 $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \rightarrow \text{PbEDTA}^{2-} + 2\text{H}^+$

Рассчитайте массовую долю тетраэтилсвинца в топливе.

4. Почему для титрования Pb^{2+} используют буферный раствор? Что произойдет при $\text{pH} < 3$ или $\text{pH} > 7$?

5. Во время Второй мировой войны в Германии синтетическое топливо в основном получали двумя методами, основанными на двух различных химических реакциях. Какие это реакции?

Задание 1

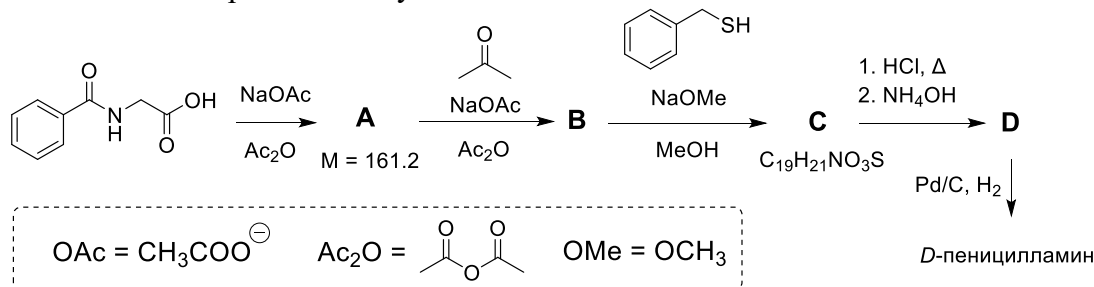
СПАСИТЕЛЬНЫЙ ГРИБ

«Если жизнь подсовывает тебе плесень – делай пенициллин»

Массовая продукция пенициллина в течение второй мировой войны спасло не только миллионы жизней, но и положило основу для современной фармацевтической индустрии. В это же время в СССР независимую разработку промышленного способа получения пенициллина осуществила микробиолог Зинаида Ермольева. Препарат, полученный Ермольевой, назвали крустозином — по названию штамма плесени *Penicillium crustosum*. По своим лечебным свойствам он не уступал зарубежному аналогу. В 1944 году, во время Прибалтийской наступательной операции, Ермольева лично прибыла на 1-й Прибалтийский фронт, где крустозин прошёл «боевое крещение». Новый антибиотик оказался настолько действенным в борьбе с инфекциями, что, по оценкам, позволил снизить смертность от ран на 80%, а количество ампутаций — на 20–30%.



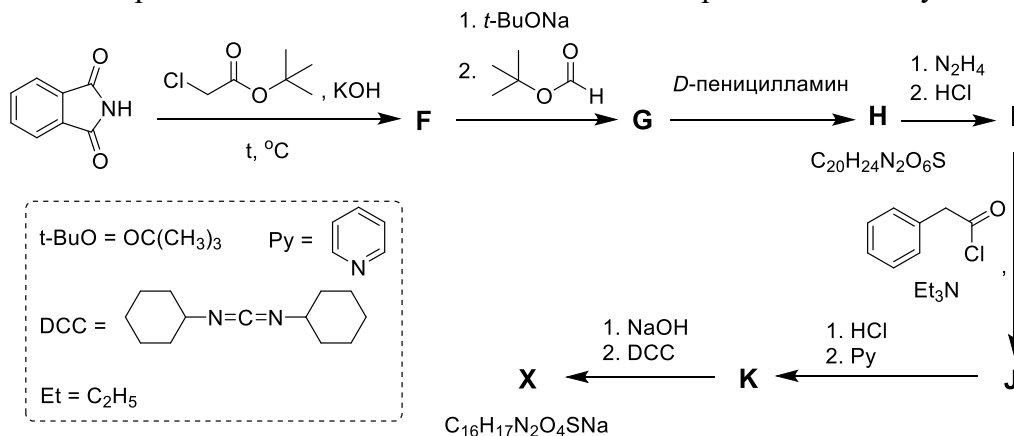
Структура пенициллина долгое время оставалась неустановленной, поскольку различные штаммы грибов продуцировали разные типы пенициллинов, а получаемые образцы отличались низкой чистотой и малым количеством. Лишь в 1943 году удалось получить первую кристаллическую форму натриевой соли бензилпенициллина **X**, для которой была установлена эмпирическая формула $C_{16}H_{17}N_2O_4SNa$. Также было известно, что при подщелачивании раствора и последующем кислотном гидролизе образуется аминокислота пеницилламин (2-амино-3-меркапто-3-метилбутановая кислота), структура которого была подтверждена следующим синтезом:



Вопросы:

1. Изобразите структурные формулы соединений **A–C**. При проведении кислотного гидролиза соединения **C** с последующей нейтрализацией раствором гидроксида аммония образовалась рацемическая смесь двух стереоизомеров. Разделение полученной смеси осуществили методом перекристаллизации, в результате чего было выделено соединение **D**, представляющее собой *D*-изомер. Укажите структурные формулы соединений **D** и *D*-пеницилламина с учетом стереохимии.

2. Синтез натриевой соли бензилпенициллина **X** был проведен по следующей схеме:



При попытке перекристаллизации пенициллина в ацетоне, неожиданно было обнаружено новое кристаллическое вещество **Е**. Приведите структурную формулу вещества **Е** (стереохимией можно пренебречь), которое входит в состав бициклической структуры бензилпенициллина **Х**.

3. Изобразите структурные формулы соединений **Е–К**. Известно, что соединение **Х** содержит три стереоцентра, два из которых входят в состав четырёхчленного цикла и обладают одинаковой (относительной) конфигурацией типа *R*. На основе этой информации постройте структурную формулу соединения **Х** с указанием стереохимии.

Для оценки чистоты полученного вещества **Х** навеску массой 0,250 г растворили в 50,0 мл дистиллированной воды. Из полученного раствора отобрали аликвоту объемом 10,0 мл и добавили раствор гидроксида натрия. Через 20 минут смесь обработали соляной кислотой. После завершения реакции в полученную смесь прилили буферный раствор и 15,0 мл 0,020М раствора йода. Избыток не вступившего в реакцию йода оттитровали 0,020М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмального индикатора. Объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, составил 24,2 мл.

4. Напишите реакции, протекающие в данном анализе (стереохимией можно пренебречь), и рассчитайте чистоту полученного вещества **Х**.

Задание 2

ПУЛЯ – ДУРА, ШТЫК – МОЛОДЕЦ

В 2025 году в России отмечается 80-летие Победы в Великой Отечественной войне, которая завершилась 9 мая 1945 года. В этот день советский народ одержал победу над нацистской Германией, что стало ключевым моментом в истории страны и всего мира. Важную роль в победе внёс советский конструктор стрелкового оружия Г. С. Шпагин, разработавший надёжный пистолет-пулемёт ППШ в 1940 году.



В ППШ установлен нарезной ствол (рис. 1), который придаёт пуле вращательное движение, необходимое для стабилизации её полёта и повышения точности стрельбы. Нарезы представляют собой полосовидные углубления, выходящие вдоль стенок канала ствола.

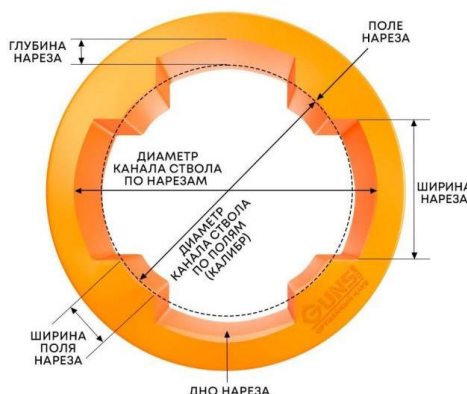


Рис. 1. Общая схема нарезного канала ствола.

Пистолет-пулемёт использует патроны калибра $a \times b$ мм, где a – диаметр канала ствола по полям, мм, b – длина гильзы, мм. Считать в пунктах 1-4 настоящей задачи, что патрон состоит только из гильзы, пороха в нём и пули, в которой есть сердечник и оболочка. Допустить, что гильза имеет форму цилиндра, а пуля имеет более сложную форму (цилиндр + полусфера), где c – длина цилиндрической части, мм, d – радиус полусферы, мм. Общая длина патрона составляет 35,0 мм, длина пули 14,0 мм. глубина нареза 0,12 мм. Оболочка прилегает к сердечнику плотно. Принять $c/d = 2,562$, толщина оболочки пули 1,4 мм, толщина гильзы 0,5 мм. Схема патрона изображена на рис. 2.

Гильза изготовлена из сплава металлов **A** и **B**. Оболочка пули состоит из элементов **C**, **D** и **E**. Сердечник сделан из элементов **F** и **G**. Внутри гильзы находится порох, который в основном состоит из полимерного вещества **X** (считать, что порох состоит только из вещества **X**). **X** получают действием избытка смеси концентрированных серной и азотной кислот на целлюлозу (рис. 3).

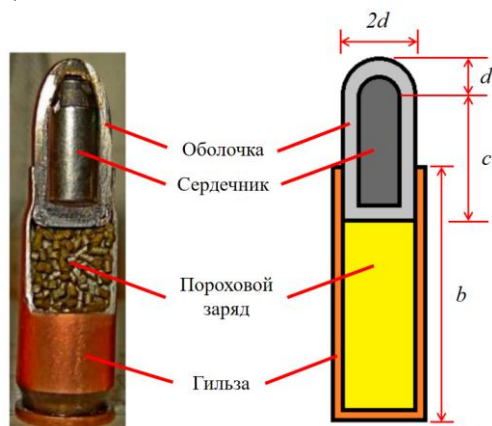


Рис. 2. Патрон калибра $a \times b$ мм в разрезе и её упрощённая схема без капсюля.

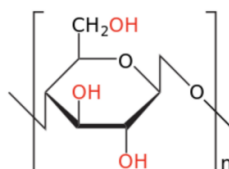


Рис. 3. Упрощённая структурная формула целлюлозы.

Химику Василию стало интересно, что будет с патроном, если попытаться его растворить в концентрированной азотной кислоте (**не повторять эксперимент дома!**). Всего у него есть 20 таких одинаковых патронов. При очень длительном воздействии **10** таких патронов в избытке концентрированной азотной кислоты при нагревании выделяется 70,939 л (при 25 °С, 1 атм) смеси газообразных веществ **Y** и **Z** в объёмном соотношении 1087,5 : 1, соответственно, раствор, содержащий смесь солей элементов **A-D**, **F**, кислоту **H**, а также нерастворившийся остаток массой 5,00 г.

Василий подумал, что этого будет мало и решил определить точный химический состав патрона. Он понял, что полученных данных для этого оказалось недостаточно, после чего отделил все гильзы от других **10** патронов и растворил их в концентрированной азотной кислоте при нагревании, в результате чего выделилось 22,693 л (при 25 °С, 1 атм) газа **Y** и образовался раствор солей элементов **A** и **B**. К получившемуся раствору Василий быстро добавил избыток раствора гидроксида натрия и наблюдал выпадение голубого осадка, содержащего элемент **A**, масса которого оказалась равна 34,18 г. Если бы Василий добавлял в раствор разбавленный раствор щёлочи, то сначала он бы наблюдал выпадение светло-голубого осадка, который по мере добавления щелочи постепенно бы становился голубым.

Затем Василий извлёк из **10** пуль сердечники и растворил их в концентрированной азотной кислоте при нагревании. Выделилось 6,110 л (при 25 °С, 1 атм) газа **Y**. К получившемуся раствору он добавил избыток разбавленного раствора серной кислоты, после чего выпал белый осадок массой 33,21 г. Также известно, что элемент **G** является ядовитым и в названии его элемента кроются названия двух животных.

Остатки от **10** пуль, а именно оболочки, тоже были растворены в концентрированной азотной кислоте при нагревании, при этом выделилось 42,136 л (при 25 °С, 1 атм) смеси газов **Y** и **Z**. К образовавшемуся раствору прилили 1000,00 г раствора фторида калия с массовой долей 9,87 %, после чего выпал осадок бежевого цвета массой 63,90 г. Известно также, что ядро атома элемента **C** содержит на 1 протон больше ядра атома **D**.

Таблица 1. Плотности элементов А-Г.

	А	В	С	Д	Е	Ф	Г
$\rho, \text{г/см}^3$	8,96	7,14	7,87	7,21	2,26	11,34	5,73

Вопросы:

1. Определите элементы **А-Г** и вещества **Х, Y, Z, Н**. В расчётах используйте атомные массы элементов с точностью до сотых а.е.м. Ответ подтвердите расчётами.
2. Найдите массовые доли элементов в гильзе, сердечнике и оболочке пули.
3. Определите массу патрона и параметры a и b , а также глубину посадки пули в гильзе. Пуля вылетает из ствола оружия за счёт воспламенения порохового заряда, который создаёт высокое давление. Удельная теплота сгорания **Х** равна 4000 кДж/кг.
4. Напишите уравнение реакции воспламенения пороха. Оцените максимальную дальность полёта пули, если КПД пистолета-пулемета составляет 15 %. Сопротивлением воздуха, силой трения пули о канал ствола пренебречь.

Во всех патронах для такого типа оружия на его дне есть капсюль, который работает в качестве устройства для воспламенения порохового заряда. Капсюль содержит вещества **К, L, М**. Когда курок или ударник пистолета-пулемёта накалывает капсюль бойком (острый элемент механизма, который воздействует механически), этот заряд взрывается и создаёт струю пламени, поджигающую пороховой заряд. Вещество **К** является первичным иницирующим веществом, который разлагается при механическом воздействии на капсюль и выделяет достаточное количество теплоты, необходимое для инициации экзотермической реакции между веществами **L** и **М**. **К** является солью металла, имеющего температуру плавления ниже комнатной температуры и пары которого негативно воздействуют на нервную и дыхательную систему человека. При разложении **К** выделяется смесь двух бесцветных газов с равными молярными массами, которые немного легче воздуха. Вещество **М** бинарное, массовая доля элемента с отрицательной степенью окисления в ней равна 28,32 %, количественное соотношение атомов 2 : 3. Известно, что один из оксидов элемента **Д** является катализатором реакции разложения вещества **L**.

5. Определите вещества **К-М**. Напишите уравнения реакции, которые протекают в капсюле после механического воздействия на неё.
6. Какие достоинства и недостатки можно выделить у такого патрона?

Задание 3

ТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В БЕНЗОЛ

В годы Великой Отечественной войны остро стояла проблема получения бензола, основного компонента для производства тринитротолуола, пикриновой кислоты и нитробензола, применяющихся в качестве взрывчатых веществ. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский внесли огромный вклад в химическую промышленность, разработав процесс каталитической тримеризации ацетиленов при температуре 600 °С над раскалённым активированным углем:



В настоящее время преимущественно применяются другие катализаторы на основе никеля и кобальта.

Вопросы:

1. Рассчитайте стандартную энтальпию (ΔH^0), энтропию (ΔS^0) и энергию Гиббса (ΔG^0) реакции (1) при 600 °С, учитывая справочные данные.
2. Рассчитайте константу равновесия (K_p) реакции (1) при 600 °С.
3. Объясните, почему, несмотря на термодинамическую выгодность ($\Delta G^0 < 0$), для проведения реакции необходим катализатор.

Экспериментально установлено, что на свежем катализаторе реакция (1) в избытке ацетилену подчиняется уравнению кинетики первого порядка по ацетилену. Константа скорости при 600 °C: $k_1 = 0,05 \text{ с}^{-1}$.

4. Запишите кинетическое уравнение для скорости образования бензола (r_B , моль/(м³·с)).
5. Рассчитайте начальную скорость образования бензола (r_{B_0}) при заданных условиях ($P_0=2.0$ атм, $T=600$ °C, $V=2.0$ м³).
6. Рассчитайте время ($\tau_{1/2}$), за которое концентрация ацетилену уменьшится вдвое от начальной.

В реальных условиях параллельно основной реакции тримеризации ацетилену протекают побочные реакции с образованием побочных продуктов.



7. Рассчитайте константу равновесия (K_p) реакции (2) при 600 °C, если парциальные давления ацетилену и винилацетилену равны 100 кПа и 325 Па соответственно.
8. Объясните, почему образование бензола предпочтительнее образования винилацетилену.
9. Рассчитайте отношение начальных скоростей образования бензола (r_B) и винилацетилену (r_V), $k_2 = 0,002 \text{ с}^{-1}$.
10. Определите селективность по бензолу для каталитического процесса.
11. Как изменится селективность, если увеличить начальное давление ацетилену с 2.0 до 10.0 атм?

Справочные данные:

- стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 226.7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(g)}) = 82.9 \text{ кДж/моль}$,
 - стандартные энтропии $S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 200.9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $S_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(g)}) = 269.3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$,
 - зависимость теплоемкости от температуры: $C_p(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 42,43 + 0,0152T$, $C_p(\text{C}_6\text{H}_{6(g)}) = -37,78 + 0,4430T$,
 - интегральная форма уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT,$$
 - температурная зависимость энтропии

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$
 - уравнение селективности

$$S_x = \frac{r_x}{r_y + r_x},$$
- где r_x , r_y – скорости образования веществ x и y соответственно.

БИТВА МАСЕЛ: ХИМИЧЕСКАЯ ВОЙНА ДВИГАТЕЛЕЙ



1943 год. Конструкторские бюро советских и немецких инженеров сражаются не только на фронте, но и в лабораториях. От качества авиамасел зависят мощность двигателей, ресурс моторов и исход воздушных боёв. Таким образом, исследователи из разных стран начали активнее разрабатывать такое масло, которое могло бы работать в экстремально холодных и горячих условиях, в которых действовала авиация.

До 1930-х годов в Советской России во многих отраслях в качестве смазывающего материала использовалось касторовое масло. Оно смазывало неплохо, обладало хорошим рабочим температурным диапазоном, однако его ресурса хватало лишь на 500 километров.

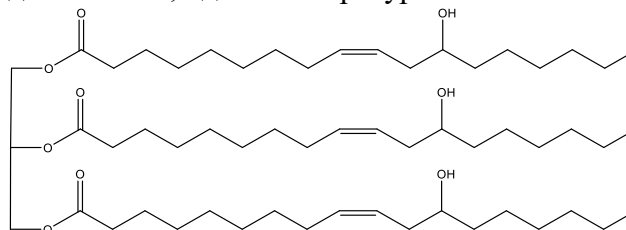
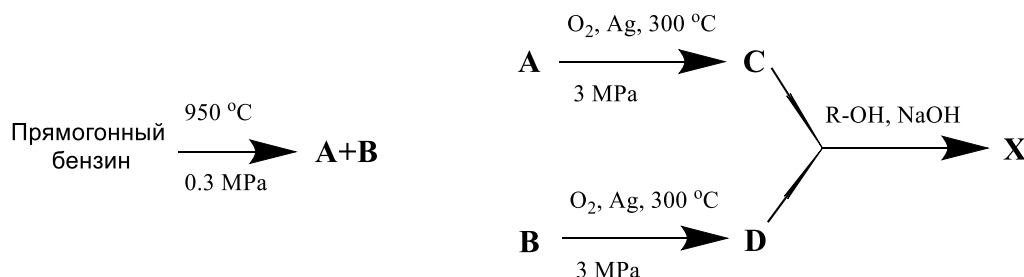


Рис. 1. Основной компонент касторового масла

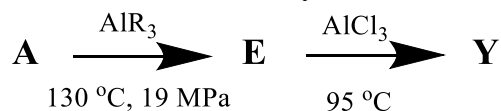
Примерно в то же время люди научились получать минеральное масло из нефти, в основном представляющее собой смесь ароматических, циклических углеводородов и парафинов. Оно уже более стабильно, однако имеет меньший температурный диапазон и по-прежнему образует нагар, хоть и в меньшем количестве. Однако, в смеси с керосином это масло можно использовать до минус 35°C.

Тогда исследователи решили создать масло с нуля и предложили олигомер **X**, одна из возможных цепочек синтеза которого представлена ниже:



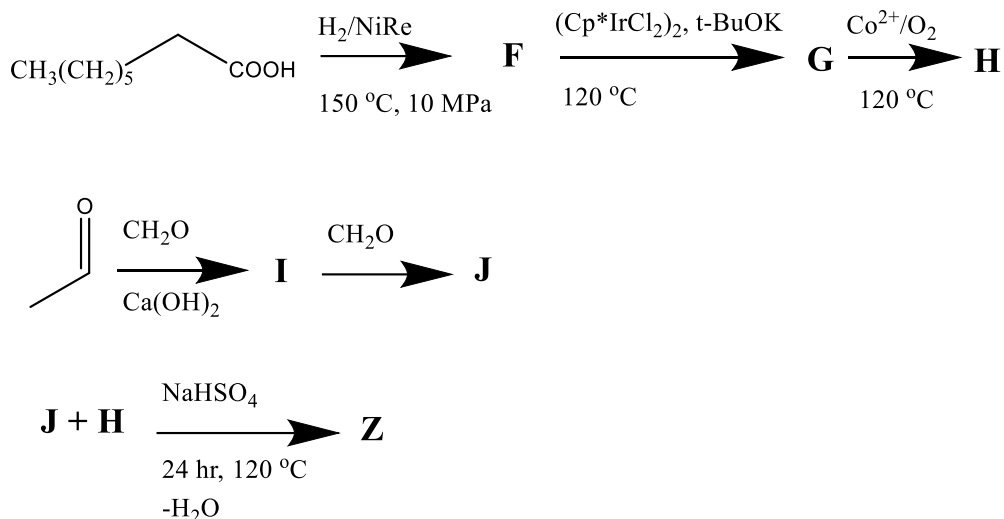
Полученное масло можно использовать до минус 50°C. Его пытались использовать немецкая авиация в условиях суровой зимы в СССР, но они столкнулись с одной критической проблемой, заключающейся в изменении состава масла, при этом молекулы **X** не претерпевали изменений. В то же время советская авиация успешно использовала минеральное масло, хоть оно и не такое морозостойкое как **X**.

Прогресс не останавливался и появилась нужда в маслах для реактивных двигателей:



Масло **Y** представляет собой олигомер и работает при температурах от -60°C до +250°C, а также способно эксплуатироваться в среднем в четыре раза дольше, чем минеральные масла.

В нашем современном мире важной характеристикой становится экологичность масла, поэтому современные исследователи предлагают делать масло **Z** из биосырья по схеме:



Каприловую кислоту получают из пальмового и кокосового масел. Получающееся масло **Z** имеет ещё более совершенные характеристики по сравнению с маслами типа **Y**, при этом являясь биоразлагаемыми. Однако, такой синтез не получил широкого применения из-за высокой стоимости производства и применяется в довольно узких областях, где качество важнее экономики. Но в скором времени масла типа **Z** могут получить новый импульс, ведь одна российская компания научилась производить **H** из полимерных отходов с выходом 40% от массы исходного пластика.

Вопросы:

1. Объясните главную причину короткого срока службы касторового масла.
2. Почему минеральное масло замерзает при температуре минус 35°C, а также портится при температурах выше 150°C?
3. Расшифруйте цепочку синтеза масла **X**. Учтите, что **A** – самое производимое органическое соединение в мире, а **B** находится на третьем месте в списке самых производимых органических соединений. Точной формулы **X** не требуется, так как это хаотично построенный олигомер.
4. Объясните с какой проблемой могли столкнуться немецкие инженеры в использовании масла **X** на холоде.
5. Расшифруйте цепочку получения масла **Y**. Учтите, что **E** – лишь одно из линейных веществ в получающейся в результате реакции смеси и оно содержит 10 атомов углерода. Точной формулы **Y** не требуется, так как это олигомер.
6. Объясните причину большого рабочего температурного диапазона масла **Y**.
7. Расшифруйте цепочку получения масла **Z**. Учтите, что в **J** содержится 4 спиртовые группы и 5 атомов углерода. В **Z** отсутствуют спиртовые группы. **G** имеет в 2 раза больше атомов углерода, чем в **F**, а также одну спиртовую группу.
8. Объясните почему масла типа **Z** более термостойки по сравнению с маслами типа **Y**, имеют адгезию к металлическим деталям больше, чем масла типа **Y**, а также может быть биоразлагаемым?
9. Хороший химик обязан не только знать химию, но и понимать, что нужно рынку и какие разработки можно претворить в жизнь. Представьте, что Вы работаете в Министерстве промышленности и перед Вами стоит задача увеличить объём производства смазочных материалов в стране на 1000 тонн в год. В какое масло Вы будете вкладываться в первую очередь? Обоснуйте экономически, построив прогноз на 5 лет.

	Касторовое масло	Минеральное масло	X	Y	Z	Z из полимеров
Затраты на постройку завода, млн. \$	4.5	7	13	25	21	30
Себестоимость производства и реализации масла, \$/тонна	2000	500	6000	5000	12 000	3000
Рыночная стоимость масла, \$/тонна	5000	5000	12 000	12 000	20 000	20 000

Примите ставку дисконтирования 20%. Это ставка, отражающая стоимость денег в будущем, которые теряют покупательную способность со временем из-за инфляции. Учтите, что завод строится 1 год и в это время он не может приносить прибыль. Примите, что налоговая ставка составляет 20% от прибыли. Цены на масло и себестоимость производства не меняются. Вся производимая продукция идёт на продажу.

$$NPV = \sum_{i=1}^n \frac{P_k}{(1+i)^n} - IC, \quad i = 1, 2 \dots N$$

NPV – чистая приведённая стоимость, отражающая прибыль с учётом инфляции и других факторов, i – ставка дисконтирования, P_k – чистая прибыль за год, IC – капитал, вложенный на этапе первоначальных инвестиций.

Задание 5

МЫСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Самый эффективный метод лечения аллергии на сегодняшний день – аллерген-специфичная иммунотерапия (АСИТ). Метод заключается в том, что во время отсутствия контакта с аллергенами в организм человека вводятся возрастающие дозы аллергена. Это приводит к уменьшению чувствительности к аллергену. За счет этого можно значительно облегчить течение или полностью вылечить такие проявления аллергии, как ринит, конъюнктивит и бронхиальная астма.

Аллерген – это антиген, вызывающий аллергическую реакцию. Антиген – это любая молекула, которая при попадании в организм индуцирует выработку антител. Антитела расположены на поверхности тучных клеток, которые запускают аллергические реакции при связывании антитела с антигеном.

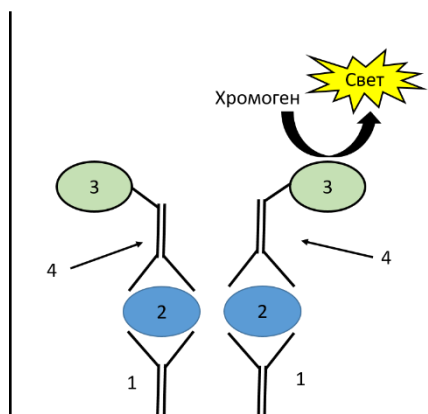
Действие АСИТ заключается в уменьшении количества вырабатываемых при контакте с аллергеном иммуноглобулинов Е, вырабатываемых в организме. Семейство иммуноглобулинов Е (IgE) вырабатывается в организме преимущественно в результате аллергической реакции и при борьбе с паразитарными инфекциями.

Один из популярных методов определения IgE – иммунферментный анализ (ИФА). Его преимущества – высокая чувствительность и специфичность, возможность количественного анализа, сравнительная дешевизна оборудования и реагентов. Принцип работы классического (микропланшетного) ИФА:

1. Добавление исследуемого раствора в микропланшет. Исследуемые антитела (иммуноглобулины) адсорбируются на поверхности планшета;

2. Промывка;
3. Добавление антигена;
4. Промывка
5. Добавление модифицированных ферментом антител;
6. Промывка;
7. Добавление бесцветного хромогена с пероксидом водорода;
8. Остановка хромогенной реакции и измерение оптической плотности.

Схематическая диаграмма ИФА:



1. Сопоставьте с диаграммой следующие компоненты ИФА: антиген, исследуемое антитело (IgE), модифицированное ферментом антитело, фермент.

Окрашивание осуществляется за счет катализа ферментом реакции окисления хромогена пероксидом водорода. Обычно в качестве фермента используется пероксидаза хрена, которая катализирует окисление 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ). Продукт окисления образует комплекс с ТМБ, в результате чего раствор приобретает синее окрашивание (*реакция 1*). После добавления хромогена необходимо провести инкубацию в защищенном от света месте в течение 25 мин при 298 К. Далее добавляем стоп-раствор (раствор серной кислоты), после чего раствор приобретает желтую окраску (*реакция 2*).

2. Нарисуйте структуру ТМБ и напишите уравнения реакций 1-2.

Перед исследованием необходимо найти калибровочную функцию исходя из растворов антигена с известной концентрацией.

I_0/I	1,259	3,311	6,531	7,943
C [МЕ/мл]	15,0	60,0	90,0	100

где C – концентрация исследуемого антитела,

3. Найдите концентрацию IgE пациента [МЕ/мл], если были получены следующие результаты. Считайте, что достоверными являются результаты с отклонением от среднего не более S (S – среднеквадратичное отклонение).

I_0/I	4,16	4,20	4,25	4,15	4,18
---------	------	------	------	------	------

4. Как можно увеличить предел обнаружения при низких и при высоких значениях I_0/I , не меняя концентраций реагентов?

Справочная информация:

1. Метод наименьших квадратов:

$$y = ax + b$$

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i * \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i - a * \sum x_i}{n}$$

где n – количество измерений.

2. Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \varepsilon * C * l, \quad D = \lg \frac{I_0}{I}$$

где D – оптическая плотность.

3. Среднеквадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

где n – количество измерений, $\bar{x}$ – среднее значение.

МЛАДШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЯ

Задание 1. Химический след.

1. X – P

Y – Cl

Y₂ – Cl₂

A – PCl₃

B – PCl₅

C – HSO₃Cl

D – POCl₃

E – HCl

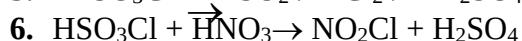
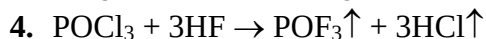
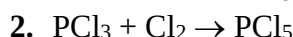
F – HF

G – POF₃

H – SO₂

I – NO₂Cl

Уравнения реакций:



Газ Y₂ — жёлто-зелёный, с удушающим действием, давно известен как отравляющее вещество, но утративший значение из-за появления защитных средств — очевидно речь идет о **хлоре (Cl₂)**. Следовательно, элемент Y — это атом хлора (Cl).

Простое вещество, которое используется в зажигательных боеприпасах и является химически активным, скорее всего является белым фосфором (P₄). Следовательно, элемент X — это атом фосфора (P). Тогда бинарные вещества A и B будут иметь формулы: PCl_x и PCl_y. Так как фосфор обычно проявляет степени окисления +3 и +5, можно сразу предположить, что x = 3 и y = 5.

Зная массы веществ по условию задачи, рассчитываем количества вещества A и B, которые будут равны:

$$\frac{13,73}{30,97+35,45x} = \frac{20,82}{30,97+35,45y}, \text{ откуда } y = 1,52x + 0,45$$

Подставляем целые значения x:

При x = 1: y = 1,97 (фосфор не имеет степени окисления +2)

При x = 2: y = 3,49 (не целое число)

При x = 3: y = 5

Следовательно, A — PCl₃, B — PCl₅.

Для веществ C и D в условии указаны массовые доли, из которых можно увидеть, что C не содержит фосфора, а D не содержит серы. В обоих веществах присутствуют другие элементы, так как суммы долей меньше 100%.

Предположим, что вещество D содержит один атом фосфора. Тогда количества вещества C и D будут равны, и можно найти молярную массу D:

$$\frac{20,82 \text{ г}}{208,2 \text{ г/моль}} = \frac{15,33 \text{ г}}{M(D)} \Rightarrow M(D) = 153,3 \text{ г/моль}$$

По массовым долям из условия D содержит:

153,3 · 0,2020 = 30,97 г/моль - один атом фосфора (сходится),

153,3 · 0,6936 = 106,32 г/моль - три атома хлора,

153,3 · (1 – 0,2020 – 0,6936) = 16 г/моль - один атом кислорода.

Следовательно, формула вещества D — POCl₃.

Вещество E рассчитаем по данной в условии плотности по воздуху, которая равна 1,26:

$$M(\text{E}) = 29 \text{ г/моль} \times 1,26 = 36,54 \text{ г/моль}$$

Следовательно, **E** — HCl.

Рассчитаем молярную массу вещества **C**, предполагая наличие в нем одного атома хлора:

$$M(\text{C}) = \frac{35,45 \text{ г/моль}}{0,3042} = 116,54 \text{ г/моль}$$

По массовым долям из условия **C** содержит:

$$116,54 \text{ г/моль} \cdot 0,2752 = 32,07 \text{ г/моль} - \text{один атом серы,}$$

$$116,54 \text{ г/моль} \cdot (1 - 0,3042 - 0,2752) = 49,02 \text{ г/моль} - \text{водород и 3 атома кислорода}$$

Тогда формула вещества **C** — HSO₃Cl.

Кислота **F**, способная разъедать стекло — это HF. Следовательно, при реакции с **D** (POCl₃) газ **G** должен содержать фосфор, кислород и фтор. Зная массу вещества **D** (15,33 г.), найдем количество моль POCl₃:

$$n(\text{G}) = \frac{15,33 \text{ г}}{153,3 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}$$

Тогда молярная масса **G** равна:

$$M(\text{G}) = \frac{10,4 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 104 \text{ г/моль}$$

По ней можно определить, что **G** — это POF₃.

При разложении HSO₃Cl, только SO₂ способен привести к помутнению известковой воды. Значит, **H** — SO₂. В газовых продуктах реакции не указаны соединения с водородом, а в реагентах присутствует ион H⁺, из чего догадываемся о наличии серной кислоты в продуктах.

В последней реакции по массе вещества **C** находим количество вещества **I**:

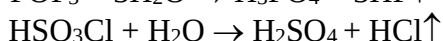
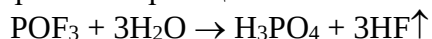
$$n(\text{I}) = \frac{11,65 \text{ г}}{116,53 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}$$

Тогда молярная масса **I**:

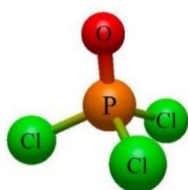
$$M(\text{I}) = \frac{8,15 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 81,5 \text{ г/моль}$$

В состав **I** должны входить азот и хлор. Из молярной массы находим, что остаток в 32 г/моль — это два атома кислорода. Следовательно, **I** — NO₂Cl

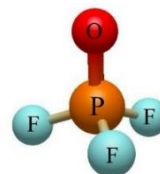
2. Уравнения реакций:



3. В веществе **D** (POCl₃) фосфор связан с атомами хлора, а в веществе **G** (POF₃) — с атомами фтора. Более длинные связи являются менее прочными, поскольку перекрывание электронных орбиталей между атомами хуже, чем в коротких связях. Кроме того, хлор обладает меньшей электроотрицательностью по сравнению с фтором, что делает связи P—Cl менее полярными и, следовательно, менее стабильными в водной среде. В свою очередь, фтор образует с фосфором более короткие и прочные связи, благодаря своей высокой электроотрицательности и меньшему размеру, что позволяет ему эффективнее экранировать фосфор от атаки воды. Таким образом, молекула **D** легче подвергается гидролизу, поскольку связи P—Cl в ней слабее и доступ к атому фосфора для молекул воды менее затруднён. Молекула **G**, напротив, за счёт более компактных и прочных связей P—F оказывается значительно более устойчивой к гидролизу.



Структурная формула D - POCl₃



Структурная формула G - POF₃

Критерии оценивания:

№ Вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верное определение веществ A–I и элементов X, Y — по 0,5 балла.	5,5
	Запись корректных уравнений реакций 1–6 — по 1 баллу.	6
2	Корректные уравнения реакций веществ C и G с водой — по 1.5 балла.	3
3	Изображение структур веществ D и G — 2 балла. Верное предположение, что D менее устойчиво к гидролизу — 0.5 балла.	2,5
	Обоснование устойчивости к гидролизу на основе радиусов атомов, экранирования и длин связи — 3 балла.	3
ИТОГО:		20 баллов

Задание 2. Глобальное потепление.

- 1) $C + O_2 = CO_2$
2) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
3) $2C_8H_{18} + 25O_2 = 16CO_2 + 18H_2O$

2. Расчет массы CO_2 :

$$1) \quad n(CO_2) = n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{1000}{12} = 83.33 \text{ моль};$$

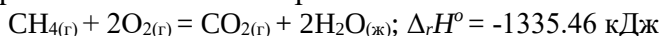
$$m(CO_2) = n(CO_2) * M(CO_2) = 83.33 \text{ моль} * 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 3666.5 \text{ г} = 3.67 \text{ кг}$$

$$2) \quad n(CO_2) = n(CH_4) = \frac{m(CH_4)}{M(CH_4)} = \frac{1000}{16} = 62.5 \text{ моль}$$

$$m(CO_2) = 62.5 \text{ моль} * 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 2750 \text{ г} = 2.75 \text{ кг}$$

$$3) \quad n(CO_2) = 8 * n(C_8H_{18}) = 8 * \frac{m(C_8H_{18})}{M(C_8H_{18})} = 8 * \frac{1000}{114} = 70.18 \text{ моль}$$

$$m(CO_2) = 70.18 \text{ моль} * 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 3087.9 \text{ г} = 3.09 \text{ кг}$$

3. Термохимическое уравнение полного сгорания метана:

Расчет изменения энтальпии реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{обр} H^\circ(CO_{2(г)}) + 2\Delta_{обр} H^\circ(H_2O_{(ж)}) - \Delta_{обр} H^\circ(CH_{4(г)}) - 2\Delta_{обр} H^\circ(O_{2(г)}) =$$

$$-393.50 + 2(-285.83) - (-74.85) - 2*0 = -890.31 \text{ кДж/моль}$$

Расчет количества вещества вступившего в реакцию метана:

$$n(CH_4) = \frac{-1335.46}{-890.31} = 1.5 \text{ моль}$$

Количество вещества, образовавшегося CO_2 и израсходованного O_2 :

$$n(CO_2) = 1.5 \text{ моль}$$

$$n(O_2) = 3 \text{ моль}$$

Расчет общего количество вещества газов в образовавшейся смеси:

$$n_{\text{газов}} = \frac{PV}{RT} = \frac{13.44 * 10}{0.082 * 298} = 5.5 \text{ моль}$$

Составим систему уравнений. Допустим, что до реакции было x моль CO_2 и y моль O_2 .

- 1) Выразим плотность по воздуху для смеси газов через мольные доли χ :

$$d = \frac{\chi(CH_4) * M(CH_4) + \chi(CO_2) * M(CO_2) + \chi(O_2) * M(O_2)}{M(\text{воздух})}$$

$$= \frac{n(CH_4) * M(CH_4) + n(CO_2) * M(CO_2) + n(O_2) * M(O_2)}{(n(CH_4) + n(CO_2) + n(O_2)) * M(\text{воздух})} = \frac{1.5 * 16 + 44x + 32y}{(1.5 + x + y)29}$$

$$= 1.152$$

$$24 + 44x + 32y = 50.112 + 33.408x + 33.408y$$

$$10.592x - 1.408y = 26.112$$

2) Общее количество газов в образовавшейся смеси:

$$(x + 1.5) + (y - 3) = 5.5$$

$$x + y = 7$$

Решением является $x=3$ и $y=4$.

Таким образом, до реакции было 1.5 моль CH_4 , 3 моль CO_2 и 4 моль O_2 . После реакции газовая смесь состоит из 4.5 моль CO_2 и 1 моль O_2 . Состав газовой смеси до реакции:

$$\omega(CH_4)_{\text{до}} = \frac{m(CH_4)}{m(\text{смеси до реакции})} * 100\%$$

$$= \frac{n(CH_4) * M(CH_4)}{n(CH_4) * M(CH_4) + n(CO_2)_{\text{до}} * M(CO_2) + n(O_2)_{\text{до}} * M(O_2)} * 100\%$$

$$= \frac{1.5 * 16}{1.5 * 16 + 3 * 44 + 4 * 32} * 100\% = \frac{24}{284} * 100\% = 8.45\%$$

$$\omega(CO_2)_{\text{до}} = \frac{m(CO_2)_{\text{до}}}{m(\text{смеси до реакции})} * 100\%$$

$$= \frac{n(CO_2)_{\text{до}} * M(CO_2)}{n(CH_4) * M(CH_4) + n(CO_2)_{\text{до}} * M(CO_2) + n(O_2)_{\text{до}} * M(O_2)} * 100\%$$

$$= \frac{3 * 44}{1.5 * 16 + 3 * 44 + 4 * 32} * 100\% = \frac{132}{284} * 100\% = 46.48\%$$

$$\omega(O_2)_{\text{до}} = 100 - 8.45 - 46.48 = 45.07\%$$

Состав газовой смеси после реакции:

$$\omega(CO_2)_{\text{после}} = \frac{m(CO_2)_{\text{после}}}{m(\text{после реакции})} * 100\%$$

$$= \frac{n(CO_2)_{\text{после}} * M(CO_2)}{n(CO_2)_{\text{после}} * M(CO_2) + n(O_2)_{\text{после}} * M(O_2)} * 100\%$$

$$= \frac{4.5 * 44}{4.5 * 44 + 1 * 32} * 100\% = \frac{198}{230} * 100\% = 86.09\%$$

$$\omega(O_2)_{\text{после}} = 100 - 86.09 = 13.91\%$$

4. ПГП до реакции в массовых эквивалентах CO_2 :

$$28 * m(CH_4) + 1 * m(CO_2)_{\text{до}} = 28 * 1.5 * 16 + 1 * 3 * 44 = 804 \text{ г экв. } CO_2$$

ПГП после реакции в массовых эквивалентах CO_2 :

$$1 * m(CO_2)_{\text{после}} = 1 * 5.5 * 44 = 242 \text{ г экв. } CO_2$$

Таким образом, ПГП после реакции уменьшился в $\frac{804}{242} = 3.32$ раза

5. 1) $C_{(r)} + 2F_{(r)} + 2Cl_{(r)} = CF_2Cl_{2(r)}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{обр} H^\circ(CF_2Cl_{2(г)}) - \Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) - 2\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) - 2\Delta_{обр} H^\circ(Cl_{(г)}) = -2E(C-F) - 2E(C-Cl)$$

$$\Delta_{обр} H^\circ(CF_2Cl_{2(г)}) = -2E(C-F) - 2E(C-Cl) + \Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) + 2\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) + 2\Delta_{обр} H^\circ(Cl_{(г)}) =$$

$$= -2 * 484 - 2 * 338 + 717 + 2 * 79 + 2 * 121 = -527 \text{ кДж/моль}$$

2) $C_{(r)} + 4F_{(r)} = CF_4_{(r)}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{обр} H^\circ(CF_4_{(г)}) - \Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) - 4\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) = -4E(C-F)$$

$$\Delta_{обр} H^\circ(CF_4_{(г)}) = -4E(C-F) + \Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) + 4\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) =$$

$$= -4 * 484 + 717 + 4 * 79 = -903 \text{ кДж/моль}$$

3) $2C_{(r)} + 3F_{(r)} + 3Cl_{(r)} = C_2F_3Cl_{3(r)}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{обр} H^\circ(C_2F_3Cl_{3(г)}) - 2\Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) - 3\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) - 3\Delta_{обр} H^\circ(Cl_{(г)}) = -E(C-C) - 3E(C-F) - 3E(C-Cl)$$

$$\Delta_{обр} H^\circ(C_2F_3Cl_{3(г)}) = -E(C-C) - 3E(C-F) - 3E(C-Cl) +$$

$$2\Delta_{обр} H^\circ(C_{(г)}) + 3\Delta_{обр} H^\circ(F_{(г)}) + 3\Delta_{обр} H^\circ(Cl_{(г)}) =$$

$$= -348 - 3 * 484 - 3 * 338 + 2 * 717 + 3 * 79 + 3 * 121 = -780 \text{ кДж/моль}$$

$$\begin{aligned}
& 4) 2C_{(r)} + H_{(r)} + 3F_{(r)} + 2Cl_{(r)} = C_2HF_3Cl_{2(r)} \\
& \Delta_r H^0 = \Delta_{обр} H^0(C_2HF_3Cl_{2(г)}) - 2\Delta_{обр} H^0(C_{(г)}) - \Delta_{обр} H^0(H_{(г)}) - 3\Delta_{обр} H^0(F_{(г)}) - 2\Delta_{обр} H^0(Cl_{(г)}) = -E(C-C) - \\
& E(C-H) - 3E(C-F) - 2E(C-Cl) \\
& \Delta_{обр} H^0(C_2HF_3Cl_{2(г)}) = -E(C-C) - E(C-H) - 3E(C-F) - 2E(C-Cl) + 2\Delta_{обр} H^0(C_{(г)}) + \\
& \Delta_{обр} H^0(H_{(г)}) + 3\Delta_{обр} H^0(F_{(г)}) + 2\Delta_{обр} H^0(Cl_{(г)}) = \\
& = -348 - 412 - 3 \cdot 484 - 2 \cdot 338 + 2 \cdot 717 + 218 + 3 \cdot 79 + 2 \cdot 121 = -757 \text{ кДж/моль}
\end{aligned}$$

6. Молярная масса X: $3.466 \cdot 29 \text{ г/моль} = 100.5 \text{ г/моль}$

Значение молярной массы указывает на наличие нечетного количества атомов хлора. Поскольку молярная масса молекулы, содержащей больше, чем три атома хлора, будет больше 100.5, то X содержит только один атом хлора. Тогда формулу алкана можно выразить через $C_xH_yF_zCl$ и подбирая число атомов углерода можно составить системы уравнений:

1) При $x=1$, $y+z+1=4$ и $100.5 = 12+y+19z+35.5$

2) При $x=2$, $y+z+1=6$ и $100.5 = 24+y+19z+35.5$

3) При $x=3$, $y+z+1=8$ и $100.5 = 36+y+19z+35.5$

Отсюда целочисленное решение можно получить в случае второй системы уравнений, где $y=3$ и $z=2$, что соответствует формуле $C_2H_3F_2Cl$.

Подтвердим формулу X расчетами энтальпии образования:

$$\begin{aligned}
& 2C_{(r)} + 3H_{(r)} + 2F_{(r)} + Cl_{(r)} = C_2H_3F_2Cl_{(r)} \\
& \Delta_r H^0 = \Delta_{обр} H^0(C_2H_3F_2Cl_{(г)}) - 2\Delta_{обр} H^0(C_{(г)}) - 3\Delta_{обр} H^0(H_{(г)}) - 2\Delta_{обр} H^0(F_{(г)}) - \Delta_{обр} H^0(Cl_{(г)}) = -E(C-C) - \\
& 3E(C-H) - 2E(C-F) - E(C-Cl) \\
& \Delta_{обр} H^0(C_2H_3F_2Cl_{(г)}) = -E(C-C) - 3E(C-H) - 2E(C-F) - E(C-Cl) + 2\Delta_{обр} H^0(C_{(г)}) + \\
& 3\Delta_{обр} H^0(H_{(г)}) + 2\Delta_{обр} H^0(F_{(г)}) + \Delta_{обр} H^0(Cl_{(г)}) = \\
& = -348 - 3 \cdot 412 - 2 \cdot 484 - 338 + 2 \cdot 717 + 3 \cdot 218 + 2 \cdot 79 + 121 = -523 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}
\end{aligned}$$

7. a = число атомов C – 1; b = число атомов H + 1; c = число атомов F

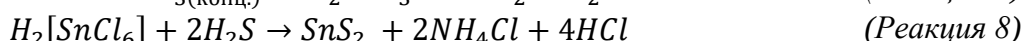
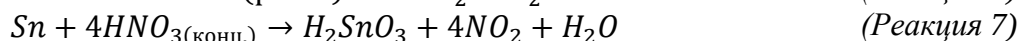
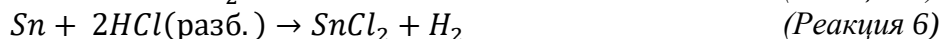
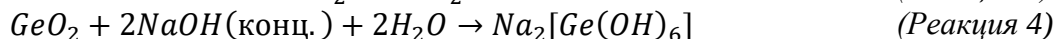
Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	За правильные уравнения реакции по 0.5 б	1.5
2	За правильный расчет массы веществ по 1 б	3
3	За правильный расчет вступившего в реакцию количества вещества метана 1 б За правильный расчет количества вещества в газовой смеси 1 б За правильный расчет состава смеси (в масс. %) до и после реакции по 1 б <i>-правильный расчет количества веществ в смеси до и после реакции оцениваются по 0.5 б</i>	4
4	За правильный расчет изменения ПГП 1 б	1
5	За правильный расчет энтальпии образования по 1.5 б <i>-верное выражение для расчета энтальпии образования оценивается в 0.5 б</i>	6
6	За правильный расчет молярной массы X 0.5 б За правильную формулу X 1 б <i>-вывод формулы без математического обоснования оценивается в 0.5 б</i> За правильный расчет энтальпии образования X 1.5 б <i>-верное выражение для расчета энтальпии образования оценивается в 0.5 б</i>	3
7	За правильное правило для a , b и c по 0.5 б	1.5
	ИТОГО:	20

Задание 3. Подражаем природе

1. Металлы L – Cs, M – Ge, N – Sn.

2.



3. Исходя из данных диаграммы Фроста, находим значения $E^\circ (Ge^{4+}/Ge)$ и $E^\circ (Ge^{2+}/Ge)$

$$E^\circ (Ge^{4+}/Ge) = \frac{0,496}{4} = 0,124 \text{ В}$$

$$E^\circ (Ge^{2+}/Ge) = \frac{0,494}{2} = 0,247 \text{ В}$$

4. Используя стандартные электродные потенциалы $E^\circ (Sn^{2+}/Sn) = -0,14 \text{ В}$, $E^\circ (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0,15 \text{ В}$, рассчитаем $E^\circ (Sn^{4+}/Sn)$:

$$E^\circ (Sn^{4+}/Sn) = [2 \cdot 0,15 + 2 \cdot (-0,14)]/4 = 0,005 \text{ В}$$

Степень окисления	0	+2	+4
$nE^\circ, \text{ В}$	0	-0,28	0,02

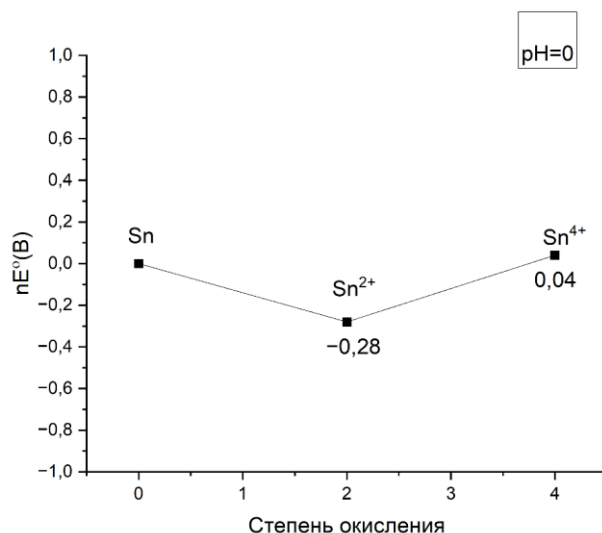


Рисунок 2. Диаграмма Фроста для N при pH=0.

5. Минимум кривой соответствует степени окисления +2.

6. Рассчитываем фактор толерантности для структур:

$$t(CsGeI_3) = \frac{0,167 + 0,216}{\sqrt{2} \times (0,054 + 0,216)} = \frac{0,383}{\sqrt{2} \cdot 0,27} = 1,003$$

$$t(CsSnI_3) = \frac{0,167 + 0,216}{\sqrt{2} \times (0,071 + 0,216)} = \frac{0,383}{\sqrt{2} \cdot 0,287} = 0,944$$

7. Замена части ионов Sn на Ge приведет к небольшому увеличению фактора толерантности по сравнению с $CsSnI_3$, но оставит его в пределах диапазона, в котором структура стабильна.

$$t(CsGe_{0,6}Sn_{0,4}SnI_3) = \frac{0,167 + 0,216}{\sqrt{2} \times (0,216 + 0,4 \times 0,054 + 0,6 \times 0,071)} = \frac{0,383}{\sqrt{2} \cdot 0,2802} = 0,967$$

8. Примеры биомиметических материалов:

- Супергидрофобные поверхности, которые имитируют микроструктуру листьев лотоса.
- Адгезивные материалы, воспроизводящие структуру лапок геккона.
 - Аэродинамические корпуса, разработанные на основе формы головы птиц.

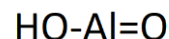
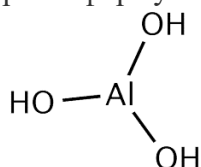
Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верно определены металлы L, M, N – по 1 баллу	3
2	Верное уравнение каждой реакции – по 1 баллу	8
3	Верный расчет стандартных электродных потенциалов для металла M – по 1 баллу	2
4	Правильное построение диаграммы Фроста для металла N -3 балла	3
5	Правильный ответ на вопрос – 0,5 балла	0,5
6	Правильный расчет фактора толерантности для каждой структуры – по 0,5 балла	1
7	Правильный ответ и расчет фактора толерантности – 2 балла	2
8	Правильный ответ – 0,5 балла	0,5
	ИТОГО:	20

Задание 4. Военный металл.

1. Основное гидроксосоединение алюминия – это $\text{Al}(\text{OH})_3$, молекулярная масса – 78 г/моль. Содержание алюминия в гидроксиде $27/78=0,346$. Тогда содержание алюминия в другом гидроксосоединении $0,346 \cdot 1,3=0,45$. Таким соединением может быть только $\text{AlO}(\text{OH})$ или AlOOH – метагидроксид алюминия. Проверка: $27/60=0,45$. Других безводных гидроксосоединений алюминия не может быть. Значит диаспор и бемит имеют формулу – AlOOH , а гидрагиллит - $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Структурные формулы:



Если написать $\text{Al}(\text{OH})_3$ как кислоту, то формула будет H_3AlO_3 (ортоалюминиевая кислота), $\text{AlOOH} - \text{HAlO}_2$ (метаалюминиевая кислота). Большее количество атомов водорода обуславливает более высокую кислотную активность.

3. Произведем расчет на 100 г руды.

Алюминий:

в бемите-диаспоре $\omega(\text{Al})=0,45 \cdot 100=45$ г, учитывая содержания в руде: $45 \cdot 62,4/100=28,08$ г;

в шамаузите: $M(\text{шамаузит})=696$ г/моль, $\omega(\text{Al})=6 \cdot 27/696=0,232$, в руде $10,4 \cdot 0,23=2,413$ г;

в каолините: $M(\text{каолинит})=258$ г/моль, $\omega(\text{Al})=2 \cdot 27/258=0,209$, в руде $0,8 \cdot 0,209=0,167$ г;

всего алюминия в руде $28,08+2,413+0,167=30,66$ г.

Железо:

в гематите $\omega(\text{Fe})=56 \cdot 2/160=0,7$, в руде $0,7 \cdot 20,7=14,49$ г;

в шамаузите $\omega(\text{Fe})=56 \cdot 3/696=0,241$, в руде $0,24 \cdot 10,4=2,506$ г;

всего железа в руде $14,49+2,5=16,996$ г.

Кремний:

в шамаузите $\omega(\text{Si})=28 \cdot 2/696=0,08$, в руде $0,08 \cdot 10,4=0,832$ г;

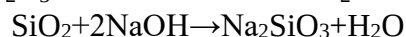
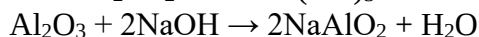
в каолините $\omega(\text{Si})=28 \cdot 2/258=0,217$, в руде $0,8 \cdot 0,217=0,173$ г;

всего кремния $0,832+0,173=1,005$ г.

Так как расчет производился на 100 г, то элементное содержание в руде $\omega(\text{Al})=30,66\%$, $\omega(\text{Fe})=16,996\%$, $\omega(\text{Si})=1,005\%$

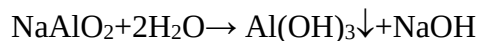
4. На стадиях 2,4,6.

Стадия 2 (выщелачивание):

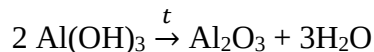


Остальные минералы не взаимодействуют с щелочью и составляют основу отходов алюминиевого производства – красного шлама.

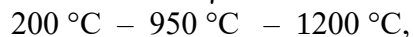
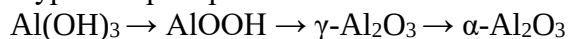
Стадия 4 (декомпозиция)



Стадия 6 (кальцинация)



Или точнее процесс структурных преобразований таков:



где модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ термодинамически стабильная форма, наиболее распространенная в природе в виде минералов корунда, рубина и сапфира. Гамма-модификация ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) – образуется при нагревании бемита, менее стабильна, но обладает очень высокой удельной поверхностью, поэтому широко используется как адсорбент и катализатор.

5. Количество глинозема Al_2O_3 можно вычислить из содержания алюминия в боксите: из одной тонны максимально можно получить $1000 \cdot 0,95 \cdot 30,66 / 200 = 145,64$ кг.

6. Красный цвет шламу придает оксид железа (III), составляющий до 60 % массы шлама. Красный шлак опасен из-за высокого содержания щелочи (pH 10-13), что приводит к загрязнению воды, почвы и воздуха, а также из-за наличия тяжелых металлов и радиоактивных элементов.

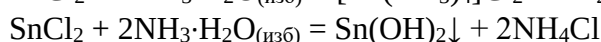
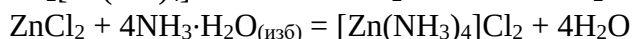
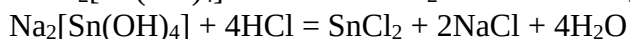
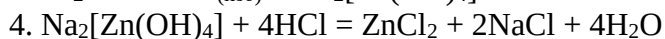
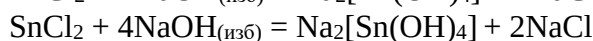
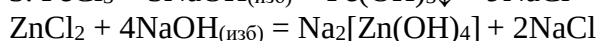
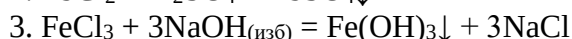
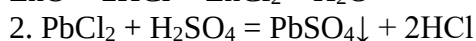
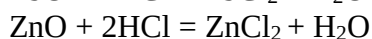
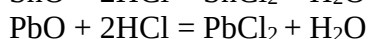
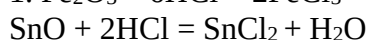
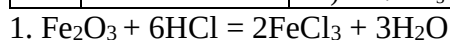
Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1.	Верное определение формулы диаспора и бемита Верное определение формулы гидраргиллита	0,5 балл 0,5 балл
2.	Структурные формулы 2х0,5 балла Обоснование кислотности Название кислот 2х0,5 балла	1 балл 1 балл 1 балл
3	Верное определение содержания Al, Fe, Si – 3х2	6 баллов
4	Уравнения реакций 5х1	5 баллов
5	Вычисление массы глинозема	1 балл
6	Цвет шлама Токсичность красного шлама	0.5 балла 0.5 балла
	ИТОГО:	17 баллов

Задание 5. Мысленный эксперимент.

1. Принимается любая методика, позволяющая однозначно разделить исходные оксиды. Суть предложенной методики в разделении выпавшего осадка и раствора путем фильтрации

№	Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Состав фаз после разделения	
				Осадок	Раствор
1	<u>Зольный остаток</u>	HCl	Растворение оксидов, кроме диоксида кремния	SiO ₂	<u>Раствор 1:</u> Fe ³⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺
2	<u>Раствор 1</u>	H ₂ SO ₄	Выпадение белого осадка	PbSO ₄	<u>Раствор 2:</u> Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Sn ²⁺
3	<u>Раствор 2</u>	Изб. NaOH	Выпадение бурого осадка	Fe(OH) ₃	<u>Раствор 3:</u> [Sn(OH) ₄] ²⁻ , [Zn(OH) ₄] ²⁻
4	<u>Раствор 3</u>	1) HCl 2) изб. NH ₃ ·H ₂ O	Выпадение белого осадка	Sn(OH) ₂	[Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂



2. Нужную концентрацию толуола можно найти, нарисовав градуировочный график или же вычислив уравнение прямой.

Уравнение прямой выглядит как $y = kx + b$, или же в нашем случае $A = kC + b$, где C -это концентрация в моль/л . Угловой коэффициент прямой можно найти методом наименьших квадратов, но можно заметить, что каждая следующая оптическая плотность стандартного раствора отличается от предыдущей на 0,132. Значит:

$$A = kC + b \rightarrow 0,159 = 66 \times 0,002 + b$$

$$b = 0,027$$

$$\text{Отсюда, при } A = 0,476$$

$$0,476 = 66 \times C + 0,027$$

$$C = 0,0068 \text{ моль/л}$$

Зная это, дальше нам нужно рассчитать массовую долю толуола в топливе:

$$C_{(\text{исходное})} = 0,0068 \times 100 = 0,68 \text{ моль/л}$$

$$m_{(\text{толуола})} = 0,68 \times 92 = 62,56 \text{ г}$$

$$m_{(\text{топлива})} = 1000 \times 0,80 = 800 \text{ г}$$

$$\omega = \frac{62,56}{800} \times 100 = 7,82 \%$$

3. Расчёт количества Pb²⁺:

$$n(\text{EDTA}) = 0,010 \times 0,01245 = 1,245 \times 10^{-4} \text{ моль} = n(\text{Pb}^{2+})$$

Масса Pb(C₂H₅)₄ в зольном остатке:

$$M(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) = 323 \text{ г/моль}$$

$$m = \frac{1,245 \times 10^{-4} \times 323 \times 100}{25} = 0,161 \text{ г}$$

Массовая доля тетраэтилсвинца в топливе:

$$m_{(\text{топлива})} = 100 \times 0,8 = 80 \text{ г}$$

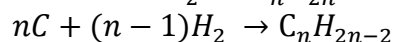
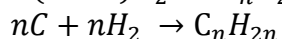
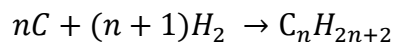
$$\omega = \frac{0,161}{80} \times 100 \% = 0,2 \%$$

4. Буферный раствор с $\text{pH} \approx 5$ оптимален для образования комплекса Pb-EDTA, при $\text{pH} < 3$ комплекс неустойчив. Это связано с тем, что при низком pH EDTA протонируется, то есть присоединяет H^+ . При $\text{pH} > 7$ осаждается $\text{Pb}(\text{OH})_2$, что мешает точному определению.

5. Во время Второй мировой войны в Германии синтетическое топливо получали в основном двумя методами:

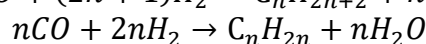
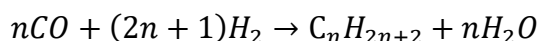
1. Процесс Бергиуса (гидрогенизация угля)

Химическая реакция:



2. Процесс Фишера–Тропша (синтез из синтез-газа)

Химическая реакция:

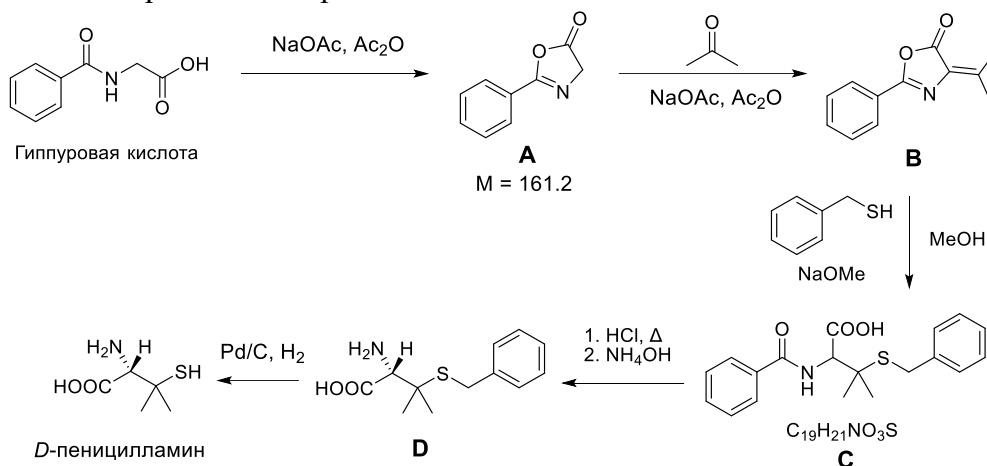


Критерии оценивания:

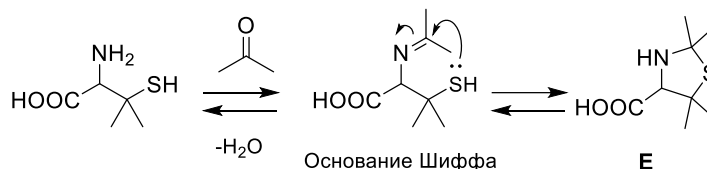
№	Элементы решения	Баллы
1	Разделение оксидов За каждый 2 балла Если нет подтверждающих уравнений реакций, то баллы не ставятся. За каждую ошибку в уравнениях реакций и стехиометрических коэффициентах снимается по 0,5 балла.	10 баллов
2	Верно определённая массовая доля толуола в исходном образце синтетического топлива	4 балла
3	Верно рассчитанная массовая доля тетраэтилсвинца в топливе	3 балла
4	Верное объяснение, что происходит при $\text{pH} < 3$ и $\text{pH} > 7$ по 1 баллу	2 балла
5	Верно написанные процессы синтеза топлива За каждый процесс 0,5 баллов	1 балл
	ИТОГО	20 баллов

Задание 1. Спасительный гриб.

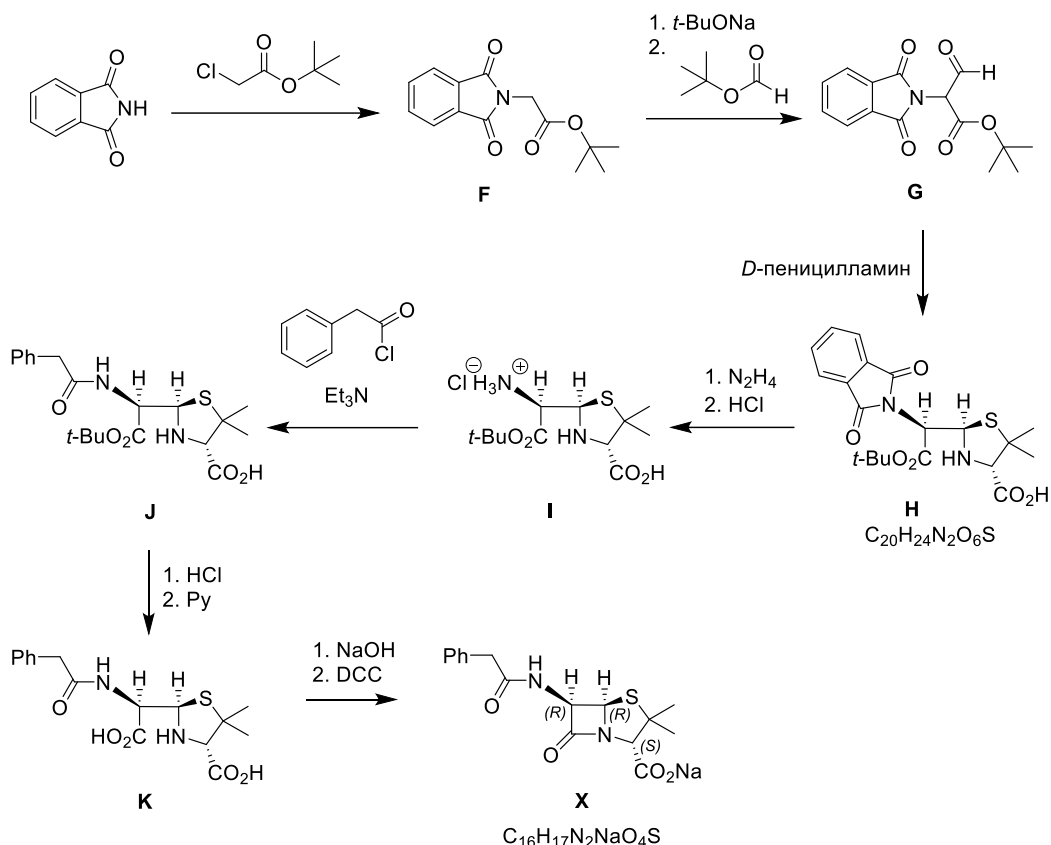
1. При образовании вещества **A** можно заметить, что его молекулярная масса стала меньше на 18 а.е.м. по сравнению с исходным веществом (гиппуровой кислотой). Это соответствует образованию воды в ходе реакции и соответственно образованию оксазолонового кольца (реакция Эрленмейера-Плехля). На следующей стадии протекает реакция альдольной конденсации с ацетоном с образованием вещества **B**. Это также подтверждается брутто-формулой вещества **C**, в котором содержится 19 атомов углерода, что соответствует увеличению количества атомов углерода в структуре. Присоединение бензилмеркаптана к веществу **B** происходит по Михаэлю с раскрытием оксазолонового кольца. Кислотный гидролиз амида **C** с последующей нейтрализацией и гидрогенолизом бензильной защиты приводит к образованию *D*-пенициллина:



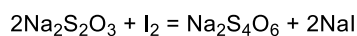
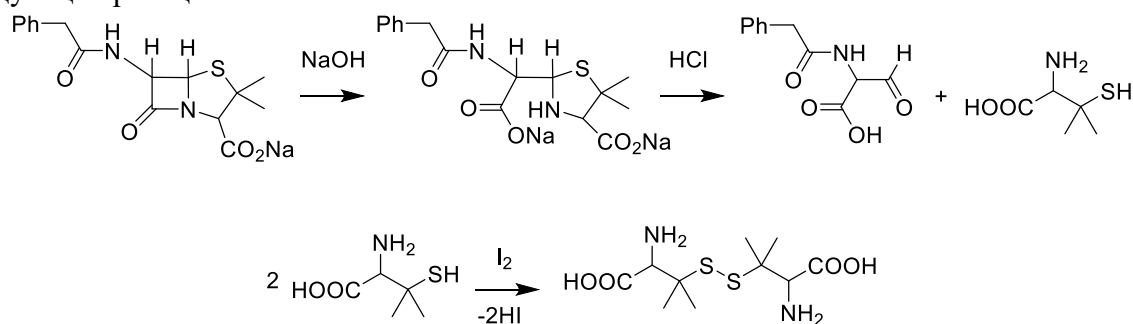
2. *D*-пеницилламин реагирует с ацетоном, образуя 2,2,5,5-тетраметил-4-тиазолидинкарбоновую кислоту:



3. В качестве исходного соединения используется фталимид — классическое соединение, широко применяемое в синтезе первичных аминов по методу Габриэля. Вещество **F** образуется конденсацией фталимида с трет-бутилхлорацетатом, а вещество **G** в ходе конденсации с трет-бутиловым эфиром муравьиной кислоты. По брутто-формуле вещества **H** можно определить, что снова происходит реакция конденсации с образованием тиазолидинового кольца. На следующей стадии с помощью гидразина расщепляют *N*-алкилфталимид с образованием соли первичного амина **I**, которая затем вступает в реакцию *N*-алкилирования с хлорангидридом фенилуксусной кислоты. Полученное вещество **J** обработали соляной кислотой для удаления трет-бутоксикарбонильной защиты. Заключительная стадия включает замыкание β-лактамного кольца, в результате чего образуется натриевая соль бензилпенициллина — соединение **X**:



4. Согласно условию задачи, гидролиз соли бензилпенициллина приводит к образованию пенициллина. Известно, что тиолы окисляются под действием йода с образованием дисульфидов. Таким образом, для проведения йодометрического анализа были проведены следующие реакции:



1. Определим количество йода, вступившего в реакцию с тиосульфатом натрия, с учётом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции:
 $n_{\text{изб}}(\text{I}_2) = (24,2 \cdot 0,02)/2 = 0,242 \text{ ммоль}$
2. Количество йода, вступившего в реакцию: $n(\text{I}_2) = (15 \cdot 0,02) - 0,242 = 0,058 \text{ ммоль}$.
3. Так как на один моль йода расходуется два моля кислоты, то находим массу активной соли, с учетом пятикратного разбавления:
 $m(\text{X}) = (0,058 \cdot 2) \cdot 356,37 \cdot 5 = 207 \text{ мг} = 0,207 \text{ г}$
4. Тогда массовая доля полученного продукта составила: $\omega(\text{X}) = 0,207/0,250 \cdot 100\% = 82,8\%$.

Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Верные структурные формулы веществ A-C – 3б Верная структура вещества D с учетом стереохимии – 1,5б (в случае отсутствия или неверной стереохимии 1б) Верная структура D -пенициллина с учетом стереохимии – 0,5 б (в случае отсутствия или неверной стереохимии 0б)	5
2	Верная структурная формула E – 1,5б	1,5
3	Верные структурные формулы F-K – 6б Верная структурная формула X (с учетом стереохимии) - 2,5б За каждую ошибку или отсутствие указания конфигурации стереоцентра в формуле вычитать по 0,5 балла (итого 1,5 б)	8,5
4	Верные реакции щелочного и кислотного гидролиза – 1б Верная реакция D -пенициллина с йодом – 1б Верная реакция тиосульфата натрия с йодом – 1б Верное вычисление количества прореагировавшего йода – 0,5б Верный учет коэффициентов реакций в вычислениях – 0,5б Вычисление массы вещества X – 0,5б Расчет массовой доли X – 0,5б	5
Итого: 20 баллов		

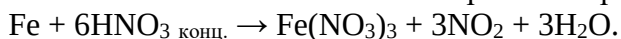
Задание 2. Пуля – дура, штык – молодец.

1-3) Огромное объемное соотношение газов **Y** и **Z** и историческое использование стали в оружейной промышленности говорят о возможном содержании углерода в составе патрона. Таким образом, **Y** – оксид азота (IV), **Z** – углекислый газ.

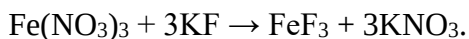
Находим общее количество выделяющегося NO_2 : $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 70,939 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 2,8997$ моль. Количество CO_2 : $n(\text{CO}_2) = \frac{2,8997}{1087,5} = 0,002666$ моль. Углерод находится в оболочке пули, т. к. CO_2 выделяется при растворении оболочки пули. Значит оболочка пули является стальной. Уравнение реакции углерода с HNO_3 конц.:



Масса углерода $m(\text{C}) = 0,002666 \cdot 12,01 = 0,032$ г. Известно, что основным компонентом стали является железо. Уравнение реакции железа с HNO_3 конц.:



При взаимодействии нитрата железа (III) с избытком раствора KF выпадает осадок FeF_3 :

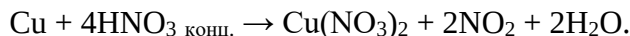


Количество FeF_3 : $n(\text{FeF}_3) = \frac{63,90}{55,85 + 19,00 \cdot 3} = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}) = 0,5662$ моль.

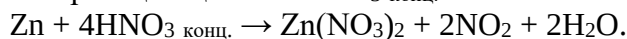
Количество KF: $n(\text{KF}) = \frac{1000,00 \cdot 0,0987}{39,10 + 19,00} = 1,6987$ моль = $3n(\text{FeF}_3)$. Значит, реакция прошла количественно и комплекса $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ в растворе не образовалось. Масса железа $m(\text{Fe}) = 0,5662 \cdot 55,85 = 31,622$ г. Элемент **E** – углерод. Соседними элементами железа являются марганец или кобальт, которые образуют двухзарядные катионы. Найдём количество третьего элемента из остатка количества NO_2 , приходящегося на него: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 42,136 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} - 0,002666 - 4 \cdot 0,002666 - 0,5662 \cdot 3 = 0,01044$ моль. Тогда количество третьего элемента будет равно $0,01044/2 = 0,00522$ моль.

Количество NO_2 , выделившееся при растворении 10 гильз: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 22,693 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 0,9276$ моль. Выпадение голубого осадка явно указывает на то, что

элементом **A** является медь. Тогда $n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{34,18}{63,55 + (16,00 + 1,01) \cdot 2} = n(\text{Cu}) = 0,3503$ моль. Масса меди $m(\text{Cu}) = 0,3503 \cdot 63,55 = \mathbf{22,262}$ г. Уравнение реакции меди с HNO_3 конц.:

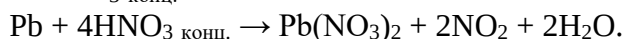


Найдём элемент **B** из остатка количества NO_2 , приходящегося на него: $n(\text{NO}_2) = 0,9276 - 0,3503 \cdot 2 = 0,2270$ моль. Учитывая цвет осадка при постепенном добавлении щелочи в раствор, можно предположить, что **B** является либо цинком, либо алюминием. Однако если взглянуть на плотность **B** в табл. 1, то становится понятно, что это не алюминий, т. к. его плотность гораздо меньше $7,14 \text{ г/см}^3$ (именно благодаря малой плотности алюминия его используют в авиации). Таким образом, элемент **B** – цинк. Уравнение реакции цинка с HNO_3 конц.:

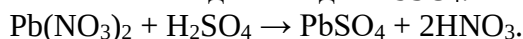


Тогда количество цинка равно $0,2270/2 = 0,1135$ моль. Масса цинка $m(\text{Zn}) = 0,1135 \cdot 65,39 = \mathbf{7,422}$ г.

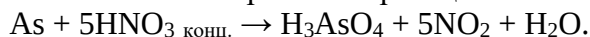
Количество NO_2 , выделившееся при растворении 10 сердечников: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 6,110 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 0,24975$ моль. Выпадение белого осадка при добавлении серной кислоты к полученному раствору говорит о наличии в нём катионов свинца. Действительно, использование свинца в пулях является широкоизвестным фактом. Уравнение реакции свинца с HNO_3 конц.:



Получаем **F** – свинец. При взаимодействии нитрата свинца с избытком раствора серной кислоты выпадает осадок PbSO_4 :



Найдём количество свинца: $n(\text{PbSO}_4) = n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Pb}) = \frac{33,21}{207,19 + 32,07 + 4 \cdot 16,00} = 0,1095$ моль. Масса свинца $m(\text{Pb}) = 0,1095 \cdot 207,19 = \mathbf{22,689}$ г. **G** – ядовитое вещество, а также его название состоит из названий двух животных. Это определённно мышьяк. Уравнение реакции мышьяка с HNO_3 конц.:



H – мышьяковая кислота, H_3AsO_4 . Количество мышьяка $n(\text{As}) = (0,24975 - 0,1095 \cdot 2)/5 = 0,00615$ моль. Масса мышьяка $m(\text{As}) = 0,00615 \cdot 74,99 = \mathbf{0,461}$ г.

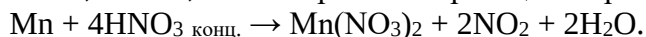
Из длины пули и c/d найдём c и d . Решение системы $\begin{cases} c + d = 14,0, \\ \frac{c}{d} = 2,562. \end{cases}$ даёт $c = 10,07$ мм,

$d = 3,93$ мм. Тогда диаметр пули $2d = 7,86$ мм. Очевидно, что диаметр пули совпадает с диаметром канала ствола по нарезам. Зная глубину нарезка (учитываем её дважды), находим параметр $a = 7,86 - 2 \cdot 0,12 = \mathbf{7,62}$ мм.

Логично, что при равномерной толщине оболочки пули сердечник повторяет за формой пули. Отсюда можно найти радиус сферической части сердечника: $3,93 - 1,4 = 2,53$ мм. Найдём его объём $V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot 2,53^3 = 33,90 \text{ мм}^3$. Объём цилиндрической части сердечника $V = \pi \cdot 2,53^2 \cdot (10,07 - 1,4) = 174,23 \text{ мм}^3$. Далее находим объём сферической части оболочки $V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot 3,93^3 - 33,90 = 93,16 \text{ мм}^3$. Объём цилиндрической части оболочки $V = \pi \cdot 3,93^2 \cdot 10,07 - 174,23 = 314,07 \text{ мм}^3$. Суммарный объём оболочки пули $93,16 + 314,07 = 407,23 \text{ мм}^3$.

Используя плотности элементов в табл. 1, найдём массу неизвестного элемента. Либо **C** – железо и **D** – марганец из информации о разности числа протонов в ядрах, либо **C** – кобальт и **D** – железо. Предположим, что **D** – марганец. Объём марганца в таком случае равен $407,23 \cdot 10^{-3} - \frac{31,622/10}{7,87} - \frac{0,032/10}{2,26} = 0,00401 \text{ см}^3$. Его масса равна $0,00401 \cdot 7,21 = 0,0289$ г. Его молярная масса $\frac{0,0289}{0,00522/10} \approx 55 \text{ г/моль}$, что соответствует марганцу.

Следовательно, **С** – железо, **Д** – марганец и **Е** – углерод. Масса марганца $m(\text{Mn}) = 0,00522 \cdot 54,94 = \mathbf{0,287}$ г. Уравнение реакции марганца с HNO_3 конц.:

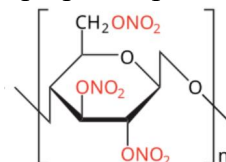


Запишем выражение для нахождения объема гильзы: $V = \pi \cdot (3,93 + 0,5)^2 \cdot b - \pi \cdot 3,93^2 \cdot (b - 0,5)$. С другой стороны, найдём объём гильзы через найденные массы Cu и Zn . $V = \frac{22,262/10}{8,96} + \frac{7,422/10}{7,14} = 0,3524 \text{ см}^3 = 352,4 \text{ мм}^3$. Приравняем получившиеся объёмы: $\pi \cdot (3,93 + 0,5)^2 \cdot b - \pi \cdot 3,93^2 \cdot (b - 0,5) = 352,4$. Получаем $b = \mathbf{25}$ мм.

Таким образом, калибр патрона 7,62 x 25 мм.

Длина патрона: $35,0 = 14,0 + 25,0 - x$. Глубина посадки пули в гильзе: $x = 4,0$ мм.

Нерастворившийся остаток при растворении патрона – это **Х**, нитроцеллюлоза.



A	B	C	D	E	F	G	H	Y	Z
Cu	Zn	Fe	Mn	C	Pb	As	H_3AsO_4	NO_2	CO_2

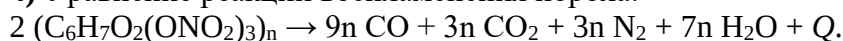
Массовые доли элементов в гильзе: $\omega(\text{Cu}) = \frac{2,2262}{2,2262+0,7422} \cdot 100 = 75,0\%$, $\omega(\text{Zn}) = 25,0 \%$.

Массовые доли элементов в сердечнике: $\omega(\text{Pb}) = \frac{2,2689}{2,2689+0,0461} \cdot 100 = 98,0 \%$, $\omega(\text{As}) = 2,0 \%$.

Массовые доли элементов в оболочке пули: $\omega(\text{Fe}) = \frac{3,1622}{3,1622+0,0287+0,0032} \cdot 100 = 99,0 \%$, $\omega(\text{Mn}) = \frac{0,0287}{3,1622+0,0287+0,0032} \cdot 100 = 0,9 \%$, $\omega(\text{C}) = 0,1 \%$.

Общая масса патрона равна $m = 2,2262 + 0,7422 + 2,2689 + 0,0461 + 3,1622 + 0,0287 + 0,0032 + 5,00/10 = \mathbf{8,9775}$ г.

4) Уравнение реакции воспламенения пороха:



Принимаются любые другие варианты записи реакции, содержащие в продуктах различные комбинации оксидов азота, воды, азота, угарного, углекислого газов, так как состав продуктов сильно зависит от условий протекающей реакции.

Теплота сгорания нитроцеллюлозы равна $Q = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4000 \cdot 10^3 = 2000 \text{ Дж}$.

Тогда $0,15Q = E_k$. Из кинетической энергии оценим начальную скорость пули: $v_0 = \sqrt{\frac{2E_k}{m}} =$

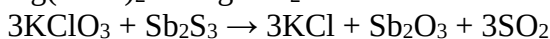
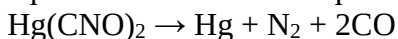
$\sqrt{\frac{2 \cdot 0,15 \cdot 2000}{(3,1622+0,0287+0,0032+2,2689+0,0461) \cdot 10^{-3}}} = 330 \text{ м/с}$. Для того, чтобы пуля пролетела как можно дальше, необходимо выстрелить из оружия под углом 45° к горизонту. Используя формулы из школьной программы по физике, можно найти дальность полёта пули $L = \frac{v_0^2}{g} = 11,1 \text{ км}$. Это число выше реального значения (около 1,5 км) почти в 10 раз больше, так как в данной задаче пренебрегаем лобовым сопротивлением воздуха.

5) Вещество **К** имеет в своём составе Hg , так как при комнатной температуре она находится в жидком состоянии и её пары чрезвычайно опасны для человека. Газы, выделяемые при разложении **К** – N_2 и CO , так как они являются бесцветными и имеют одинаковую молярную массу 28 г/моль, что немного меньше молярной массы воздуха. Следовательно, вещество **К** – $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, так называемая гремучая ртуть.

Верный перебор веществ состава $(\text{Э}1)_2(\text{Э}2)_3$ с использованием массовой доли элемента с отрицательным зарядом даёт вещество **М** – сульфид сурьмы (III), Sb_2S_3 . **L** –

хлорат калия, KClO_3 . Оксид марганца (IV) является катализатором реакции разложения хлората калия.

Уравнения химических реакций:



К	Л	М
$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	KClO_3	Sb_2S_3

6) К недостаткам такого патрона можно отнести низкую коррозионную стойкость, использование ртути и свинца в своём составе, что может быть вредным для здоровья стрелка и окружающих людей. К преимуществам можно отнести состав порохового заряда, который сгорает без дыма.

Критерии оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Верное определение элементов A-G и веществ X, Y, Z, H – по 0,5 баллов	5,5 баллов
2.	Верное определение массовой доли каждого элемента – по 1 баллу	7 баллов
3.	Верное определение массы патрона – 6 баллов, верное определение параметров <i>a, b</i> – по 2 балла, определение глубины посадки пули в гильзе – 1 балл	11 баллов
4.	Уравнение реакции воспламенения пороха – 1 балл, оценка дальности полёта пули – 1 балл	2 балла
5.	Верное определение веществ К, Л, М – по 0,5 баллов, каждое уравнение реакции – по 1 баллу	3,5 балла
6.	Указание на достоинства и недостатки патрона – 1 балл	1 балл
Итого:		30 баллов

Задание 3. Тримеризация ацетилен в бензол

$$1. \Delta H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = 82,9 - 3 * 226,7 = -597,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = 269,3 - 3 * 200,9 = -333,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3C_p(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = (-37,78 + 0,4430T) - 3(42,43 + 0,0152T) = -165,07 + 0,3974T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{873}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{873} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{873} (-165,07 + 0,3974T) dT \\ &= \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^{873} 165,07T + \int_{298}^{873} \frac{0,3974T^2}{2} = -597\,200 - 94\,915 + 133\,790 \\ &= -558\,325 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{873}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{873} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{873} \frac{-165,07 + 0,3974T}{T} dT \\ &= \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^{873} 165,07 \ln T + \int_{298}^{873} 0,3974T = -333,4 - 177,1 + 228,5 \\ &= -282,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{873}^0 = \Delta H_{873}^0 - T\Delta S_{873}^0 = -558\,325 - 873 * (-282,0) = -312\,139 \text{ Дж/моль}$$

$$2. K_p = e^{-\frac{\Delta G_{873}^0}{RT}} = \exp\left(-\frac{-312\,139}{8,314 * 873}\right) = 4,75 * 10^{18}$$

3. Катализатор необходим для преодоления кинетического барьера (высокой энергии активации E_a прямой реакции). Он снижает E_a , обеспечивая приемлемую скорость при рабочих температурах, несмотря на термодинамическую выгодность. Без катализатора реакция практически не идет.

4. $r_B = \frac{1}{3} \left(-\frac{d[C_2H_2]}{dt} \right) = k_1[C_2H_2]$
5. $[C_2H_2]_0 = \frac{P_0}{RT} = \frac{2 \cdot 10^{13} 25}{8,314 \cdot 873} = 27,92 \text{ моль/м}^3$
 $r_{B0} = \frac{1}{3} \left(-\frac{d[C_2H_2]}{dt} \right) = k_1[C_2H_2]_0 = 0,05 \cdot 27,92 = 1,40 \text{ моль/(м}^3 \cdot \text{с)}$
6. $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,86 \text{ с}$
7. $K_p = \frac{p_{C_4H_4(r)}}{p_{C_2H_2(r)}^2} = \frac{0,325}{100^2} = 3,25 \cdot 10^{-5}$
8. Бензол более предпочтителен и образуется с большим выходом так как
 $K_p(C_6H_6(r)) = 4,75 \cdot 10^{18} \gg K_p(C_4H_4(r)) = 3,25 \cdot 10^{-5}$
9. $\frac{r_B}{r_V} = \frac{k_1[C_2H_2]}{k_2[C_2H_2]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,05}{0,002} = 25$
10. $S_B = \frac{r_B}{r_V + r_B} = \frac{25}{25 + 1} = 0,9615 \text{ или } 96,15\%$
11. Селективность *не изменится*, так как отношение $\frac{r_B}{r_V}$ не зависит от концентрации (порядки реакций одинаковы).

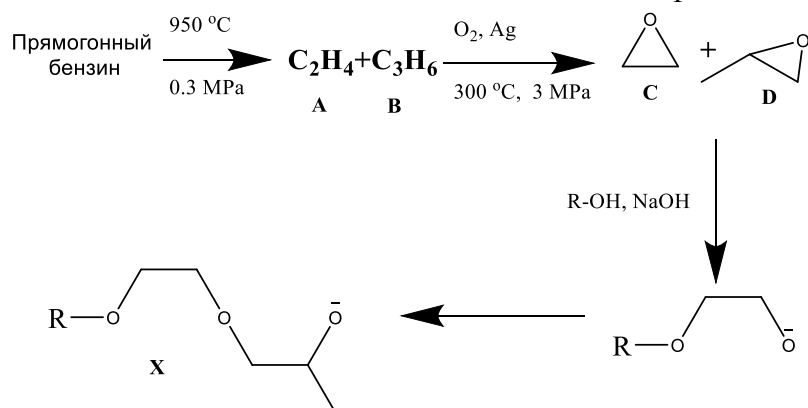
Критерии оценивания:

№ вопроса	Элементы решения	Оценка
1	Рассчитаны стандартные изменения энтальпии (ΔH^0), энтропии (ΔS^0) и энергии Гиббса (ΔG^0) реакции 1 при 600 °С: по 2 балла х 3	6 баллов
2	Верно рассчитана константа равновесия (K_p) реакции (1) при 600 °С	2 балла
3	Дано объяснение к вопросу 3	1 балл
4	Верно записано кинетическое уравнение для скорости образования бензола	1 балл
5	Рассчитана начальная скорость образования бензола	2 балла
6	Рассчитано время, за которое концентрация ацетилена уменьшится вдвое от начальной	1 балл
7	Рассчитана константа равновесия (K_p) реакции (2)	2 балла
8	Дано объяснение к вопросу 8	1 балл
9	Рассчитано отношение начальных скоростей образования бензола и винилацетилена	1 балл
10	Определена селективность по бензолу	2 балла
11	Верно определено изменение селективности при увеличении давления	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Задание 4. Битва масел: химическая война двигателей.

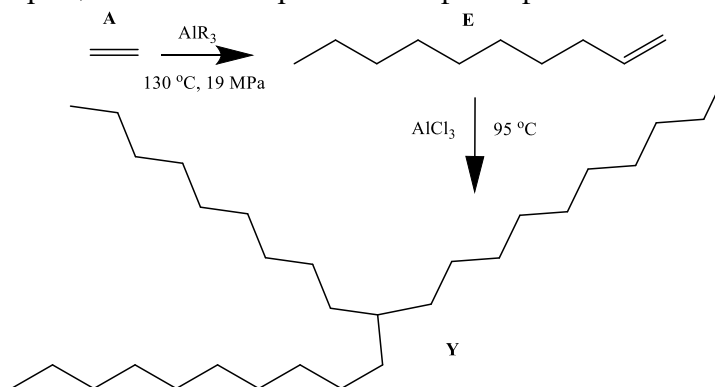
- Из формулы основного компонента касторового масла видно наличие большого количества непредельных связей и спиртовых групп. При нагреве эти группы реагируют и способствуют полимеризации масла в смолы, кокс и т.д. Получаемый нагар со временем приводит к остановке двигателя.
- В составе минеральных масел есть парафины и иные линейные соединения, которые склонны при низких температурах кристаллизоваться. А низкая термическая стабильность объясняется наличием ароматических соединений, при высоких температурах способных образовывать смолы и кокс.
- По условиям реакции видно, что происходит крекинг прямогонного бензина при очень жёстких условиях, что приводит к образованию преимущественно низкомолекулярных продуктов. Самое производимое вещество в мире **А** – этилен. На третьем месте располагается пропилен, также получающийся в ходе крекинга. Это

довольно старый промышленный способ производства этилена, получивший широкое распространение в СССР из-за наличия большого количества нефти.



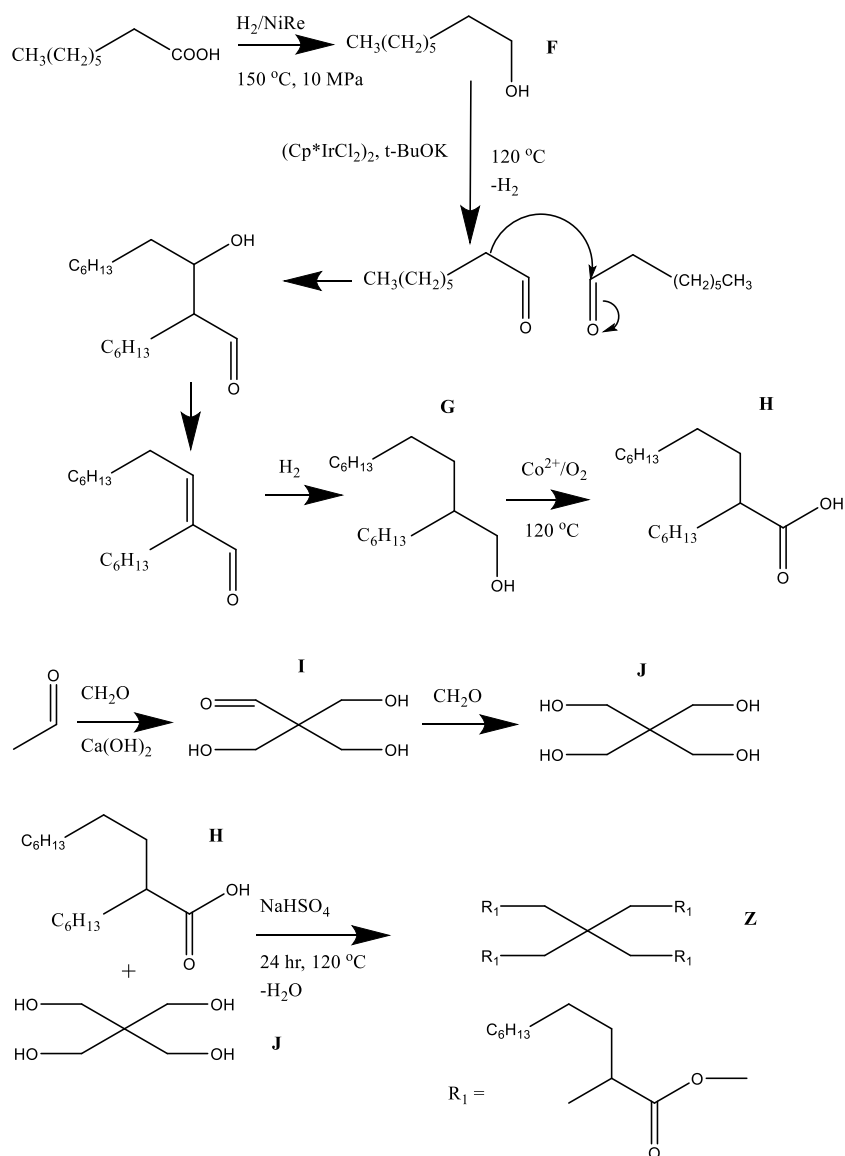
4. Получаемые молекулы полиалкилгликолей полярны, к тому же они бывают растворимы в воде. Масла оказались довольно гигроскопичны. Хотя в чистом виде полиалкилгликоли обладают прекрасными свойствами моторного масла, но его неправильное хранение может привести к впитыванию воды из окружающей среды, которая может замёрзнуть в двигателе. В то же время минеральные масла особо воду не впитывают, так как представлены преимущественно неполярными соединениями.

5. Это промышленный способ производства альфа-олефинов путём олигомеризации этилена с последующим выделением конкретных фракций альфа-олефинов. Полученные альфа-олефины превращают в олигомеры полиальфаолефинов.



6. Масло У обладает химической чистотой и содержит минимальное количество примесей. Из-за строения полиальфаолефинов не удаётся сформировать плотную кристаллическую упаковку, поэтому масла на основе полиальфаолефинов замерзают при -60°C . Термическая стабильность обеспечивается отсутствием слабых мест в молекулах, большой энергией связи C-C, а также пространственными затруднениями.

7.



Каприловая кислота восстанавливается никелем Ренея, далее происходит катализируемая реакция Гербета, сопровождаемая альдольной конденсацией. Полученный спирт окисляется кобальтовым катализатором в присутствии кислорода. Получение **J** – промышленный способ производства пентаэритрита, сопровождаемый альдольной конденсацией и перекрёстной реакцией Канниццаро.

Полученные **J** и **H** вступают в реакцию этерификации с получением полностью замещённого сложного эфира пентаэритрита.

8. Масла на основе сложных эфиров более термостойки по той причине, что сложноэфирные связи более прочны по сравнению с С-С, а также в нашем случае из-за разветвления в бета-положении наблюдаются стерические затруднения. Биоразлагаемость также обусловлена наличием сложноэфирных групп, которые распадаются более охотно по сравнению с углеводородными компонентами. Из-за наличия полярных групп адгезия к металлическим поверхностям более выражена в маслах на основе сложных эфиров, чем в маслах на основе полиальфаолефинах.

9. Одной из главных цифр инвестпроекта является чистая приведённая прибыль. Именно она покажет сколько на самом деле можно заработать на проекте. Промежуточные результаты расчётов представлены в таблице:

	Касторовое масло	Минеральное масло	X	Y	Z	Z из полимеров
Ежегодные расходы на производство и реализацию, млн. \$	2	0.5	6	5	12	3
Ежегодная выручка, млн. \$	5	5	12	12	20	20
Ежегодная чистая прибыль, млн. \$	2.4	3.6	4.8	5.6	6.4	13.6
Суммарная чистая приведённая прибыль, млн. \$	1.427	1.932	-0.478	-8.753	-3.693	4.339

Как мы видим, по показателю NPV и чистой прибыли наиболее привлекателен путь производства сложноэфирных масел из полимеров. Однако, требуются достаточно крупные капитальные затраты на это производство. И в таблице видно, что производство минеральных масел также сегодня является прибыльным делом, требующим не так много капитальных затрат, при этом масла имеют достаточный уровень качества

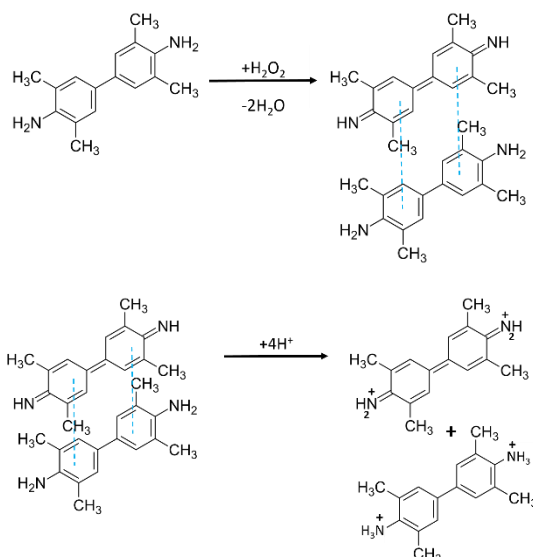
Критерии оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Реалистичный ответ на вопрос – 2 балла.	2 балла
2.	Реалистичный ответ на вопрос – 2 балла.	2 балла
3.	Верное определение веществ A, B, C, D – по 0.5 балла, Верное определение примерной формулы X – 2 балла.	4 балла
4.	Реалистичный ответ на вопрос – 2 балла.	2 балла
5.	Верное определение E – 0.5 балла. Верное определение примерной формулы Y – 2 балла	2.5 балла
6.	Реалистичный ответ на вопрос – 2 балла.	2 балла
7.	Верное определение F, H – по 0.5 балла. Верное определение I, J – по 1 баллу. Верное определение G, Z – по 2 балла	7 баллов
8.	Реалистичный ответ на вопрос по термостойкости – 0.5 балла. Реалистичный ответ на вопрос по адгезии – 2 балла. Реалистичный ответ на вопрос по биоразлагаемости – 2 балла.	4.5 баллов
9.	Обоснованный экономически ответ – 4 балла	4 балла.
Итого:		30 баллов

Задание 5. Мысленный эксперимент

1. 1) Исследуемое антитело (IgE)
- 2) Антиген
- 3) Фермент
- 4) Модифицированное ферментом антитело

2.



3. Сначала необходимо перевести относительную плотность в оптическую плотность:

I_0/I	1,259	3,311	6,531	7,943
D	0,100	0,520	0,815	0,900
C [ME/мл]	15,0	60,0	90,0	100

Можно увидеть, что D линейно зависит от C, т.е. $D = a * C + b$. С помощью метода наименьших квадратов находим коэффициенты:

$$\sum C_i = 265,0; \sum D_i = 2,335; \sum C_i D_i = 196,050; \sum C_i^2 = 21925,0; (\sum C_i)^2 = 70225,0$$

$$a = \frac{4 * 196,050 - 265,0 * 2,335}{4 * 21925,0 - 70225,0} = 9,47 * 10^{-3}$$

$$b = \frac{2,335 - 9,47 * 10^{-3} * 265,0}{4} = -0,0436$$

Далее необходимо найти среднее значение относительной плотности образца, предварительно проверив значения на достоверность:

$$\overline{I_0/I} = 4,188$$

$$S_{I_0/I} = \sqrt{\frac{\sum (4,16 - 4,188)^2 + (4,20 - 4,188)^2 + (4,25 - 4,188)^2 + (4,15 - 4,188)^2 + (4,18 - 4,188)^2}{5 - 1}} = 0,04$$

$$\frac{I_0}{I} = 4,18 \pm 0,04$$

Тогда значение 4,25 не подходит. Среднее значение равно 4,17. Из калибровочного графика находим $C_x = \frac{\lg(4,17)+0,0436}{9,47 \cdot 10^{-3}} = 70,1 \text{ [МЕ/мл]}$

4. Изменяя время инкубации после добавления хромогена, можно добиться желаемого результата. При высоких значениях I_0/I нужно уменьшить время инкубации, а при низких – увеличить время инкубации.

Система оценивания:

Задание	Баллы
1) Верный ответ	4*0,5=2 балла
2.а) Структура ТМБ	1 балл
2.б) Уравнения реакций	2*1=2 балла
3.а) Верный коэффициент а калибровочного графика	1,5 балла
3.б) Верный коэффициент b калибровочного графика	1,5 балла
3.в) Обоснование ошибочности значения 4,25	1 балл
3.г) Верная концентрация IgE пациента	2 балла (1 балл при $\Delta > 0,15$; 0,5 баллов при $\Delta > 1,0$; 0 баллов при $\Delta > 5,0$)
4) Верный ответ	2 балла
Итого	13 баллов

JUNIOR LEAGUE

Problem 1

CHEMICAL TRAIL

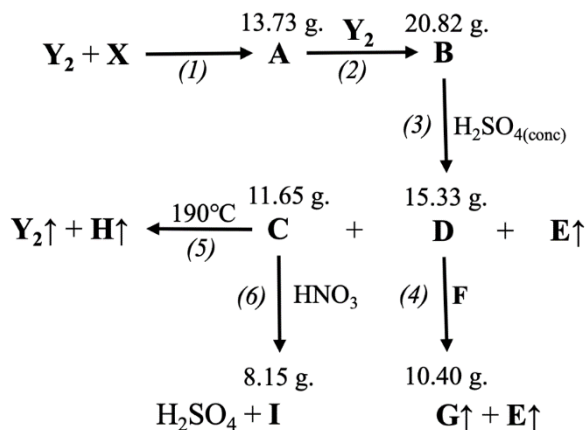
In 2025, the world marks the 80th anniversary of the Victory in World War II. It was during this time that chemistry first became an inseparable part of strategic capability, determining the outcomes of both military operations and scientific developments. By May 1945, thousands of tons of smokescreen compositions, dehydrating agents, and nerve agents were stockpiled by both coalitions.



Element **Y**, widely used in the production of bleaches, plastics, and chemical warfare agents, had already been well known before the war. Its diatomic form — the yellow-green gas **Y₂** — was no longer used as a chemical weapon in its pure form due to the emergence of effective protective equipment. Nevertheless, **Y₂** continued to be used in laboratories. When **Y₂** reacts with a chemically active simple substance composed of element **X**, which is widely used in incendiary mixtures, a binary compound **A** is formed (*reaction 1*). By adding an excess of dry **Y₂** to 13.73 g of **A**, 20.82 g of compound **B** is produced (*reaction 2*).

When concentrated sulfuric acid is added to **B**, a reaction occurs yielding: 11.65 g of fuming liquid **C**, 15.33 g of fuming liquid **D**, and colorless gas **E** with a relative density of 1.26 compared to air (*reaction 3*). The resulting **D** then reacts with acid **F**, known for its ability to etch glass, forming gas **G** and 10.40 g of gas **E** (*reaction 4*).

Compound **C** deserves special attention. It was used during the war to produce thick smoke screens. When heated to 190 °C, it decomposes with the release of gas **H**, which can be identified by its ability to turn limewater cloudy, and gas **Y₂** (*reaction 5*). Furthermore, the reaction of **C** with nitric acid yields sulfuric acid and 8.15 g of a light-yellow liquid **I**, which is a component in some explosive materials (*reaction 6*).



Questions:

- Identify the unknown elements **X** and **Y**, and all substances **A–I**. Write balanced equations for reactions 1–6, if it is known:

Substance	C	D
$\omega(\text{X}), \%$	0	20,20
$\omega(\text{Y}), \%$	30,42	69,36
$\omega(\text{S}), \%$	27,52	0

2. When **C** and **G** are added to water, reactions occur in which gases are released and only acids remain in the solution. Write the corresponding reaction equations.

In many of the transformations described above, the compounds contain element **X**, which can form stable spatial structures with four surrounding atoms. Some of these compounds are readily hydrolyzed, while others are stable in aqueous media.

3. Draw structural formulas of substances **D** and **G**. Based on their atomic radii, spatial arrangement, bond lengths, and other factors, determine which of the two is less resistant to hydrolysis, and justify your reasoning.

Problem 2

GLOBAL WARMING

Anthropogenic emissions of gases like CO₂, CH₄ and fluorinated gases (F-gases) significantly contribute to greenhouse effect leading to global warming. The main source of CO₂ emissions is the combustion of fossil fuels such as coal, natural gas, and oil.



Questions:

1. Write the chemical equations for the complete combustion of coal (C), methane (CH₄), and octane (C₈H₁₈).

2. Calculate the mass of CO₂ released as a result of the combustion of 1 kg of each substance.

The global warming potential (GWP) is a measure of the ability of a gas to trap heat in the atmosphere. It is known that GWP of 1 kg of CH₄ is equivalent to 28 kg of CO₂ over a 100-year period. In order to reduce the greenhouse effect of CH₄, it can be combusted into CO₂. A gas mixture containing CH₄, CO₂, and O₂ with a density relative to air of 1.152 was subjected to complete combustion, resulting in a change of enthalpy of $\Delta_r H^\circ_{298} = -1335.46$ kJ. The total pressure and volume of the resulting gas mixture at 298 K were 13.44 atm and 10 L, respectively.

Substance	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol
CH ₄ (g)	-74.85
H ₂ O (liq)	-285.83
CO ₂ (g)	-393.50
O ₂ (g)	0

3. Determine the composition of the gas mixture (in mass fractions) before and after the combustion reaction. Assume that the vapor pressure of water is negligible. Provide the answer in percentages, rounded to the nearest hundredth.

4. Calculate by how many times the GWP over a 100-year period of the gas mixture changed after the reaction. Assume that O₂ does not contribute to the greenhouse effect.

F-gases are characterized by extremely high global warming potentials (up to 25000 kg CO₂ eq. over a 100-year period), and most often are halogenated derivatives of alkanes (C_nH_{2n+2}) that designated by a special nomenclature system R-*abc*, where the numbers *a*, *b*, and *c* are related to the number of carbon, hydrogen, and fluorine atoms, respectively. If *a* = 0, it is omitted. The number of chlorine atoms in the compound is determined by the residual principle.

F-gas	CF ₂ Cl ₂	CF ₄	C ₂ F ₃ Cl ₃	C ₂ HF ₃ Cl ₂	X
Code designation	R-12	R-14	R-113	R-123	R-142

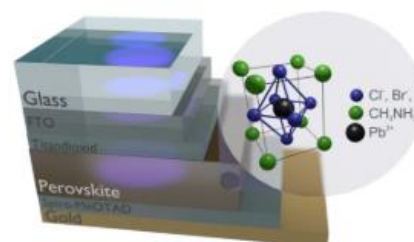
5. Determine the enthalpies of formation of the F-gases R-12, R-14, R-113, and R-123, given the enthalpies of formation of atoms and average bond energies.

Atom	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	Bond	E_{bond} , kJ/mol
C _(g)	717	C-C	348
H _(g)	218	C-H	412
F _(g)	79	C-F	484
Cl _(g)	121	C-Cl	338

6. Compound **X** has the code designation R-142 with an enthalpy of formation of -523 kJ/mol and the vapor density 3.466 times that of air. Determine the chemical formula of **X**. Confirm your answer with calculations.
7. Formulate the rules of F-gas nomenclature by which the numbers *a*, *b*, and *c* are assigned in the code designation R-*abc*.

Problem 3

IMITATE NATURE



Scientists are frequently inspired by natural structures, processes, and functions to create novel materials. This approach is known as biomimicry. The term "biomimicry" originates from the Greek words "bios" and "mimesis," meaning "life" and "imitation," respectively. Biomimetic materials enable the development of innovative solutions for a wide range of challenges, from solar energy to medicine. For instance, the coloration observed on butterfly wings arises from microstructures that interact with light in specific ways. Consequently, the study of butterfly wing microstructures has led to the creation of perovskite solar cells with enhanced performance.

Perovskites refer to a broad class of materials characterized by a specific crystal structure described by the formula ABX_3 . The 'A' site is occupied by a large monovalent cation, the 'B' site by a smaller cation, and the 'X' site by an anion, typically a halide or chalcogenide. The unique physicochemical properties of perovskites are largely determined by the chemical nature of the metals occupying the A and B positions in the crystal lattice.

Metals **L**, **M**, and **N** are potentially suitable for use in perovskite solar cells. You are provided with the following information regarding their properties to identify them.

Metal L: Represents a metal capable of occupying the A site in the perovskite structure. It is an alkali metal exhibiting high reactivity. Metal **L** is known to possess a golden-yellow color. Metal **L** reacts vigorously with water, forming a base (Reaction 1). Upon combustion in air, **L** forms a superoxide (Reaction 2). A salt of metal **L**, LCl_x , imparts a blue-violet color to a flame.

Metal M: Characterized by variable valency and the ability to occupy the **B** site. Under specific conditions, it may exhibit semiconducting properties. When heated in air, it forms a solid white powder, the dioxide of metal **M** (Reaction 3). The oxide of metal **M** dissolves in concentrated base solution, forming a colorless salt (Reaction 4). Metal **M** does not react with dilute non-oxidizing acids.

Metal **N**: Distinct in its chemical properties from **M**, and capable of occupying the B site. It is stable to the effects of oxygen at room temperature. However, upon heating in air, it forms a dark gray or black powder, the oxide (Reaction 5). Upon reaction of metal **N** with dilute hydrochloric acid, a colorless solution is formed, and a gas evolved (Reaction 6). Metal **N** reacts with concentrated nitric acid, forming a white precipitate and releasing brown gas (Reaction 7). When hydrogen sulfide is bubbled through a solution of a salt of metal **N** containing the metal in its highest oxidation state, a yellow precipitate forms. This precipitate is used as a gold pigment in painting (Reaction 8).

Questions:

1. Identify the metals **L**, **M**, and **N**. Provide a rationale for your selections based on the provided data.
2. Write balanced chemical equations for reactions 1-8.
3. Simplified Frost diagrams for metal **M** in an acidic environment ($\text{pH} = 0$) are provided in the figure 1. Calculate the standard electrode potentials $E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M})$ and $E^\circ (\text{M}^{4+}/\text{M})$.

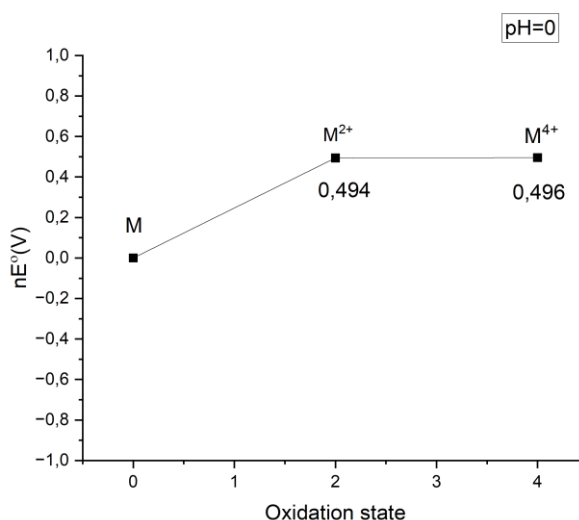


Figure 1. Frost diagram of the metallic element **M** at $\text{pH}=0$.

4. Using the provided values for the standard electrode potentials, illustrate a simplified Frost diagram for metal **N**.

$$E^\circ (\text{N}^{2+}/\text{N}) = -0.14 \text{ B}, E^\circ (\text{N}^{4+}/\text{N}^{2+}) = +0.15 \text{ B}$$

5. Based on these data, which oxidation state of **N** is the most stable in an acidic environment?

The stability of a perovskite structure can be predicted using Goldschmidt's tolerance factor, 't', which can be calculated as follows:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \times (R_X + R_B)}$$

where R_A , R_B , and R_X are the ionic radii of the A, B, and X ions, respectively.

The tolerance factor helps in assessing whether a particular combination of ions will form a stable perovskite structure. A stable perovskite crystal structure usually has a tolerance factor in the range of 0.7 to 1.0. Typically, a cubic structure is observed when the factor is in the range of 0.9 and 1.

6. Calculate the tolerance factor for LMI3 and LNI3 using the following ionic radii: $r(L^{+}) = 0.167 \text{ nm}$, $r(M^{x+}) = 0.054 \text{ nm}$, $r(N^{x+}) = 0.071 \text{ nm}$, $r(I^{-}) = 0.216 \text{ nm}$.
7. A portion of the N ions were replaced by M ions. The resulting perovskite has the formula $LM_{(0.4)}N_{(0.6)}I_3$. How will the substitution of N with M affect the stability of the perovskite structure?
8. Give an example of biomimetic materials.

Problem 4.

MILITARY METAL



Aluminum was one of the most popular metals during the World War II. The development of aviation was impossible without aluminum alloys. It was used not only in the aircraft skin, but also in the engines, propellers, and chassis manufactures. Aluminum rolled products clad with silumin were used to manufacture tank units, self-propelled guns, and seaplanes. Without magnesium and aluminum powders, it was impossible to make bombs, shells, and signal flares.

The main raw material for the production of aluminum is aluminum ore - bauxite. Already at the very beginning of the war, the Soviet Union lost important raw materials and aluminum plants in Ukraine and near Leningrad. Aircraft factories were left without raw materials. Under the leadership of Academician D.V. Nalivkin, the bauxite deposit "Red Riding Hood" in the Northern Urals was discovered at the beginning of the war. Mining and construction of an aluminum plant began immediately. By 1943, aluminum production at this plant had tripled compared to pre-war levels.

The basis of bauxites is made up of diasporite, boehmite minerals (they have the same chemical composition) or gibbsite. All these minerals are anhydrous hydroxo compounds of aluminum. The mineralogical composition of bauxites from the Krasnaya Shapochka deposit can be represented as follows (in %):

Diasporite and boehmite	62,4
Hematite Fe_2O_3	20,7
Chamosite $3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{FeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	10,4
Kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,8
Calcium and magnesium carbonates	1,7
The rest (pyrite, titanium mineral, phosphorite, etc.)	4,0
	100

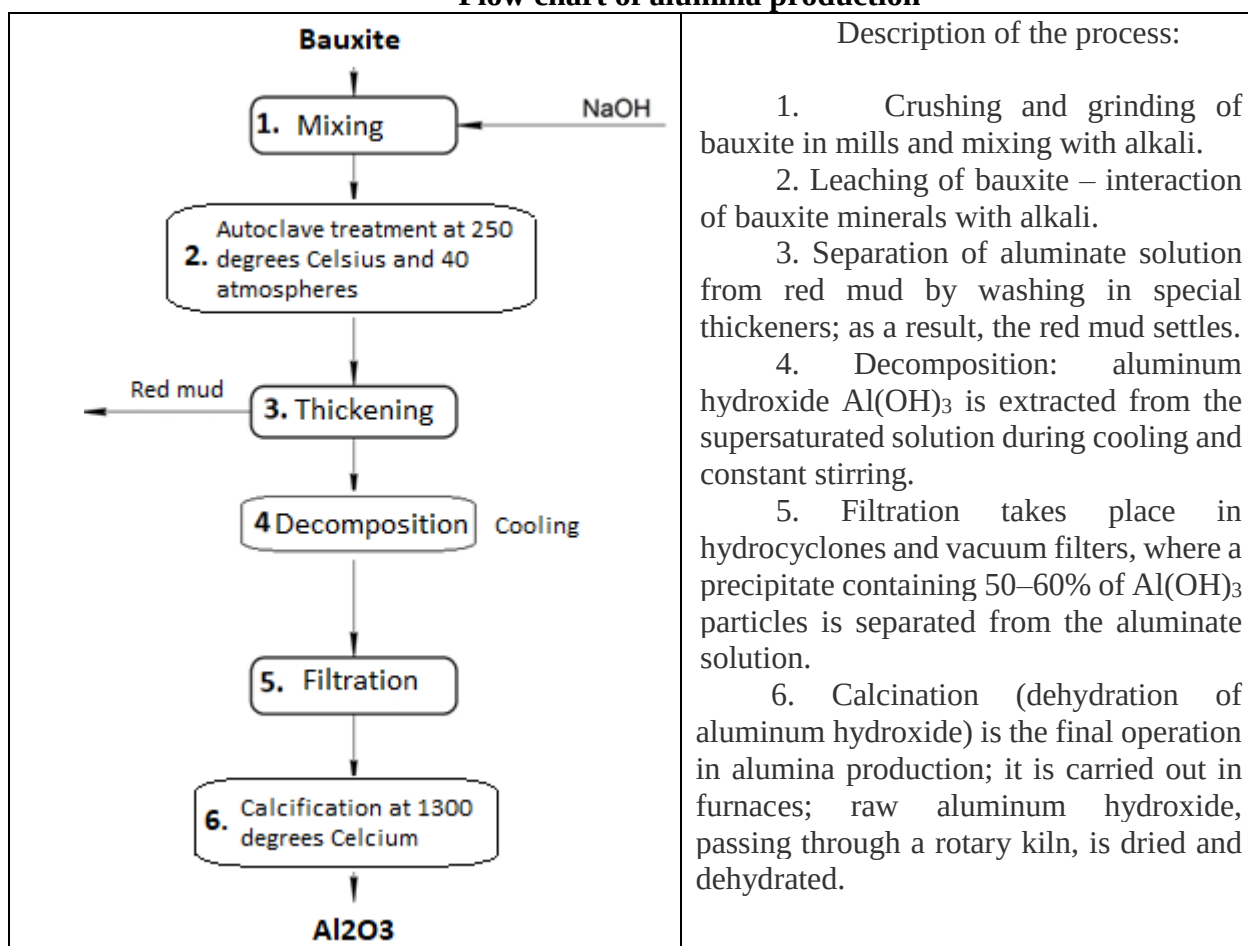
Questions:

1. Find the formula of aluminum minerals if it is known that the aluminum content in gibbsite is 1.3 times less than in diasporite-boehmite.
2. Draw the structural formulas of the compounds, name them according to the acidity classification. Which mineral has a higher acid activity, justify your answer.
3. Calculate the content of aluminum, iron and silicon elements in the bauxites of the Krasnaya Shapochka deposit, using the data in the table.

Aluminum production includes three main complex processes: bauxite mining, alumina production Al_2O_3 , and obtaining aluminum using electrolysis.

In 1895-1898, Karl Iosifovich Bayer discovered the obtaining alumina method from bauxite. It is called the Bayer method and the world aluminum industry still use it.

Flow chart of alumina production



Questions:

4. At what stages of the process do chemical reactions occur? Write chemical reactions if alumina is produced from bauxite from the Red Riding Hood deposit.

5. How much alumina can be obtained from 1 ton of bauxite with a product yield of 95%?

6. Why is the waste formed after leaching called "red mud"? Red mud is one of the most toxic chemical wastes. A major accident occurred on October 4, 2010, at the alumina refinery in the city of Ajka, 160 kilometers from Budapest. As a result of the destruction of the tailings dam, approximately 700 thousand m³ of red mud leaked. The sludge flooded an area of 40 km². As a result of the disaster, 10 people died and about 150 were injured. What explains the high toxicity of red mud?

Problem 5

THOUGHT EXPERIMENT

The basis of the German armored forces during the Second World War were vehicles with gasoline carburetor engines. Germany used synthetic gasoline with high-octane additives as fuel, since they could not provide the army with diesel fuel. This technical choice was due to the acute shortage of oil resources - the Allied naval blockade almost completely blocked access to natural oil deposits. However, synthetic fuel had serious drawbacks - excessive production costs and a high content of impurities.

It is known that various catalysts and additives were used in the production of such fuel, which led to the formation of characteristic inorganic impurities. In the Allied laboratory, samples of ash residue obtained after the complete combustion of various samples of German synthetic gasoline were examined. It is established that the ash residue contains SiO_2 , Fe_2O_3 , SnO , PbO , ZnO .

Questions:

Suggest a method for separating the oxides in this ash residue using only the following reagents: 20% aqueous HCl solution, 10% aqueous solutions NaOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4

1) Write the equations of the reactions occurring during the proposed separation and indicate the observed phenomena (gas, precipitate, their colors, etc.)

One of the main indicators of fuel quality is the content of aromatic hydrocarbons. To control this parameter, chemists employed a spectrophotometry, with which they determined the concentration of toluene, a component that significantly affects the octane number.

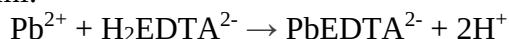
Using a spectrophotometer, light absorption data were obtained at a wavelength of 260 nm, where toluene has a characteristic absorption peak. Measurements for standard solutions of toluene in hexane have the following values:

Toluene concentration, mol/l	Optical density (<i>A</i>)
0.0020	0.159
0.0040	0.291
0.0060	0.423
0.0080	0.555

A sample of synthetic fuel diluted in hexane 100 times showed an absorption of $A = 0.476$ at the same wavelength.

2) Determine the mass fraction of toluene (in %) in the original sample of synthetic fuel, assuming that the density of the fuel is 0.80 g/ml and the molar mass of toluene is 92 g/mol

Tetraethyl lead ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) is another fuel additive that increases its octane number. To determine the tetraethyl lead content, 100 ml of fuel were burned. The ash residue was dissolved in nitric acid and the volume was brought to 100 ml with distilled water. Acetate buffer solution ($\text{pH} \approx 5.5$) and sodium citrate were added to 25 ml of the resulting solution to mask Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} and other possible interfering ions. Titration was carried out with 0.01 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ solution with xylenol orange indicator until the color changed from red to yellow. The volume of the titrant consumed was 12.45 ml.



3) Calculate the mass fraction of tetraethyl lead in the fuel.

4) Why is a buffer solution used for titration of Pb^{2+} ? What will happen at $\text{pH} < 3$ or $\text{pH} > 7$?

5) During World War II, synthetic fuels were mainly produced in Germany by two methods, based on two different chemical reactions. What are these reactions?

SENIOR LEAGUE

Problem 1

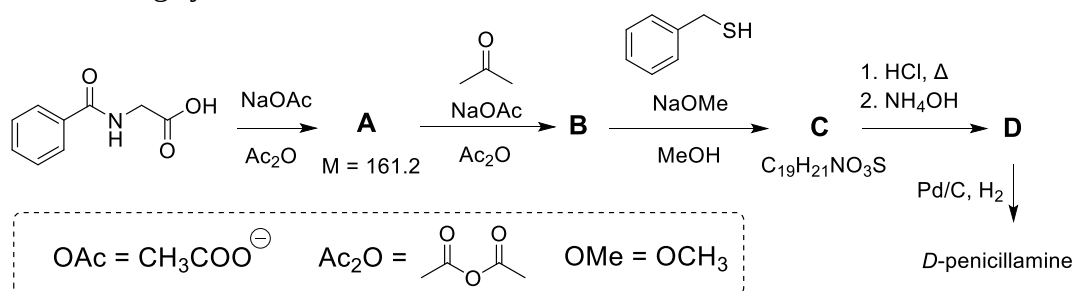
THE HEALING FUNGUS

"If life gives you mold – make penicillin."



The mass production of penicillin during World War II not only saved millions of lives but also laid the foundation for the modern pharmaceutical industry. At the same time, in the USSR, microbiologist Zinaida Ermolyeva independently developed an industrial method for producing penicillin. The drug she obtained was named Crustozin, after the strain of mold *Penicillium crustosum* from which it was derived. In terms of therapeutic efficacy, it was comparable to its Western counterpart. In 1944, during the Baltic Offensive, Ermolyeva personally arrived at the 1st Baltic Front, where Crustozin underwent its “combat baptism.” The new antibiotic proved so effective against infections that, according to estimates, it helped to reduce mortality from wounds by 80% and the number of limb amputations by 20–30%.

The structure of penicillin remained unknown for a long time, as different fungal strains produced various types of penicillins, and the obtained samples were of low purity and yield. The first crystalline form of the sodium salt of benzylpenicillin **X**, with the empirical formula $C_{16}H_{17}N_2O_4SNa$, was not successfully obtained until 1943. It was also known that upon basification of its solution followed by acid hydrolysis, the amino acid penicillamine (2-amino-3-mercapto-3-methylbutanoic acid) was formed. The structure of this compound was confirmed through the following synthesis:

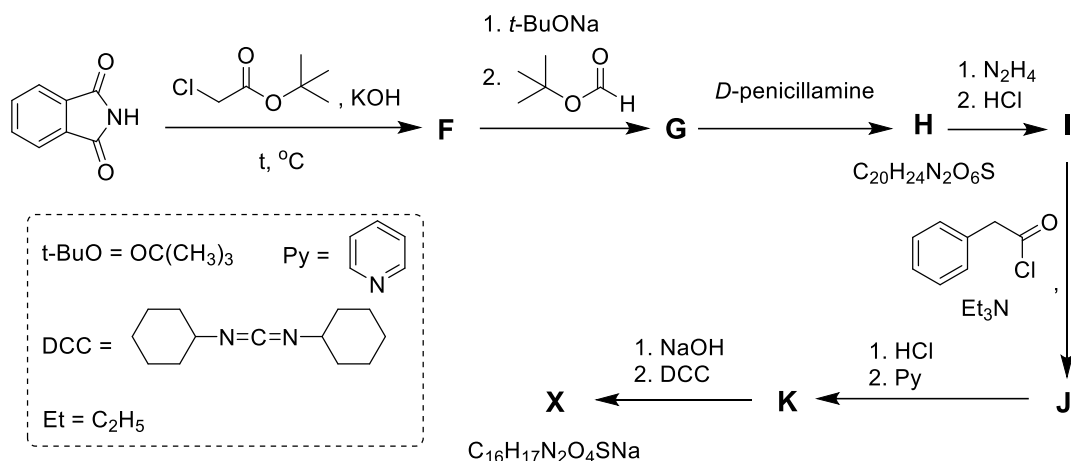


Questions:

1. Draw the structural formulas of compounds **A–C**. Upon acid hydrolysis of compound **C** followed by neutralization with an ammonium hydroxide solution, a racemic mixture of two stereoisomers was obtained. This mixture was separated by recrystallization, resulting in the isolation of compound **D**, which was identified as the *D*-isomer. Provide the structural formulas of compound **D** and *D*-penicillamine, indicating their stereochemistry.

2. During an attempt to recrystallize penicillamine in acetone, a new crystalline compound **E** was unexpectedly discovered. Provide the structural formula of compound **E** (stereochemistry may be omitted), which is part of the bicyclic structure of benzylpenicillin **X**.

The synthesis of the sodium salt of benzylpenicillin **X** was carried out according to the following scheme:



3. Draw the structural formulas of compounds **F–K**. It is known that compound **X** contains three stereocenters, two of which are part of a four-membered ring and have the same relative *R*-configuration. Based on this information, construct the structural formula of compound **X**, indicating its stereochemistry.

To assess the purity of the obtained compound **X**, a weighed portion of 0.250 g was dissolved in 50.0 mL of distilled water. From the resulting solution, a 10.0 mL aliquot was taken and treated with a sodium hydroxide solution. After 20 minutes, the mixture was acidified with hydrochloric acid. Once the reaction was complete, a buffer solution and 15.0 mL of 0.020 M iodine solution were added. The excess iodine that did not react was titrated with 0.020 M sodium thiosulfate solution in the presence of starch as an indicator. The volume of sodium thiosulfate solution used for the titration was 24.2 mL.

4. Write the chemical reactions involved in this analysis (stereochemistry may be omitted), and calculate the purity of the obtained compound **X**.

Problem 2

**THE BULLET IS A MAD THING,
ONLY THE BAYONET KNOWS WHAT IT IS ABOUT**



In 2025, Russia celebrates the 80th anniversary of the Victory in the Great Patriotic War, which ended on May 9, 1945. On this day, the Soviet people defeated Nazi Germany, which became a key moment in the history of the country and the whole world. An important role in the victory was played by the Soviet small arms designer G. S. Shpagin, who developed the reliable PPSH submachine gun in 1940. The PPSH features a rifled barrel (Fig. 1) that imparts rotational motion to the bullet, essential for stabilizing its flight and improving shooting accuracy. The rifling consists of groove-like depressions spiraling along the walls of the barrel bore.

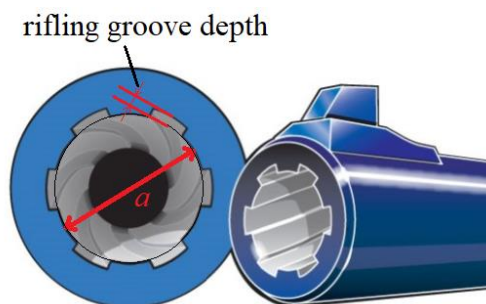


Fig. 1. A diagram of the rifled bore.

The submachine gun uses cartridges of caliber $a \times b$ mm, where a is the bore diameter (land-to-land diameter), mm, and b is the case length, mm. Assume in points 1-4 of this problem that the cartridge consists only of the cartridge case, gunpowder in it, and a bullet that has a core and a jacket. Assume that the cartridge case has the shape of a cylinder and the bullet has a more complex shape (cylinder + hemisphere), where c is the length of the cylindrical part, mm, and d is the radius of the hemisphere, mm. The total length of the cartridge is 35.0 mm, the length of the bullet is 14.0 mm, and the rifling depth is 0.12 mm. The jacket fits tightly to the core. Take $c/d = 2.562$, the thickness of the jacket is 1.4 mm, and the thickness of the case is 0.5 mm. The diagram of the cartridge is shown in Fig. 2.

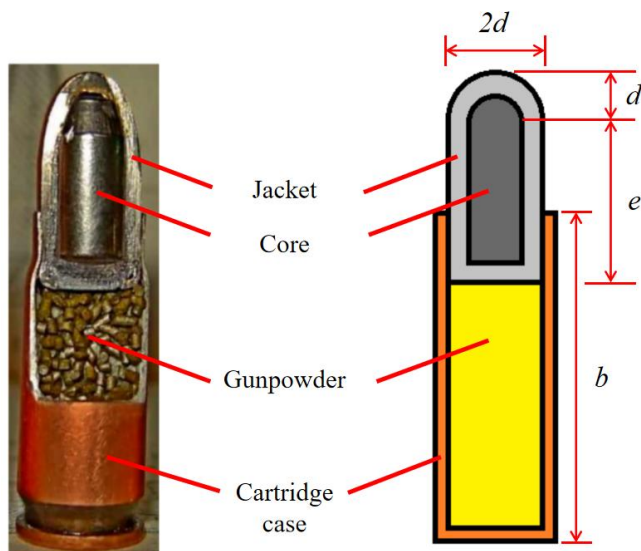


Fig.2. A cartridge of caliber $a \times b$ mm in section and its simplified diagram without a primer.

The cartridge case is made of an alloy of metals **A** and **B**. The jacket consists of elements **C**, **D** and **E**. The core is made of elements **F** and **G**. Inside the cartridge case is gunpowder, which mainly consists of polymer substance **X** (assume that gunpowder consists only of substance **X**). **X** is obtained by the action of excess of a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids on cellulose (Fig. 3).

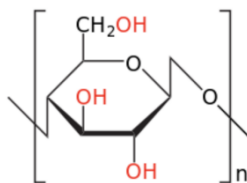


Fig. 3. Simplified structural formula of cellulose.

Chemist Basil became interested in what would happen to a cartridge if he tried to dissolve it in concentrated nitric acid (**do not repeat the experiment at home!**). He has a total of **20** such identical cartridges. With very long exposure of **10** such cartridges in excess concentrated nitric acid, upon heating, 70.939 liters (at 25 °C, 1 atm) of a mixture of gaseous substances **Y** and **Z** in

a volume ratio of 1087.5 : 1 are released, respectively, a solution containing a mixture of salts of elements **A-D**, **F**, acid **H**, and also an undissolved residue weighing 5.00 g.

Basil thought that this would not be enough and decided to determine the exact chemical composition of the cartridge. He realized that the data obtained was not enough for this, after which he separated all the cases from the other **10** cartridges and dissolved them in concentrated nitric acid by heating, which resulted in the release of 22.693 liters (at 25 °C, 1 atm) of gas **Y** and the formation of a solution of salts of elements **A** and **B**. Basil quickly added an excess of sodium hydroxide solution to the resulting solution and observed the formation of a blue precipitate containing element **A**, the mass of which was equal to 34.18 g. If Basil had added a dilute alkali solution to the solution, he would have first observed the formation of a light blue precipitate, which would gradually turn blue as the alkali was added.

Basil then removed the cores from **10** bullets and dissolved them in concentrated nitric acid by heating. 6.110 liters (at 25 °C, 1 atm) of **Y** gas were released. He added an excess of dilute sulfuric acid to the resulting solution, after which a white precipitate weighing 33.21 g fell out. It is also known that element **G** is associated with the poisoning of Napoleon Bonaparte.

The remains of **10** bullets, namely the jackets, were also dissolved in concentrated nitric acid upon heating, releasing 42.136 liters (at 25 °C, 1 atm) of a mixture of **Y** and **Z** gases. 1000.00 g of potassium fluoride solution with a mass fraction of 9.87% was added to the resulting solution, after which a beige precipitate weighing 63.90 g fell out. It is also known that the nucleus of an atom of element **C** contains 1 more proton than the nucleus of an atom of **D**.

Table 1. Densities of elements A-G.

	A	B	C	D	E	F	G
$\rho, \text{g/cm}^3$	8,96	7,14	7,87	7,21	2,26	11,34	5,73

Questions:

1. Determine elements **A-G** and substances **X**, **Y**, **Z**, **H**. In calculations use the atomic masses of the elements with an accuracy of hundredths. Confirm your answer with calculations.
2. Find the mass fractions of elements in the cartridge case, core and jacket.
3. Determine the mass of the cartridge and the parameters *a* and *b*, the depth of the bullet seating in the case.

The bullet flies out of the gun barrel due to the ignition of the powder charge, which creates high pressure. The specific heat of combustion of **X** is 4000 kJ/kg.

4. Write the equation of the reaction of ignition of gunpowder. Estimate the maximum range of the bullet if the efficiency of the submachine gun is 15 %. Neglect air resistance, the force of friction of the bullet on the barrel bore.

All cartridges for this type of weapon have a primer at the bottom that acts as a device for igniting the powder charge. The primer contains substances **K**, **L**, **M**. When the hammer or striker of a submachine gun pricks the primer with a striker (a sharp element of the mechanism that acts mechanically), this charge explodes and creates a jet of flame that ignites the powder charge. Substance **K** is the primary initiating substance, which decomposes when the primer is mechanically affected and releases enough heat to initiate an exothermic reaction between substances **L** and **M**. **K** is a salt of a metal with a melting point below room temperature and whose vapors have a negative effect on the human nervous and respiratory systems. When **K** decomposes, a mixture of two colorless gases with equal molar masses is released, which are slightly lighter than air. Substance **M** is binary, the mass fraction of the element with a negative oxidation state in it is 28.32 %, the quantitative ratio of atoms is 2:3. It is known that one of the oxides of element **D** is a catalyst for the decomposition reaction of substance **L**.

5. Determine substances **K-M**. Write the equations of the reactions that occur in the primer after mechanical action on it.

What advantages and disadvantages can be identified in such a cartridge?

Problem 3

TRIMERIZATION OF ACETYLENE TO BENZENE

During the Great Patriotic War, there was an acute problem with obtaining benzene, the main component for the production of trinitrotoluene, picric acid, and nitrobenzene, which are used as explosives. N. D. Zelinsky and B. A. Kazansky made a huge contribution to the chemical industry by developing a process for the catalytic trimerization of acetylene at a temperature of 600 °C over hot activated carbon:



Currently, other nickel- and cobalt-based catalysts are mainly used.

- 1) Calculate the standard change in enthalpy (ΔH^0), entropy (ΔS^0), and Gibbs energy (ΔG^0) of reaction (1) at 600 °C, taking into account reference data.
- 2) Calculate the equilibrium constant (K_p) of reaction (1) at 600 °C.
- 3) Explain why, despite the thermodynamic advantage ($\Delta G^0 < 0$), a catalyst is necessary for the reaction to proceed.

It has been experimentally established that on a fresh catalyst, reaction (1) in excess acetylene obeys the first-order kinetic equation for acetylene. The rate constant at 600 °C is $k_1 = 0,05 \text{ s}^{-1}$.

- 4) Write down the kinetic equation for the rate of benzene formation (r_B , mol/(m³·s)).
- 5) Calculate the initial rate of benzene formation (r_{B_0}) under the given conditions ($P_0=2.0 \text{ atm}$, $T=600 \text{ °C}$, $V=2.0 \text{ m}^3$).
- 6) Calculate the time ($\tau_{1/2}$) during which the acetylene concentration will decrease to half of the initial value.

Under real conditions, side reactions occur in parallel with the main acetylene trimerization reaction, resulting in the formation of by-products.



- 7) Calculate the equilibrium constant (K_p) of reaction (2) at 600 °C, if the partial pressures of acetylene and vinylacetylene are 100 kPa and 325 Pa, respectively.
- 8) Explain why the formation of benzene is preferable to the formation of vinylacetylene.
- 9) Calculate the ratio of the initial rates of formation of benzene (r_B) and vinylacetylene (r_V), $k_2 = 0,002 \text{ s}^{-1}$.
- 10) Determine the selectivity for benzene for the catalytic process.
- 11) How will the selectivity change if the initial acetylene pressure is increased from 2.0 to 10.0 atm?

Reference data:

- standard enthalpies of formation $\Delta_f H_{298}^0(C_2H_{2(g)}) = 226.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_{298}^0(C_6H_{6(g)}) = 82.9 \text{ kJ/mol}$,
- standard entropies $S_{298}^0(C_2H_{2(g)}) = 200.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $S_{298}^0(C_6H_{6(g)}) = 269.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$,
- dependence of heat capacity on temperature: $C_p(C_2H_{2(g)}) = 42,43 + 0,0152T$, $C_p(C_6H_{6(g)}) = -37,78 + 0,4430T$,

- integral form of Kirchhoff's equation:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

- temperature dependence of entropy:

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

- selectivity equation:

$$S_x = \frac{r_x}{r_y + r_x},$$

where r_x , r_y are the rates of formation of substances x and y, respectively.

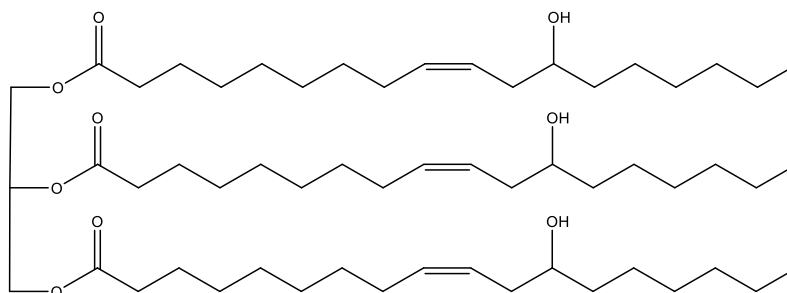
Problem 4



THE BATTLE OF OILS: CHEMICAL WARFARE BETWEEN ENGINES

1943. Design bureaus of Soviet and German engineers are fighting not only on the front lines, but also in laboratories. The power of engines, the service life of motors, and the outcome of air battles all depend on the quality of aviation oils. Thus, researchers from different countries began to actively develop oils that could operate in the extremely cold and hot conditions in which aviation operated.

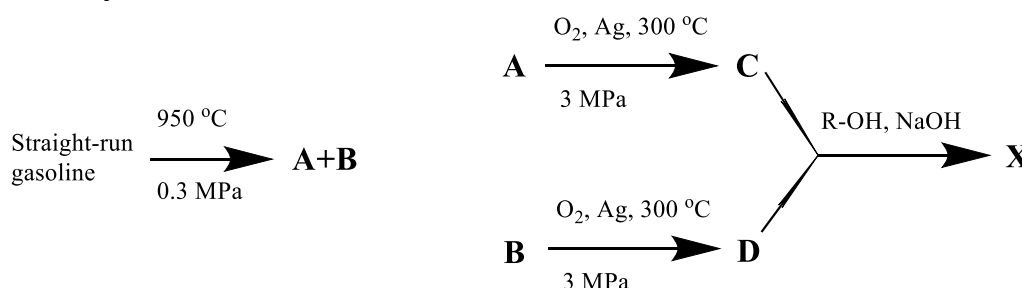
Until the 1930s, castor oil was used as a lubricant in many industries in Soviet Russia. It lubricated well and had a good operating temperature range, but its service life was only 500 kilometers.



Formula 1. The main component of castor oil

Around the same time, people learned how to extract mineral oil from petroleum, which is mainly a mixture of aromatic, cyclic hydrocarbons, and paraffins. It is more stable, but has a smaller temperature range and still forms carbon deposits, albeit in smaller quantities. However, when mixed with kerosene, this oil can be used at temperatures as low as -35°C .

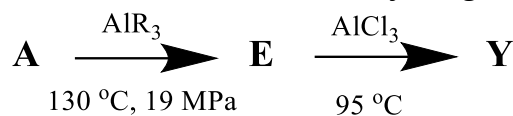
The researchers then decided to create the oil from scratch and proposed oligomer **X**, one of the possible synthesis chains of which is shown below:



The oil obtained can be used at temperatures as low as -50°C . The German Air Force attempted to use it during the harsh winter in the USSR, but they encountered a critical problem involving changes in the oil's composition, while the **X** molecules remained unchanged. At the

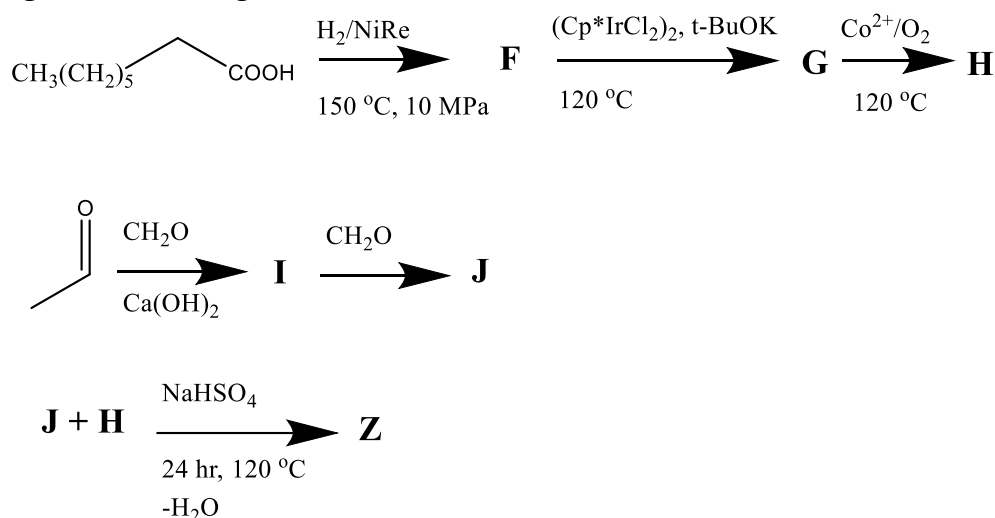
same time, the Soviet Air Force successfully used mineral oil, even though it was not as frost-resistant as **X**.

Progress did not stop, and there was a need for oils for jet engines:



Y oil is an oligomer and operates at temperatures ranging from -60°C to $+250^{\circ}\text{C}$. It can also be used on average four times longer than mineral oils.

In today's world, the environmental friendliness of oil is becoming an important characteristic, which is why modern researchers propose making **Z** oil from bio-raw materials according to the following scheme:



Caprylic acid is obtained from palm and coconut oils. The resulting **Z** oil has even better characteristics than **Y**-type oils, while also being biodegradable. However, this synthesis has not been widely used due to the high cost of production and is used in fairly narrow areas where quality is more important than economics. But soon, **Z**-type oils may get a new boost, as a Russian company has learned to produce **H** from polymer waste with a yield of 40% of the mass of the original plastic.

Questions:

1. Explain the main reason for the short shelf life of castor oil.
2. Why does mineral oil freeze at a relatively high temperature of -35°C and deteriorate at temperatures above 150°C ?
3. Decipher the synthesis chain of oil **X**. Note that **A** is the most produced organic compound in the world, and **B** ranks third on the list of the most produced organic compounds. The exact formula of **X** is not required, as it is a randomly constructed oligomer.
4. Explain what problem German engineers might have encountered when using oil **X** in cold weather.
5. Decipher the chain of obtaining oil **Y**. Note that **E** is only one of the linear substances in the mixture resulting from the reaction, and it contains 10 carbon atoms. The exact formula of **Y** is not required, as it is an oligomer.
6. Explain the reason for the wide operating temperature range of oil **Y**.
7. Decipher the chain of obtaining oil **Z**. Note that **J** contains 4 alcohol groups and 5 carbon atoms. **Z** does not contain any alcohol groups. **G** has twice as many carbon atoms as **F**, as well as one alcohol group.
8. Why are **Z**-type oils more heat-resistant than **Y**-type oils? Why do **Z**-type oils adhere to metal parts more than **Y**-type oils? Why can **Z** oil be biodegradable?

9. A good chemist must not only know chemistry, but also understand what the market needs and what developments can be implemented. Imagine that you work at the Ministry of Industry and are tasked with increasing the country's production of lubricants by 1,000 tons per year. Which oil would you invest in first? Justify your choice economically by making a 5-year forecast.

	Castor oil	Mineral oil	X	Y	Z	Z from polymers
Plant construction costs, million \$	4.5	7	13	25	21	30
Production and sales cost of oil, \$/ton	2000	500	6000	5000	12 000	3000
Market value of oil, \$/ton	5000	5000	12 000	12 000	20 000	20 000

Assume a discount rate of 20%. This rate reflects the value of money in the future, which loses purchasing power over time due to inflation. Keep in mind that the plant takes a year to build and can't make a profit during that time. Assume that the tax rate is 20% of profits. Oil prices and production costs don't change. All products made are sold.

$$NPV = \sum_{k=1}^n \frac{P_k}{(1+i)^k} - IC, \quad i = 1, 2 \dots N$$

NPV – net present value, reflecting profit taking into account inflation and other factors, i – discount rate, P_k – net profit for the year, IC – capital invested at the initial investment stage.

Problem 5. THOUGHT EXPERIMENT

The most effective method of allergy treatment today is Allergen immunotherapy (AIT). The method is based on the introduction of increasing doses of the allergen into the human body during the absence of contact with allergens. This leads to a decrease in sensitivity to the allergen. Due to this, it is possible to significantly relieve or completely cure such symptoms of allergies as rhinitis, conjunctivitis and bronchial asthma.

An allergen is an antigen that causes an allergic reaction. An antigen is any molecule which starts the production of antibodies in an organism. Antibodies are located on the surface of mast cells, which trigger allergic reactions when the antibody binds to the antigen.

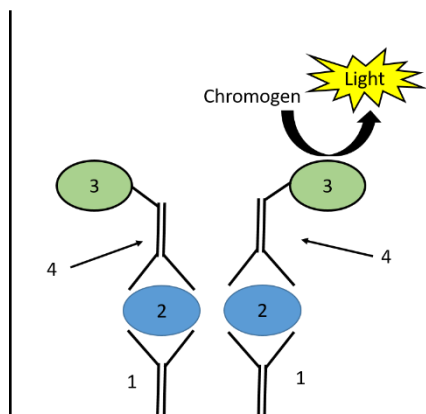
AIT reduces the amount of immunoglobulin E produced in the body upon contact with the allergen. The immunoglobulin E (IgE) is produced in the body primarily as a result of an allergic reaction and in the fight against parasitic infections.

One of the most popular methods for determining IgE is the enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA). Its advantages: high sensitivity and specificity, the possibility of quantitative analysis, the comparative cheapness of equipment and reagents. The principle of operation of the classical (heterophase) ELISA:

1. Add the test solution to the well plate. The studied antibodies (immunoglobulins) are adsorbed on the surface of the tablet;
2. Wash the plate;
3. Add the antigen solution;

4. Wash the plate;
5. Add the solution of enzyme-modified antibodies;
6. Wash the plate;
7. Add the colorless chromogen with hydrogen peroxide;
8. Stop the chromogenic reaction and measure the optical density.

Schematic diagram to illustrate the principle of ELISA:



5. Decode the components on the ELISA diagram (1-4). The components are: antigen, test antibody (IgE), enzyme-modified antibody, enzyme.

The coloring is carried out by the enzyme catalysis of the chromogen oxidation reaction with hydrogen peroxide. Horseradish peroxidase is usually used as an enzyme, which catalyzes the oxidation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB). The oxidation product forms a complex with TMB, as a result of which the solution turns a blue (*reaction 1*). After adding the chromogen, incubation should be carried out in a place protected from light for 25 minutes at 298 K. Next, add the stop-solution (sulfuric acid solution) and the solution turns yellow (*reaction 2*).

6. Draw TMB structure and write the reaction equations.

Before the study, it is necessary to find the calibration function based on solutions of the antigen with known concentrations.

I_0/I	1,259	3,311	6,531	7,943
C [IU/mL]	15,0	60,0	90,0	100

where C – concentration of the antibody.

7. Find the patient's IgE concentration [IU/mL] if the following results were obtained. Consider that the results with a deviation from the average of no more than S (S is the standard deviation) are reliable.

I_0/I	4,16	4,20	4,25	4,15	4,18
---------	------	------	------	------	------

8. How can the detection limit be increased at low and high values of I_0/I without changing the concentrations of the reagents?

Supporting information:

4. The least squares method:

$$y = ax + b$$

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i * \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i - a * \sum x_i}{n}$$

where n – number of measurements.

5. The Booger-Lambert-Beer Law:

$$D = \varepsilon * C * l, \quad D = \lg \frac{I_0}{I}$$

где D – optical density.

6. Standard deviation:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

where n – number of measurements, $\bar{x}$ – average.

JUNIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1. Chemical trail

1. **X** – P
- Y** – Cl
- Y**₂ – Cl₂
- A** – PCl₃
- B** – PCl₅
- C** – HSO₃Cl
- D** – POCl₃
- E** – HCl
- F** – HF
- G** – POF₃
- H** – SO₂
- I** – NO₂Cl

Reaction equations:

1. $\text{P}_4 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{PCl}_3$
2. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
3. $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}\uparrow$
4. $\text{POCl}_3 + 3\text{HF} \rightarrow \text{POF}_3\uparrow + 3\text{HCl}\uparrow$
5. $2\text{HSO}_3\text{Cl} \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4$
6. $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

The gas **Y**₂, is yellow green, has a suffocating effect, and has long been known as a poisonous substance, though it lost significance due to the development of protective equipment — clearly, this refers to chlorine (Cl₂). Therefore, **element Y is chlorine (Cl)**.

The simple substance, used in incendiary ammunition and chemically active, is most likely white phosphorus (P₄). Thus, **element X is phosphorus (P)**.

The binary compounds **A** and **B** then have the formulas: PCl_x и PCl_y. Since phosphorus typically exhibits oxidation states of +3 and +5, we can initially assume that x = 3 and y = 5.

Knowing the masses from the problem statement, we calculate the amounts of substances **A** and **B** using the equation:

$$\frac{13.73}{30.97 + 35.45x} = \frac{20.82}{30.97 + 35.45y}$$

Solving the equation gives $y = 1.52x + 0.45$

Using integer values of x:

$x = 1$: $y = 1.97$ (phosphorus does not exhibit +2 oxidation state),

$x = 2$: $y = 3.49$ (not an integer),

$x = 3$: $y = 5$

Therefore, **A** — PCl₃, **B** — PCl₅.

Considering the mass fractions provided for substances **C** and **D**:

C contains no phosphorus; **D** contains no sulfur. Both must contain additional elements since the total mass fractions less than 100%.

Suppose that compound **D** contains one phosphorus atom. Then, assuming equimolar amounts of **C** and **D**, determine the molar mass of **D**:

$$\frac{20.82 \text{ g}}{208.2 \text{ g/mol}} = \frac{15.33 \text{ g}}{M(\mathbf{D})} \Rightarrow M(\mathbf{D}) = 153.3 \text{ g/mol}$$

According to the mass percentage data, **D** contains: $153.3 \cdot 0.2020 = 30.97 \text{ g/mol}$ (one P atom),

$$153.3 \cdot 0.6936 = 106.32 \text{ g/mol (3 Cl atoms),}$$

$$153.3 \cdot (1 - 0.2020 - 0.6936) = 16 \text{ g/mol (1 O atom).}$$

Thus, the formula of **D** is POCl_3 .

From the given density relative to air (1.26), the molecular weight of compound **E** is calculated as follows:

$$M(\mathbf{E}) = 29 \text{ g/mol} \times 1.26 = 36.54 \text{ g/mol}$$

Thus **E** is HCl.

Now, calculate the molar mass of **C**, assuming it contains one Cl atom:

$$M(\mathbf{C}) = \frac{35.45 \text{ g/mol}}{0.3042} = 116.54 \text{ g/mol}$$

From mass fractions:

$$116.54 \cdot 0.2752 = 32.07 \text{ g/mol (1 S atom)}$$

$$116.54 \cdot (1 - 0.3042 - 0.2752) = 49.02 \text{ g/mol (H and 3 O atoms)}$$

So, the formula of **C** is HSO_3Cl .

Acid **F**, which can etch glass, is **HF**. When it reacts with **D** (POCl_3), the resulting gas **G** must contain phosphorus, oxygen, and fluorine. Given the mass of **D** = 15.33 g, calculate moles of POCl_3 :

$$n(\mathbf{G}) = \frac{15.33}{153.3} = 0.1 \text{ mol}$$

Then molar mass of **G**:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{10.4 \text{ g}}{0.1 \text{ mol}} = 104 \text{ g/mol}$$

Thus, **G** is POF_3 .

During decomposition of HSO_3Cl , the only possible gas **H** causing limewater to turn cloudy is SO_2 . Hydrogen is present in the reactants, but not in the gaseous products — suggesting sulfuric acid is among the liquid products.

From the mass of **C** = 11.65 g, find moles of **I**:

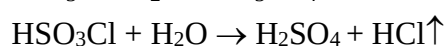
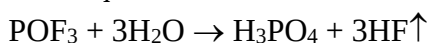
$$n(\mathbf{I}) = \frac{11.65 \text{ g}}{116.53 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ mol}$$

Then:

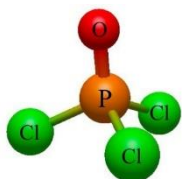
$$M(\mathbf{I}) = \frac{8.15 \text{ g}}{0.1 \text{ mol}} = 81.5 \text{ g/mol}$$

It must contain nitrogen and chlorine. The 32 g/mol residue corresponds to 2 oxygen atoms. Thus, **I** is NO_2Cl

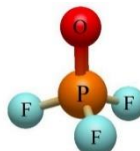
2. Reaction equations:



3. In compound **D** (POCl_3), phosphorus is bonded to chlorine atoms, while in compound **G** (POF_3), it is bonded to fluorine atoms. Longer bonds are generally weaker, as the overlap between atomic orbitals is poorer than in shorter bonds. Moreover, chlorine has lower electronegativity than fluorine, making the **P–Cl** bonds less polar and therefore less stable in aqueous media. Fluorine, on the other hand, forms shorter and stronger bonds with phosphorus due to its high electronegativity and smaller atomic radius, which also allows it to better shield the phosphorus atom from nucleophilic attack by water molecules. Thus, the **D** molecule is more susceptible to hydrolysis because the **P–Cl** bonds are weaker, and water molecules can more easily approach the phosphorus atom. In contrast, the **G** molecule, with its more compact and stronger **P–F** bonds, is significantly more resistant to hydrolysis.



Structural formula of **D** - POCl_3



Structural formula **G** - POF_3

Evaluation system:

№ question	Evaluation system	Evaluation
1	Correct identification of substances A–I and elements X, Y by 0.5 points	5.5
	Correctly written balanced equations for reactions 1–6 by 1 point	6
2	Correct equations of reactions of C and G with water by 1.5 points	3
3	Structural formulas of D and G — 2 points. Correct conclusion that compound D is less stable to hydrolysis — 0.5 point	2.5
	Justification of hydrolytic stability based on atomic radii, shielding, bond length — 3 points.	3
TOTAL:		20 points

Problem 2. Global warming

- 1) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
 2) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 3) $2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 = 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$
2. Calculation of CO_2 mass:

$$\begin{aligned}
 1) \quad n(\text{CO}_2) &= n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{1000}{12} = 83.33 \text{ mol}; \\
 m(\text{CO}_2) &= n(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2) = 83.33 \text{ mol} * 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3666.5 \text{ g} = 3.67 \text{ kg} \\
 2) \quad n(\text{CO}_2) &= n(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{1000}{16} = 62.5 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$m(\text{CO}_2) = 62.5 \text{ mol} * 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2750 \text{ g} = 2.75 \text{ kg}$$

$$3) n(\text{CO}_2) = 8 * n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 * \frac{m(\text{C}_8\text{H}_{18})}{M(\text{C}_8\text{H}_{18})} = 8 * \frac{1000}{114} = 70.18 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}_2) = 70.18 \text{ mol} * 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3087.9 \text{ g} = 3.09 \text{ kg}$$

3. Thermochemical equation of complete combustion of methane:



Calculation of enthalpy of change:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) =$$

$$-393.50 + 2(-285.83) - (-74.85) - 2*0 = -890.31 \text{ kJ/mol}$$

Calculation of reacted methane amount:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{-1335.46}{-890.31} = 1.5 \text{ mol}$$

Amount of formed CO_2 and reacted O_2 :

$$n(\text{CO}_2) = 1.5 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 3 \text{ mol}$$

Calculation of total amount of gases in formed gas mixture:

$$n_{\text{gases}} = \frac{PV}{RT} = \frac{13.44 * 10}{0.082 * 298} = 5.5 \text{ mol}$$

Let us set up a system of equations. Suppose that before the reaction there were x moles of CO_2 and y moles of O_2 .

1) Let us express density relative to air using molar fractions χ :

$$d = \frac{\chi(\text{CH}_4) * M(\text{CH}_4) + \chi(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2) + \chi(\text{O}_2) * M(\text{O}_2)}{M(\text{air})} =$$

$$= \frac{n(\text{CH}_4) * M(\text{CH}_4) + n(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2) * M(\text{O}_2)}{(n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2)) * M(\text{air})}$$

$$= \frac{1.5 * 16 + 44x + 32y}{(1.5 + x + y)29} = 1.152$$

$$24 + 44x + 32y = 50.112 + 33.408x + 33.408y$$

$$10.592x - 1.408y = 26.112$$

2) Total amount of gases in a formed gas mixture:

$$(x + 1.5) + (y - 3) = 5.5$$

$$x + y = 7$$

The solution is $x=3$ and $y=4$.

Thus, before the reaction there were 1.5 mol of CH_4 , 3 mol of CO_2 , and 4 mol of O_2 . After the reaction, the gas mixture consists of 4.5 mol of CO_2 and 1 mol of O_2 . Composition of the gas mixture before the reaction:

$$\omega(\text{CH}_4)_{\text{before}} = \frac{m(\text{CH}_4)}{m(\text{gas mix before})} * 100\%$$

$$= \frac{n(\text{CH}_4) * M(\text{CH}_4)}{n(\text{CH}_4) * M(\text{CH}_4) + n(\text{CO}_2)_{\text{before}} * M(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2)_{\text{before}} * M(\text{O}_2)} * 100\%$$

$$= \frac{1.5 * 16}{1.5 * 16 + 3 * 44 + 4 * 32} * 100\% = \frac{24}{284} * 100\% = 8.45\%$$

$$\omega(\text{CO}_2)_{\text{before}} = \frac{m(\text{CO}_2)_{\text{before}}}{m(\text{gas mix before})} * 100\%$$

$$= \frac{n(\text{CO}_2)_{\text{before}} * M(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_4) * M(\text{CH}_4) + n(\text{CO}_2)_{\text{before}} * M(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2)_{\text{before}} * M(\text{O}_2)} * 100\%$$

$$= \frac{3 * 44}{1.5 * 16 + 3 * 44 + 4 * 32} * 100\% = \frac{132}{284} * 100\% = 46.48\%$$

$$\omega(\text{O}_2)_{\text{before}} = 100 - 8.45 - 46.48 = 45.07\%$$

Composition of the gas mixture after the reaction:

$$\begin{aligned}\omega(\text{CO}_2)_{\text{after}} &= \frac{m(\text{CO}_2)_{\text{after}}}{m(\text{gas mixture after})} * 100\% \\ &= \frac{n(\text{CO}_2)_{\text{after}} * M(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}_2)_{\text{after}} * M(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2)_{\text{after}} * M(\text{O}_2)} * 100\% \\ &= \frac{4.5 * 44}{4.5 * 44 + 1 * 32} * 100\% = \frac{198}{230} * 100\% = 86.09\%\end{aligned}$$

$$\omega(\text{O}_2)_{\text{after}} = 100 - 86.09 = 13.91\%$$

8. GWP before the reaction in mass equivalents of CO₂:

$$28 * m(\text{CH}_4) + 1 * m(\text{CO}_2)_{\text{before}} = 28 * 1.5 * 16 + 1 * 3 * 44 = 804 \text{ g CO}_2 \text{ eq.}$$

GWP after the reaction in mass equivalents of CO₂:

$$1 * m(\text{CO}_2)_{\text{after}} = 1 * 5.5 * 44 = 242 \text{ g CO}_2 \text{ eq.}$$

Thus, GWP was decreased by $\frac{804}{242} = 3.32$ times

9. 1) $\text{C}_{(\text{g})} + 2\text{F}_{(\text{g})} + 2\text{Cl}_{(\text{g})} = \text{CF}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CF}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) = -2E(\text{C-F}) - 2E(\text{C-Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CF}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}) = -2E(\text{C-F}) - 2E(\text{C-Cl}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) =$$

$$= -2 * 484 - 2 * 338 + 717 + 2 * 79 + 2 * 121 = -527 \text{ kJ/mol}$$

$$2) \text{C}_{(\text{g})} + 4\text{F}_{(\text{g})} = \text{CF}_4(\text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CF}_4(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) = -4E(\text{C-F})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CF}_4(\text{g})) = -4E(\text{C-F}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) =$$

$$= -4 * 484 + 717 + 4 * 79 = -903 \text{ kJ/mol}$$

$$3) 2\text{C}_{(\text{g})} + 3\text{F}_{(\text{g})} + 3\text{Cl}_{(\text{g})} = \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_{3(\text{g})}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_{3(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - 3E(\text{C-F}) - 3E(\text{C-Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_{3(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - 3E(\text{C-F}) - 3E(\text{C-Cl}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) =$$

$$= -348 - 3 * 484 - 3 * 338 + 2 * 717 + 3 * 79 + 3 * 121 = -780 \text{ kJ/mol}$$

$$4) 2\text{C}_{(\text{g})} + \text{H}_{(\text{g})} + 3\text{F}_{(\text{g})} + 2\text{Cl}_{(\text{g})} = \text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_{2(\text{g})}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_{2(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_{(\text{g})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - E(\text{C-H}) - 3E(\text{C-F}) - 2E(\text{C-Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_{2(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - E(\text{C-H}) - 3E(\text{C-F}) - 2E(\text{C-Cl}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) +$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_{(\text{g})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) =$$

$$= -348 - 412 - 3 * 484 - 2 * 338 + 2 * 717 + 218 + 3 * 79 + 2 * 121 = -757 \text{ kJ/mol}$$

10. Molecular weight of X: $3.466 * 29 \text{ g/mol} = 100.5 \text{ g/mol}$

The value of the molecular weight indicates the presence of an odd number of chlorine atoms.

Since the molar mass of a molecule containing more than three chlorine atoms would exceed

100.5, X contains only one chlorine atom. Then the formula of the alkane can be expressed as

$\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z\text{Cl}$, and by selecting the number of carbon atoms, a system of equations can be set up:

$$4) \text{ if } x=1, y+z+1=4 \text{ and } 100.5 = 12+y+19z+35.5$$

$$5) \text{ if } x=2, y+z+1=6 \text{ and } 100.5 = 24+y+19z+35.5$$

$$6) \text{ if } x=3, y+z+1=8 \text{ and } 100.5 = 36+y+19z+35.5$$

From here, an integer solution can be obtained in the case of the second system of equations,

yielding $y = 3$ and $z = 2$, which corresponds to the formula $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$. Let us confirm the

formula of X by calculating the enthalpy of formation:

$$2\text{C}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{(\text{g})} + 2\text{F}_{(\text{g})} + \text{Cl}_{(\text{g})} = \text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}_{(\text{g})}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}_{(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_{(\text{g})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - 3E(\text{C-H}) - 2E(\text{C-F}) - E(\text{C-Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}_{(\text{g})}) = -E(\text{C-C}) - 3E(\text{C-H}) - 2E(\text{C-F}) - E(\text{C-Cl}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{g})}) +$$

$$3\Delta_f H^\circ(\text{H}_{(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{F}_{(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{(\text{g})}) =$$

$$= -348 - 3 * 412 - 2 * 484 - 338 + 2 * 717 + 3 * 218 + 2 * 79 + 121 = -523 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

11. $a = \text{number of C atoms} - 1$

$$b = \text{number of H atoms} + 1$$

$$c = \text{number of F atoms}$$

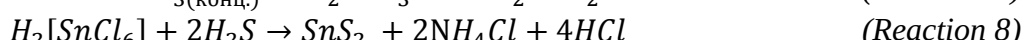
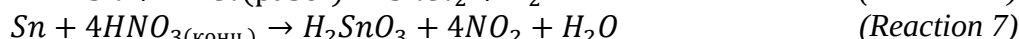
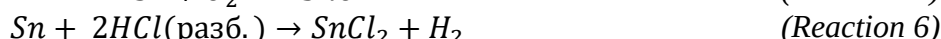
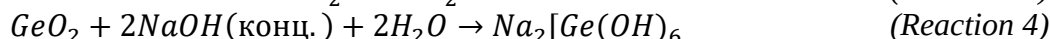
Evaluation system:

№ question	Elements of the solution	Points
1	Correct chemical reactions each 0.5 points	1.5
2	Correct calculation of mass each 1 point	3
3	Correct calculation of reacted methane amount 1 point Correct calculation of gases amount in mixture 1 point Correct calculation of gas mixture composition (in mass fractions) before and after the reaction each 1 point <i>-correct calculation of amount of substances in gas mixture before and after the reaction each 0.5 points</i>	4
4	Correct calculation of GWP change 1 point	1
5	Correct calculation of enthalpy of formation calculation each 1.5 points <i>-correct expression for calculation of enthalpy of formation is evaluated with 0.5 points</i>	6
6	Correct calculation of molecular weight of X 0.5 points Correct chemical formula of X 1 points <i>-deriving the formula without mathematical justification is evaluated with 0.5 points</i> Correct calculation of enthalpy of formation of X 1.5 points <i>-correct expression for calculation of enthalpy of formation is evaluated with 0.5 points</i>	3
7	Correct rules for a, b and c each 0.5 points	1.5
	TOTAL:	20

Problem 3. Imitate nature

1. Metals L – Cs, M – Ge, N – Sn.

2.



3. Let's calculate $E^\circ (Ge^{4+}/Ge)$ and $E^\circ (Ge^{2+}/Ge)$ based on data provided on the Frost diagram:

$$E^\circ (Ge^{4+}/Ge) = \frac{0.496}{4} = 0.124 \text{ V}$$

$$E^\circ (Ge^{2+}/Ge) = \frac{0.494}{2} = 0.247 \text{ V}$$

4. Using the standard electrode potentials $E^\circ (Sn^{4+}/Sn^{2+})$ and $E^\circ (Sn^{2+}/Sn)$, we can calculate $E^\circ (Sn^{4+}/Sn)$:

$$E^\circ (Sn^{4+}/Sn) = [2 * 0.15 + 2 * (-0.14)]/4 = 0.005 \text{ V}$$

Oxidation state	0	+2	+4
nE°, V	0	-0.28	0,02

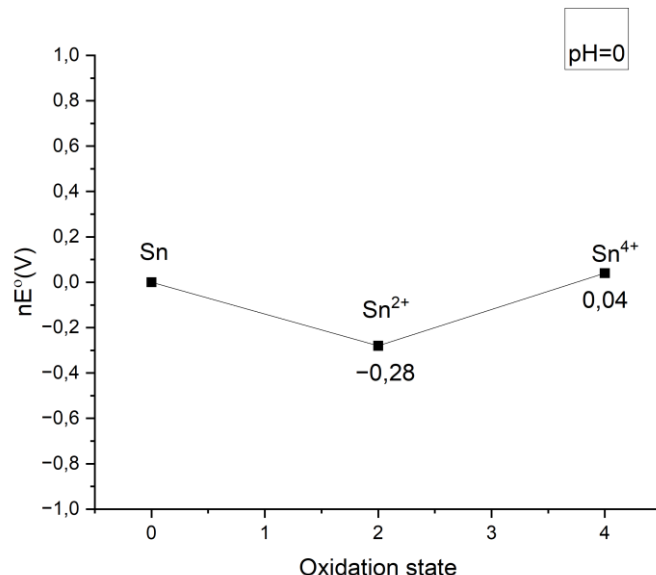


Figure 2. Frost diagram for N at pH=0

5. The minimum of the curve corresponds to the oxidation state of +2.

6. Calculating the tolerance factor for the structures:

$$t(\text{CsGeI}_3) = \frac{0.167 + 0.216}{\sqrt{2} \times (0.054 + 0.216)} = \frac{0.383}{\sqrt{2} \cdot 0.27} = 1.003$$

$$t(\text{CsSnI}_3) = \frac{0.167 + 0.216}{\sqrt{2} \times (0.071 + 0.216)} = \frac{0.383}{\sqrt{2} \cdot 0.287} = 0.944$$

7. Replacing a portion of the Sn ions with Ge will result in a slight increase in the tolerance factor compared to CsSnI₃, but it will remain within the range where the structure is considered stable.

$$t(\text{CsGe}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{SnI}_3) = \frac{0.167 + 0.216}{\sqrt{2} \times (0.216 + 0.4 \times 0.054 + 0.6 \times 0.071)} = \frac{0.383}{\sqrt{2} \cdot 0.2802} = 0.967$$

8. Examples of biomimetic materials:

- Superhydrophobic surfaces that mimic the microstructure of lotus leaves.
- Adhesive materials that replicate the structure of gecko feet.
- Aerodynamic bodies designed based on the head shape of birds.

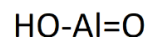
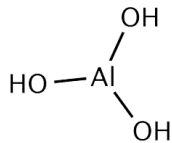
Evaluation system:

Nº	Evaluation system	Points
1	For each correctly identified metals L, M, N – 1 point	3
2	For each correctly written reactions – 1 points	8
3	Correctly determining two standard electrode potential	2
4	Correctly plotting the Frost diagram for metal N	3
5	Correct answer – 0.5 points	0,5
6	For each correctly calculated tolerance factor – 0.5	1
7	Correct answer with calculation of tolerance factor	2
8	Listing relevant example of biomimetic materials	0,5
	TOTAL:	20

Problem 4. Military metal

1. The main hydroxy compound of aluminum is $\text{Al}(\text{OH})_3$, molecular weight is 78 g/mol. The aluminum content in the hydroxide is $27/78=0.346$. Then the aluminum content in another hydroxy compound is $0.346 \cdot 1.3=0.45$. Such a compound can only be $\text{AlO}(\text{OH})$ or AlOOH – aluminum metahydroxide. Check: $27/60=0.45$. There can be no other anhydrous aluminum hydroxy compounds. This means that diaspor and boehmite have the formula AlOOH , and gibbsite has the formula $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Structural formulas:



If we write $\text{Al}(\text{OH})_3$ as an acid, the formula will be H_3AlO_3 (orthoaluminum acid), AlOOH – HAlO_2 (meta-aluminum acid). A larger number of hydrogen atoms causes higher acid activity.

3. Let's calculate for 100 g of ore.

Aluminum: in boehmite diaspor $\omega(\text{Al})=0.45 \cdot 100=45$ g, taking into account the content in the ore: $45 \cdot 62.4/100=28.08$ g;

in chamoisite: $M(\text{chamoisite})=696$ g/mol, $\omega(\text{Al})=6$ $27/696=0.232$, in the ore $10.4 \cdot 0.23=2.413$ g;

in kaolinite: $M(\text{kaolinite})=258$ g/mol, $\omega(\text{Al})=2$ $27/258=0.209$, in the ore $0.8 \cdot 0.209=0.167$ g;

total aluminum in ore $28.08+2.413+0.167=30.66$ g.

Iron: in hematite $\omega(\text{Fe})=56 \cdot 2/160=0.7$, в руде $0.7 \cdot 20.7=14.49$ g;

in chamoisite: $\omega(\text{Fe})=56 \cdot 3/696=0.241$, in the ore $0.24 \cdot 10.4=2.506$ g;

total iron in ore $14.49+2.5=16.996$ g.

Silicon: in chamoisite $\omega(\text{Si})=28 \cdot 2/696=0.08$, in the ore $0.08 \cdot 10.4=0.832$ g;

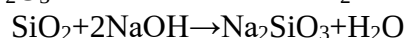
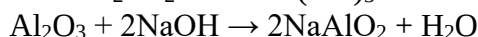
in kaolinite: $\omega(\text{Si})=28 \cdot 2/258=0.217$, in the ore $0.8 \cdot 0.217=0.173$ g;

total silicon in ore $0.832+0.173=1.005$ g.

Since the calculation was made per 100 g, the elemental content in the ore: $\omega(\text{Al})=30.66\%$, $\omega(\text{Fe})=16.996\%$, $\omega(\text{Si})=1.005\%$

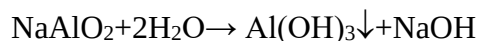
4. At stages 2, 4, 6.

Stage 2 (leaching):

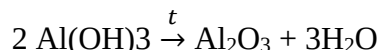


The remaining minerals do not interact with alkali and form the basis of aluminum production waste – red mud.

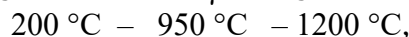
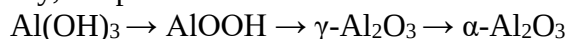
Stage 4 (decomposition)



Stage 6 (calcification)



Or, more precisely, the process of structural transformations is as follows:



where the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modification is a thermodynamically stable form, most common in nature in the form of minerals corundum, ruby and sapphire. Gamma modification ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) is formed by heating boehmite, is less stable, but has a very high specific surface area, therefore it is widely used as an adsorbent and catalyst.

5. The amount of alumina Al_2O_3 can be calculated from the content of aluminum in bauxite: from one ton the maximum that can be obtained is $1000 \times 0.95 \times 30.66/200 = 145.64 \text{ kg}$.
6. The red color of the sludge is due to iron (III) oxide, which makes up to 60% of the sludge mass. Red mud is dangerous due to its high alkali content (pH 10-13), which leads to water, soil and air pollution, as well as the presence of heavy metals and radioactive elements.

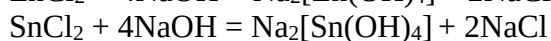
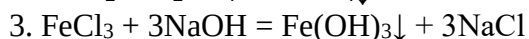
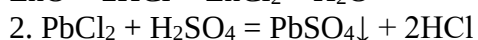
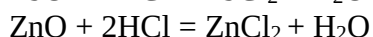
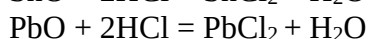
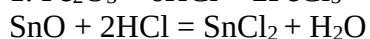
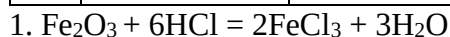
Evaluation system:

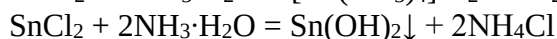
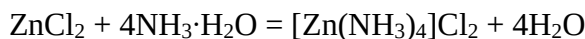
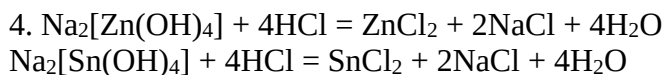
Question No	Elements of the solution	Points
1.	The correct definition of the diaspora and boehmita formula The correct definition of the gibbsite formula	0.5 points 0.5 points
2.	Structural formulas 2×0.5 points Justification of acidity Name of acids 2×0.5 points	1 point 1 point 1 point
3	Correct definition of content Al, Fe, Si – 3×2	6 points
4	Reaction equations 5×1	5 points
5	Calculation of alumina mass	1 point
6	Sludge color Toxicity of red mud	0.5 points 0.5 points
Total:		17 points

Problem 5. Thought experiment

1) Any method that allows the original oxides to be separated unambiguously is accepted. The essence of the proposed method is the separation of the precipitate and the solution by filtration.

№	The object under study	Reagent	Observations	Composition of phases after separation	
				Precipitate	Solution
1	<u>Ash residue</u>	HCl	Dissolution of oxides except for silicon dioxide	SiO_2	<u>Solution 1:</u> Fe^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
2	<u>Solution 1</u>	H_2SO_4	White precipitate	PbSO_4	<u>Solution 2:</u> Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+}
3	<u>Solution 2</u>	excess NaOH	Brown precipitate	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	<u>Solution 3:</u> $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
4	<u>Solution 3</u>	1) HCl 2) excess $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	White precipitate	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$





2) The required concentration of toluene can be found by drawing a calibration graph or by calculating the equation of a straight line.

The equation of the line looks like $y = kx + b$, or in our case $A = kC + b$, where C – concentration in mol/l. The slope of the line can be found using the least squares method, but you can see that each subsequent optical density of the standard solution differs from the previous one by 0.132. This means:

$$k = \frac{0,132}{0,002} = 66$$

$$A = kC + b \rightarrow 0,159 = 66 \times 0.002 + b$$

$$b = 0.027$$

$$\text{Hence, with } A = 0.476$$

$$0.476 = 66 \times C + 0.027$$

$$C = 0.0068 \text{ mol/l}$$

Knowing this, we next need to calculate the mass fraction of toluene in the fuel:

$$C_{(\text{original})} = 0.0068 \times 100 = 0.68 \text{ mol/l}$$

$$m_{(\text{toluene})} = 0.68 \times 92 = 62.56 \text{ g}$$

$$m_{(\text{fuel})} = 1000 \times 0.80 = 800 \text{ g}$$

$$\omega = \frac{62.56}{800} \times 100 = 7.82 \%$$

3) Calculation of the amount of Pb^{2+} :

$$n(\text{EDTA}) = 0.010 \times 0.01245 = 1.245 \times 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{Pb}^{2+})$$

Mass of $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in ash residue:

$$M(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) = 323 \text{ g/mol}$$

$$m = \frac{1.245 \times 10^{-4} \times 323 \times 100}{25} = 0.161 \text{ g}$$

Mass fraction of tetraethyl lead in fuel:

$$m_{(\text{fuel})} = 100 \times 0.8 = 80 \text{ g}$$

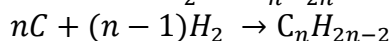
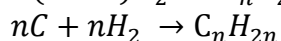
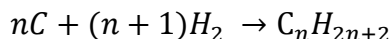
$$\omega = \frac{0.161}{80} \times 100 \% = 0.2 \%$$

4) A buffer solution with $\text{pH} \approx 5$ is optimal for the formation of the Pb-EDTA complex; at $\text{pH} < 3$, the complex is unstable. This is due to the fact that at low pH, EDTA is protonated, i.e., it attaches H^+ . At $\text{pH} > 7$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ precipitates what prevents accurate determination.

5) During World War II, synthetic fuel was produced in Germany mainly by two methods:

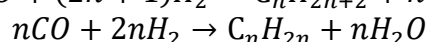
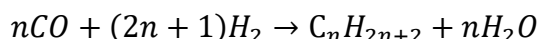
1. Bergius process (hydrogenation of coal)

Chemical reaction:



2. Fischer-Tropsch process (synthesis from synthesis gas)

Chemical reaction:



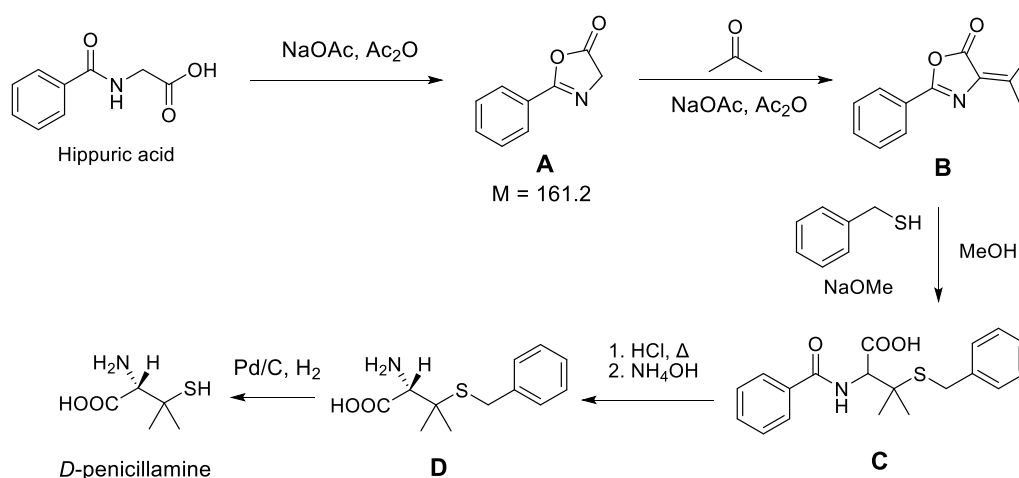
Evaluation system:

№	Solution Elements	Points
1	Separation of oxides 2 points for each oxide If there are no supporting reaction equations, then no points are awarded. 0.5 points are deducted for each error in the reaction equations and stoichiometric coefficients.	10 Points
2	Correctly determined mass fraction of toluene in the original sample of synthetic fuel	4 Points
3	Correctly calculated mass fraction of tetraethyl lead in fuel	3 Points
4	Correct explanation of what happens at $\text{pH} < 3$ and $\text{pH} > 7$ 1 point each	2 Points
5	Correctly written processes of fuel synthesis For each process 0.5 points	1 Point
	TOTAL	20 Points

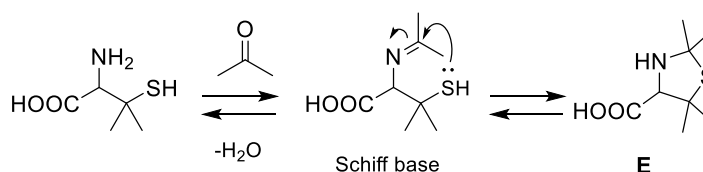
SENIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1. The healing fungus

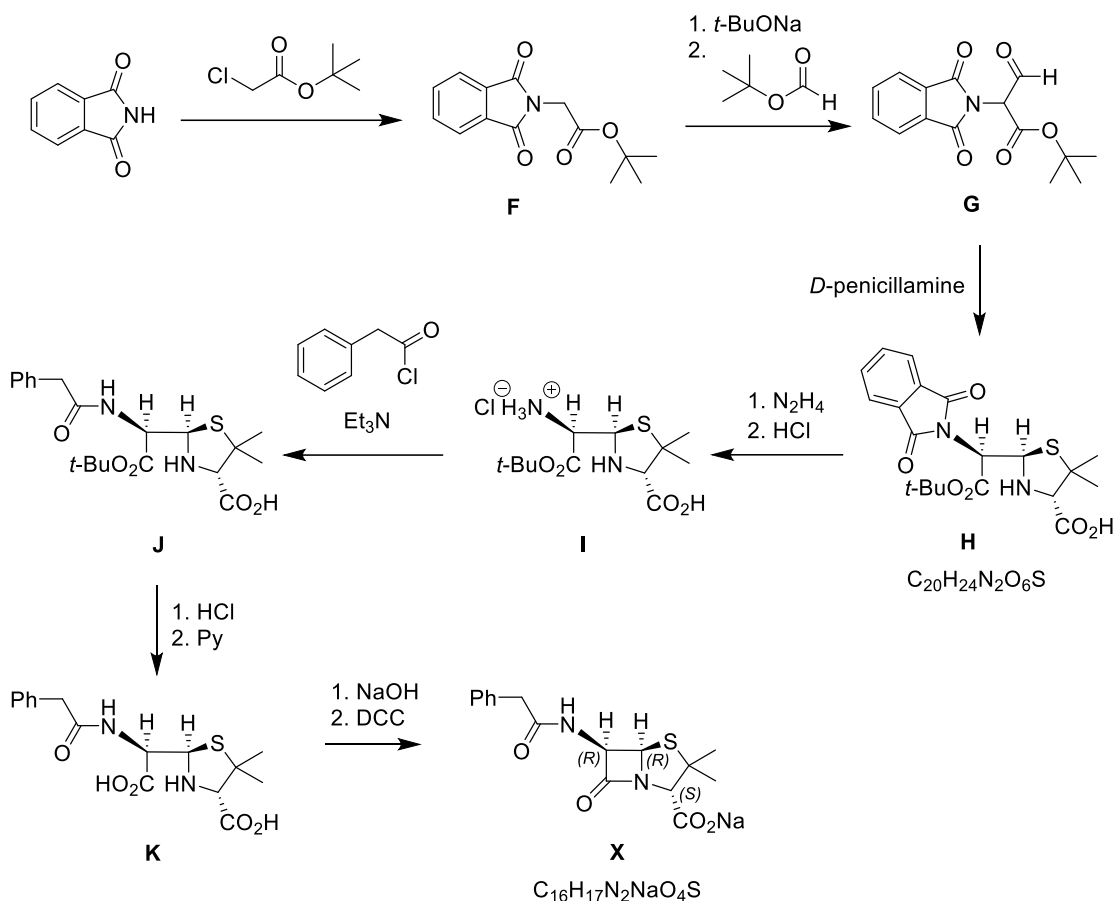
1. During the formation of compound **A**, its molecular weight is observed to decrease by 18 a.m.u. compared to the starting material (hippuric acid). This corresponds to the elimination of a water molecule during the reaction and indicates the formation of an oxazolone ring (Erlenmeyer–Plöchl reaction). In the next step, an aldol condensation with acetone occurs, leading to the formation of compound **B**. This transformation is further supported by the molecular formula of compound **C**, which contains 19 carbon atoms, consistent with an increase in the number of carbon atoms in the structure. Benzyl mercaptan adds to compound **B** via a Michael addition, accompanied by the opening of the oxazolone ring. Subsequent acidic hydrolysis of the amide **C**, followed by neutralization and benzyl deprotection by Pd-catalyzed hydrogenation, leads to *D*-penicillamine:



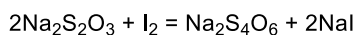
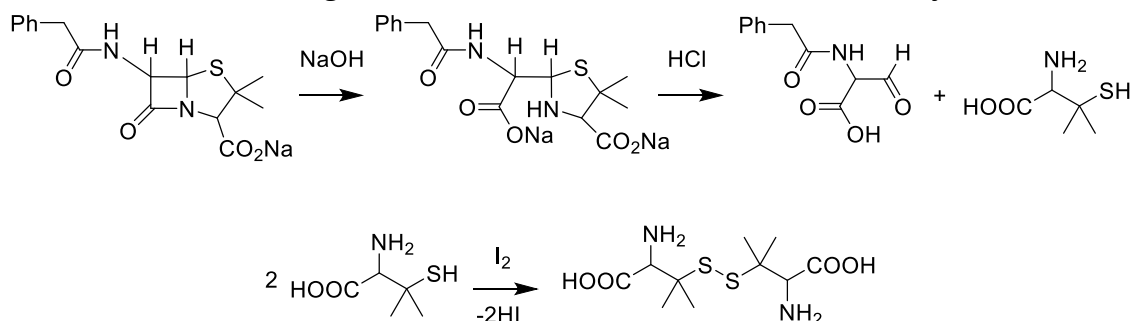
2. Penicillamine reacts with acetone to form 2,2,5,5-tetramethyl-4-thiazolidinecarboxylic acid:



3. Phthalimide is used as the starting material—a classical compound widely employed in the synthesis of primary amines via the Gabriel method. Compound **F** is formed through the condensation of phthalimide with tert-butyl chloroacetate, while compound **G** is obtained by condensation with the tert-butyl formate. Based on the molecular formula of compound **H**, it can be inferred that another condensation reaction has occurred, resulting in the formation of a thiazolidine ring. In the next step, the *N*-alkylphthalimide is cleaved using hydrazine to yield the salt of a primary amine **I**, which subsequently undergoes *N*-alkylation with phenylacetyl chloride. The resulting compound **J** is treated with hydrochloric acid to remove the tert-butoxycarbonyl protecting group. The final step involves the closure of the β-lactam ring, yielding the sodium salt of benzylpenicillin—compound **X**.



4. According to the problem statement, hydrolysis of the benzylpenicillin salt leads to the formation of penicillamine. It is well known that thiols undergo oxidation by iodine to form disulfides. Thus, the following reactions were carried out for iodometric analysis:



1. Calculate the amount of iodine that reacted with sodium thiosulfate, taking into account the stoichiometric coefficients of the reaction equation:

$$n_{exc}(I_2) = (24.2 \times 0.02) / 2 = 0.242 \text{ mmol}$$

2. Determine the amount of iodine that reacted in the analysis:

$$n(I_2) = (15 \times 0.02) - 0.242 = 0.058 \text{ mmol}$$

3. Since two moles of acid react with one mole of iodine, calculate the mass of the active salt, accounting for fivefold dilution:

$$m(X) = (0.058 \times 2) \times 356.37 \times 5 = 0.207 \text{ g}$$

4. Therefore, the purity (mass fraction) of the active compound is:

$$\omega(X) = 0.207 / 0.250 \times 100\% = 82.8\%$$

Evaluation system:

Question No.	Solution Elements	Points
1	Correct structural formulas of compounds A–C – 3 pts Correct structure of compound D with stereochemistry – 1.5 pts (1 pt if stereochemistry is missing or incorrect) Correct structure of <i>D</i> -penicillamine with stereochemistry – 0.5 pts (0 pt if stereochemistry is missing or incorrect)	5
2	Correct structure of compound E – 1.5 pts	1.5
3	Correct structural formulas of compounds F–K – 6 pts Correct structure of compound X (with stereochemistry) – 2.5 pts For each incorrect or missing stereocenter configuration, deduct 0.5 pt (up to 1.5 pts total)	8.5
4	Correct reactions of alkaline and acid hydrolysis – 1 pt Correct reaction of <i>D</i> -penicillamine with iodine – 1 pt Correct reaction of iodine with sodium thiosulfate – 1 pt Correct calculation of the amount of iodine that reacted – 0.5 pt Correct consideration of reaction stoichiometry in calculations – 0.5 pt Calculation of the mass of compound X – 0.5 pt Determination of the mass fraction of X – 0.5 pt	5
Total: 20 points		

Problem 2. The bullet is a mad thing, only the bayonet knows what it is about

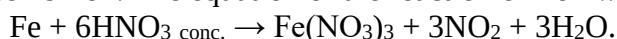
1-3) The huge volumetric ratio of **Y** and **Z** gases and the historical use of steel in the arms industry indicate the possible carbon content of the cartridge. Thus, **Y** is nitrogen (IV) oxide, **Z** is carbon dioxide.

We find the total amount of NO₂ released: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 70.939 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298.15} = 2.8997 \text{ mol}$.

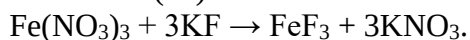
Amount of CO₂: $n(\text{CO}_2) = \frac{2.8997}{1087.5} = 0.002666 \text{ mol}$. Carbon is in the jacket, since CO₂ is released when the jacket dissolves. This means that the jacket is steel. The reaction equation for carbon with conc. HNO₃:



Mass of carbon $m(\text{C}) = 0.002666 \cdot 12.01 = \mathbf{0.032 \text{ g}}$. It is known that the main component of steel is iron. The equation of the reaction of iron with conc. HNO₃:



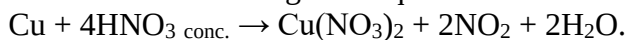
When iron (III) nitrate interacts with an excess of KF solution, a precipitate of FeF₃ forms:



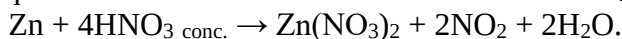
Amount of FeF₃: $n(\text{FeF}_3) = \frac{63.90}{55.85 + 19.00 \cdot 3} = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}) = 0.5662 \text{ mol}$. Amount of KF: $n(\text{KF}) = \frac{1000.00 \cdot 0.0987}{39.10 + 19.00} = 1.6987 \text{ mol} = 3n(\text{FeF}_3)$. This means that the reaction was quantitative and the K₃[FeF₆] complex was not formed in the solution. Mass of iron $m(\text{Fe}) = 0.5662 \cdot 55.85 = \mathbf{31.622 \text{ g}}$. Element **E** – carbon. Neighboring elements of iron are manganese or cobalt, which form divalent cations. Let us find the amount of the third element from the remainder of the amount of NO₂ per element: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 42.136 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298.15} - 0.002666 - 4 \cdot 0.002666 - 0.5662 \cdot 3 = 0.01044 \text{ mol}$. Then the amount of the third element will be equal to $0.01044/2 = 0.00522 \text{ mol}$.

The amount of NO₂ released when 10 cartridges dissolved: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 22.693 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298.15} = 0.9276 \text{ mol}$. The formation of a blue precipitate clearly indicates that element **A** is copper. Then

$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{34,18}{63,55 + (16,00 + 1,01) \cdot 2} = n(\text{Cu}) = 0,3503 \text{ mol}$. The mass of copper $m(\text{Cu}) = 0,3503 \cdot 63,55 = \mathbf{22,262 \text{ g}}$. The equation for the reaction of copper with conc. HNO_3 :

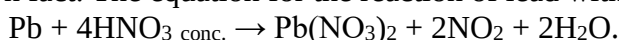


Let's find element **B** from the remainder of the amount of NO_2 : $n(\text{NO}_2) = 0,9276 - 0,3503 \cdot 2 = 0,2270 \text{ mol}$. Considering the color of the precipitate when gradually adding alkali to the solution, we can assume that **B** is either zinc or aluminum. However, if we look at the density of **B** in Table 1, it becomes clear that it is not aluminum, since its density is much less than $7,14 \text{ g/cm}^3$ (it is due to the low density of aluminum that it is used in aviation). Thus, element **B** is zinc. The equation for the reaction of zinc with conc. HNO_3 :

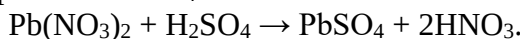


Then the amount of zinc is $0,2270/2 = 0,1135 \text{ mol}$. The mass of zinc is $m(\text{Zn}) = 0,1135 \cdot 65,39 = \mathbf{7,422 \text{ g}}$.

The amount of NO_2 released when dissolving 10 cores: $n(\text{NO}_2) = \frac{101325 \cdot 6,110 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 0,24975 \text{ mol}$. The formation of a white precipitate when adding sulfuric acid to the resulting solution indicates the presence of lead cations in it. Indeed, the use of lead in bullets is a well-known fact. The equation for the reaction of lead with conc. HNO_3 :



We obtain **F** – lead. When lead nitrate interacts with excess sulfuric acid solution, a precipitate of PbSO_4 is formed:



Let's find the amount of lead: $n(\text{PbSO}_4) = n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Pb}) = \frac{33,21}{207,19 + 32,07 + 4 \cdot 16,00} = 0,1095 \text{ mol}$. The mass of lead is $m(\text{Pb}) = 0,1095 \cdot 207,19 = \mathbf{22,689 \text{ g}}$. Element **G** is a poisonous substance and is associated with the poisoning of Napoleon Bonaparte. This is definitely arsenic. The reaction equation of arsenic with conc. HNO_3 :



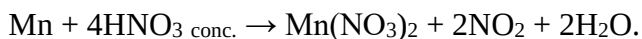
H – arsenic acid, H_3AsO_4 . Amount of arsenic $n(\text{As}) = (0,24975 - 0,1095 \cdot 2)/5 = 0,00615 \text{ mol}$. Mass of arsenic $m(\text{As}) = 0,00615 \cdot 74,99 = \mathbf{0,461 \text{ g}}$.

From the bullet length and c/d we find c and d . The solution to the system $\begin{cases} c + d = 14,0, \\ \frac{c}{d} = 2,562. \end{cases}$

gives $c = 10,07 \text{ mm}$, $d = 3,93 \text{ mm}$. Then the bullet diameter $2d = 7,86 \text{ mm}$. Obviously, the bullet diameter coincides with the bore diameter along the rifling. Knowing the rifling depth (we take it into account twice), we find the parameter $a = 7,86 - 2 \cdot 0,12 = \mathbf{7,62 \text{ mm}}$.

It is logical that with a uniform thickness of the jacket, the core follows the shape of the bullet. From here we can find the radius of the spherical part of the core: $3,93 - 1,4 = 2,53 \text{ mm}$. Let's find its volume $V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot 2,53^3 = 33,90 \text{ mm}^3$. The volume of the cylindrical part of the core $V = \pi \cdot 2,53^2 \cdot (10,07 - 1,4) = 174,23 \text{ mm}^3$. Next, we find the volume of the spherical part of the shell $V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot 3,93^3 - 33,90 = 93,16 \text{ mm}^3$. The volume of the cylindrical part of the shell $V = \pi \cdot 3,93^2 \cdot 10,07 - 174,23 = 314,07 \text{ mm}^3$. The total volume of the bullet shell $93,16 + 314,07 = 407,23 \text{ mm}^3$.

Using the densities of the elements in Table 1, we find the mass of the unknown element. Either **C** is iron and **D** is manganese from the information on the difference in the number of protons in the nuclei, or **C** is cobalt and **D** is iron. Let us assume that **D** is manganese. The volume of manganese in this case is $407,23 \cdot 10^{-3} - \frac{31,622/10}{7,87} - \frac{0,032/10}{2,26} = 0,00401 \text{ cm}^3$. Its mass is $0,00401 \cdot 7,21 = 0,0289 \text{ g}$. Its molar mass is $\frac{0,0289}{0,00522/10} \approx 55 \text{ g/mol}$, which corresponds to manganese. Therefore, **C** is iron, **D** is manganese and **E** is carbon. The mass of manganese is $m(\text{Mn}) = 0,00522 \cdot 54,94 = \mathbf{0,287 \text{ g}}$. The equation for the reaction of manganese with conc. HNO_3 :

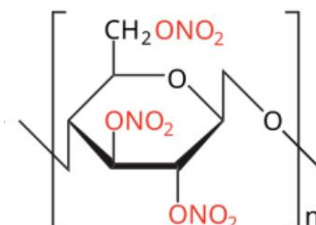


Let's write the expression for finding the volume of the cartridge case: $V = \pi \cdot (3.93 + 0.5)^2 \cdot b - \pi \cdot 3.93^2 \cdot (b - 0.5)$. On the other hand, let's find the volume of the cartridge case through the masses of Cu and Zn found. $V = \frac{22.262/10}{8.96} + \frac{7.422/10}{7.14} = 0.3524 \text{ cm}^3 = 352.4 \text{ mm}^3$. Let's equate the resulting volumes: $\pi \cdot (3.93 + 0.5)^2 \cdot b - \pi \cdot 3.93^2 \cdot (b - 0.5) = 352.4$. We get $b = 25 \text{ mm}$.

Thus, the caliber of the cartridge is $7.62 \times 25 \text{ mm}$.

Length of the cartridge: $35.0 = 14.0 + 25.0 - x$. Depth of the bullet seating in the case: $x = 4.0 \text{ mm}$.

The undissolved residue when the cartridge dissolves is **X**, nitrocellulose.



A	B	C	D	E	F	G	H	Y	Z
Cu	Zn	Fe	Mn	C	Pb	As	H ₃ AsO ₄	NO ₂	CO ₂

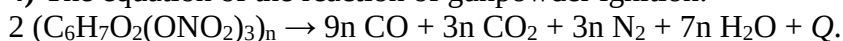
Mass fractions of elements in the cartridge case: $\omega(\text{Cu}) = \frac{2.2262}{2.2262+0.7422} \cdot 100 = 75.0 \%$, $\omega(\text{Zn}) = 25.0 \%$.

Mass fractions of elements in the core: $\omega(\text{Pb}) = \frac{2.2689}{2.2689+0.0461} \cdot 100 = 98.0 \%$, $\omega(\text{As}) = 2.0\%$.

Mass fractions of elements in the jacket: $\omega(\text{Fe}) = \frac{3.1622}{3.1622+0.0287+0.0032} \cdot 100 = 99.0 \%$, $\omega(\text{Mn}) = \frac{0.0287}{3.1622+0.0287+0.0032} \cdot 100 = 0.9 \%$, $\omega(\text{C}) = 0.1 \%$.

The total mass of the cartridge is $m = 2.2262 + 0.7422 + 2.2689 + 0.0461 + 3.1622 + 0.0287 + 0.0032 + 5.00/10 = 8.9775 \text{ g}$.

4) The equation of the reaction of gunpowder ignition:



Any other variants of recording the reaction, containing various combinations of nitrogen oxides, water, nitrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide gases in the products, are accepted, since the composition of the products strongly depends on the conditions of the reaction.

The heat of combustion of nitrocellulose is equal to $Q = 0.5 \cdot 10^{-3} \cdot 4000 \cdot 10^3 = 2000 \text{ J}$.

Then $0.15Q = E$. From the kinetic energy we estimate the initial speed of the bullet: $v_0 = \sqrt{\frac{2E_k}{m}} =$

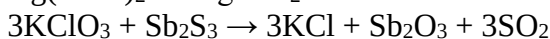
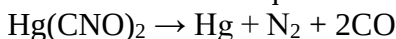
$\sqrt{\frac{2 \cdot 0.15 \cdot 2000}{(3.1622+0.0287+0.0032+2.2689+0.0461) \cdot 10^{-3}}} = 330 \text{ m/s}$. In order for the bullet to fly as far as possible, it is necessary to fire from a weapon at an angle of 45° to the horizon. Using formulas from the school physics program, we can find the range of the bullet $L = \frac{v_0^2}{g} = 11.1 \text{ km}$. This number is almost 10 times higher than the actual value (about 1.5 km), since in this problem we neglect air resistance.

5) Substance **K** contains Hg, since at room temperature it is in a liquid state and its vapors are extremely dangerous for humans. The gases released during the decomposition of **K** are N_2 and CO , since they are colorless and have the same molar mass of 28 g/mol , which is slightly less than the molar mass of air. Therefore, substance **K** is $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, the so-called mercury fulminate.

The correct enumeration of substances of the composition $(\text{E}1)_2(\text{E}2)_3$ using the mass fraction of an element with a negative charge yields substance **M** – antimony (III) sulfide, Sb_2S_3 .

L – potassium chlorate, KClO_3 . Manganese (IV) oxide is a catalyst for the decomposition reaction of potassium chlorate.

Chemical reaction equations:



K	L	M
$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	KClO_3	Sb_2S_3

6) The disadvantages of such a cartridge include low corrosion resistance, the use of mercury and lead in its composition, which can be harmful to the health of the shooter and surrounding people. The advantages include the composition of the powder charge, which burns without smoke.

Evaluation system:

	Elements of the solution	Points
1.	Correct identification of elements A-G and substances X, Y, Z, H – 0.5 points each	5.5
2.	Correct determination of the mass fraction of each element – 1 point	7
3.	Correct determination of the mass of the cartridge – 6 points, correct determination of parameters <i>a, b</i> – 2 points each, determination of the depth of the bullet seating in the case – 1 point	11
4.	Gunpowder ignition reaction equation – 1 point, bullet flight range estimate – 1 point	2
5.	Correct determination of substances K, L, M – 0.5 points each, each reaction equation – 1 point	3.5
6.	Indication of the advantages and disadvantages of the cartridge – 1 point	1
TOTAL:		30

Problem 3. Trimerization of acetylene to benzene

$$1) \Delta H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = 82.9 - 3 * 226.7 = -597,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = 269.3 - 3 * 200.9 = -333,4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_{6(r)}) - 3C_p(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = (-37,78 + 0,4430T) - 3(42,43 + 0,0152T) = -165,07 + 0,3974T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{873}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{873} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{873} (-165,07 + 0,3974T) dT \\ &= \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^{873} 165,07T + \int_{298}^{873} \frac{0,3974T^2}{2} = -597\,200 - 94\,915 + 133\,790 \\ &= -558\,325 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{873}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{873} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{873} \frac{-165,07 + 0,3974T}{T} dT \\ &= \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^{873} 165,07 \ln T + \int_{298}^{873} 0,3974T = -333,4 - 177,1 + 228,5 \\ &= -282,0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{873}^0 = \Delta H_{873}^0 - T\Delta S_{873}^0 = -558\,325 - 873 * (-282,0) = -312\,139 \text{ J/mol}$$

$$2) K_p = e^{-\frac{\Delta G_{873}^0}{RT}} = \exp\left(-\frac{-312\,139}{8,314 * 873}\right) = 4,75 * 10^{18}$$

3) A catalyst is necessary to overcome the kinetic barrier (high activation energy E_a of the direct reaction). It reduces E_a , ensuring an acceptable rate at operating temperatures, despite the thermodynamic advantage. Without a catalyst, the reaction practically does not proceed.

$$4) r_B = \frac{1}{3} \left(-\frac{d[C_2H_2]}{dt} \right) = k_1 [C_2H_2]$$

$$5) [C_2H_2]_0 = \frac{p_0}{RT} = \frac{2 \cdot 10^{13} 25}{8,314 \cdot 873} = 27,92 \text{ mol/m}^3$$

$$r_{B0} = \frac{1}{3} \left(-\frac{d[C_2H_2]}{dt} \right) = k_1 [C_2H_2]_0 = 0,05 \cdot 27,92 = 1,40 \text{ mol/(m}^3 \cdot \text{s)}$$

$$6) \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,86 \text{ s}$$

$$7) K_p = \frac{p_{C_4H_4(g)}}{p_{C_2H_2(g)}^2} = \frac{0,325}{100^2} = 3,25 \cdot 10^{-5}$$

8) Benzene is more preferable and is formed with a higher yield because

$$K_p(C_6H_6(g)) = 4,75 \cdot 10^{18} \gg K_p(C_4H_4(g)) = 3,25 \cdot 10^{-5}$$

$$9) \frac{r_B}{r_V} = \frac{k_1 [C_2H_2]}{k_2 [C_2H_2]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,05}{0,002} = 25$$

$$10) S_B = \frac{r_B}{r_V + r_B} = \frac{25}{25 + 1} = 0,9615 \text{ or } 96,15\%$$

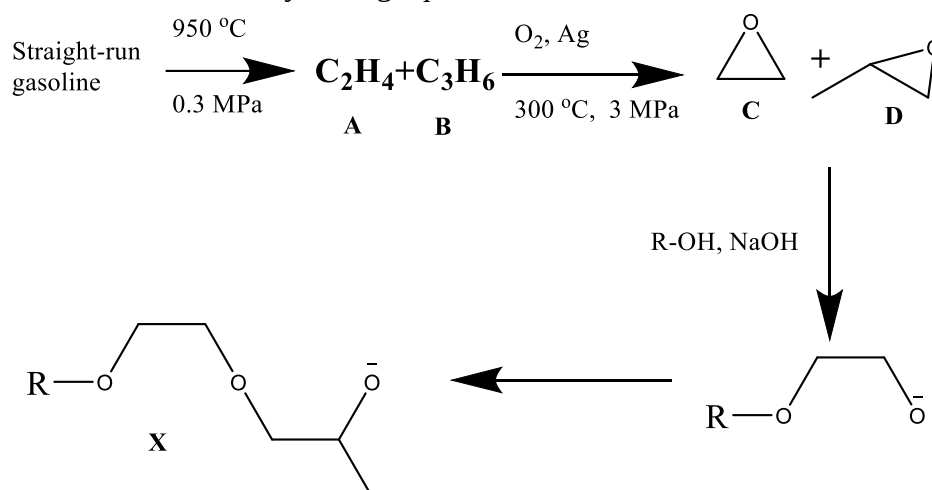
11) Selectivity will not change, since the ratio $\frac{r_B}{r_V}$ does not depend on concentration (the orders of reactions are the same).

Evaluation system:

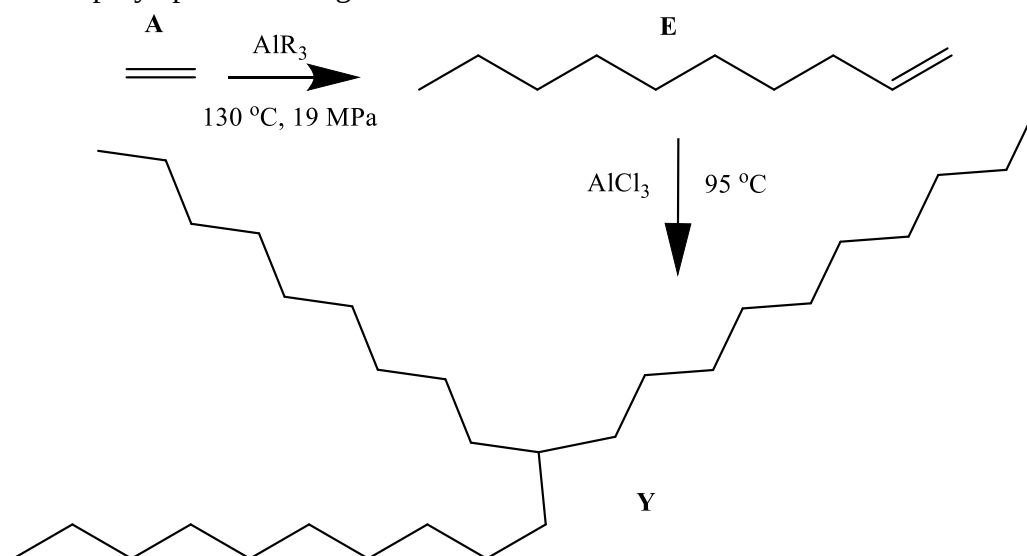
No question	Evaluation system	Points
1	The standard changes in enthalpy (ΔH^0), entropy (ΔS^0), and Gibbs energy (ΔG^0) for reaction 1 at 600 °C are correctly calculated: 2 points x 3	6 points
2	The equilibrium constant (K_p) of reaction (1) at 600 °C is correctly calculated.	2 points
3	An explanation is provided for question 3	1 point
4	The kinetic equation for the rate of benzene formation is correctly written	1 point
5	The initial rate of benzene formation has been calculated	2 points
6	The time required for the acetylene concentration to decrease to half its initial value has been calculated	1 point
7	The equilibrium constant (K_p) of reaction (2) has been calculated	2 points
8	An explanation for question 8 has been provided	1 point
9	The ratio of the initial rates of benzene and vinylacetylene formation has been calculated	1 point
10	The selectivity for benzene has been determined	2 points
11	The change in selectivity with increasing pressure has been correctly determined	1 point
	TOTAL:	20 points

Problem 4. The battle of oils: chemical warfare between engines

1. The formula of the main component of castor oil shows the presence of a large number of unsaturated bonds and alcohol groups. When heated, these groups react and promote the polymerization of oil into resins, coke, etc. The resulting carbon deposits eventually cause the engine to stall.
2. Mineral oils contain paraffins and other linear compounds that tend to crystallize at low temperatures. Their low thermal stability is due to the presence of aromatic compounds, which can form resins and coke at high temperatures.
3. The reaction conditions show that straight-run gasoline cracking occurs under very harsh conditions, resulting in the formation of predominantly low-molecular-weight products. The most produced substance in the world is ethylene. Propylene, which is also produced during cracking, ranks third. This is a fairly old industrial method of ethylene production, which became widespread in the USSR due to the availability of large quantities of oil.

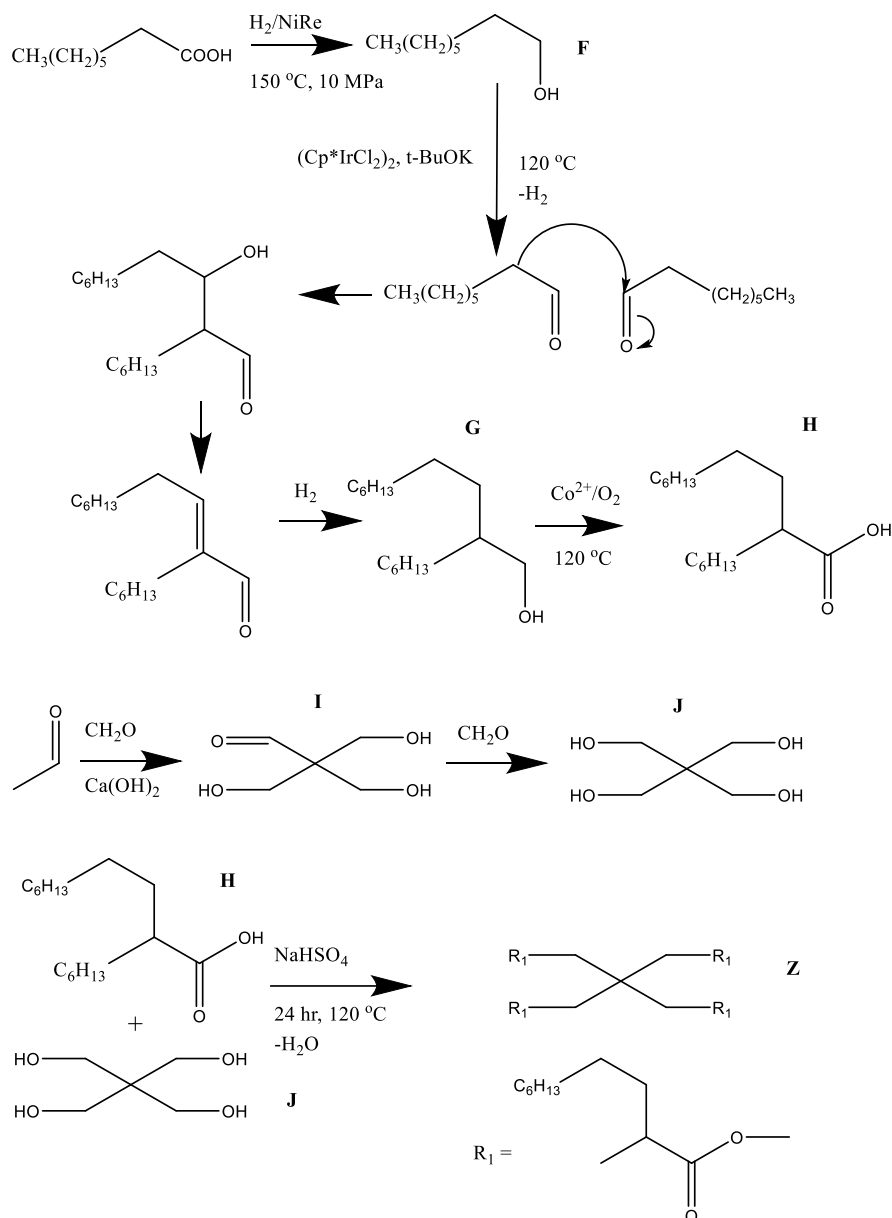


4. The resulting polyalkylglycol molecules are polar and soluble in water. The oils turned out to be quite hygroscopic. Although polyalkyl glycols in their pure form have excellent motor oil properties, improper storage can lead to the absorption of water from the environment, which can freeze in the engine. At the same time, mineral oils do not absorb water particularly well, as they are mainly non-polar compounds.
5. This is an industrial method for producing alpha-olefins by oligomerizing ethylene, followed by the separation of specific alpha-olefin fractions. The resulting alpha-olefins are converted into polyalphaolefin oligomers.



6. **Y** oil is chemically pure and contains minimal impurities. Due to the structure of polyalphaolefins, it is not possible to form a dense crystalline packing, so PAO-based oils freeze at -60°C . Thermal stability is ensured by the absence of weak points in the molecules, high C-C bond energy, and spatial constraints.

7.



Caprylic acid is reduced by Raney nickel, followed by a catalyzed Guerbet reaction accompanied by aldol condensation. The resulting alcohol is oxidized by a cobalt catalyst in the presence of oxygen. Production of **J** – an industrial method for the production of pentaerythritol, accompanied by aldol condensation and the Cannizzaro cross reaction.

The resulting **J** and **H** undergo esterification to form a fully substituted penterithritol ester.

8. Esters-based oils are more heat-resistant because ester bonds are stronger than C-C bonds, and in our case, steric hindrance is observed due to branching in the beta position. Biodegradability is also due to the presence of ester groups, which decompose more readily than hydrocarbon components. Due to the presence of polar groups, adhesion to metal surfaces is more pronounced in ester-based oils than in polyalphaolefin-based oils.

9. One of the key figures in an investment project is net present value. This is what shows how much can actually be earned from the project. The interim results of the calculations are presented in the table:

	Castor oil	Mineral oil	X	Y	Z	Z from polymers
Annual production and sales expenses, million \$	2	0.5	6	5	12	3
Annual revenue, million \$	5	5	12	12	20	20
Annual net profit, million \$	2.4	3.6	4.8	5.6	6.4	13.6
Total net present profit, million \$	1.427	1.932	-0.478	-8.753	-3.693	4.339

As we can see, based on NPV and net profit indicators, the most attractive option is the production of ester oils from polymers. However, this production requires significant capital investment. The table also shows that the production of mineral oils is currently a profitable business that does not require as much capital investment, while the oils are of sufficient quality.

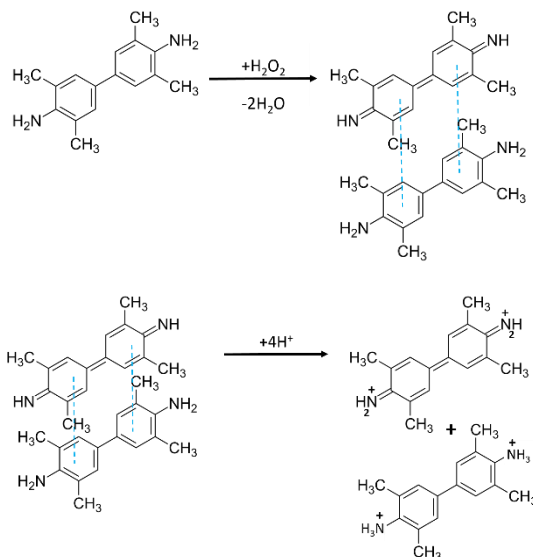
Elements of the solution:

	Solution Elements	Points
1.	Realistic answer to the question – 2 points.	2 points
2.	Realistic answer to the question – 2 points.	2 points
3.	Correct identification of substances A, B, C, D – 0.5 points each, Correct identification of the approximate formula X – 2 points.	4 points
4.	Realistic answer to the question – 2 points.	2 points
5.	Correct identification of E – 0.5 points. Correct identification of the approximate formula Y – 2 points	2.5 points
6.	Realistic answer to the question – 2 points.	2 points
7.	Correct identification of F, H – 0.5 points each. Correct definition of I, J – 1 point each. Correct definition of G, Z – 2 points each.	7 points
8.	Realistic answer to the question about heat resistance – 0.5 points. Realistic answer to the question about adhesion – 2 points. Realistic answer to the question about biodegradability – 2 points.	4.5 points
9.	Economically justified answer – 4 points	4 points
Total:		30 points

Problem 5. Thought experiment

5. 1) Test antibody (IgE)
- 2) Antigen
- 3) Enzyme
- 4) Enzyme-modified antibodies

6.



7. First, you need to convert relative density to optical density:

I_0/I	1,259	3,311	6,531	7,943
D	0,100	0,520	0,815	0,900
C [IU/mL]	15,0	60,0	90,0	100

You can see that D depends linearly on C, so $D = a * C + b$. Using the least squares method, we find the coefficients:

$$\sum C_i = 265,0; \sum D_i = 2,335; \sum C_i D_i = 196,050; \sum C_i^2 = 21925,0; (\sum C_i)^2 = 70225,0$$

$$a = \frac{4 * 196,050 - 265,0 * 2,335}{4 * 21925,0 - 70225,0} = 9,47 * 10^{-3}$$

$$b = \frac{2,335 - 9,47 * 10^{-3} * 265,0}{4} = -0,0436$$

Next, it is necessary to find the average value of the relative density of the sample, after checking the values for reliability.:

$$\overline{I_0/I} = 4,188$$

$$S_{I_0/I} = \sqrt{\frac{\sum (4,16 - 4,188)^2 + (4,20 - 4,188)^2 + (4,25 - 4,188)^2 + (4,15 - 4,188)^2 + (4,18 - 4,188)^2}{5 - 1}}$$

$$= 0,04$$

$$\frac{I_0}{I} = 4,18 \pm 0,04$$

The value of 4.25 is not suitable. The average value is 4.17. From the calibration curve we find

$$C_x = \frac{\lg(4,17) + 0,0436}{9,47 \cdot 10^{-3}} = 70,1 \text{ [IU/mL]}$$

8. By changing the incubation time after adding chromogen, the desired result can be achieved. At high values of I_0/I , the incubation time should be reduced, and at low values of I_0/I , the incubation time should be increased.

Evaluation system:

Task	Points
1) Correct answer	4*0,5=2 points
2.a) TMB structure	1 point
2.b) Equations of the reactions	2*1=2 points
3.a) The correct calibration graph coefficient a	1,5 points
3.b) The correct calibration graph coefficient b	1,5 points
3.c) Justification of the incorrect value 4.25	1 point
3.d) Correct IgE concentration	2 points (1 point if $\Delta > 0,15$; 0,5 point if $\Delta > 1,0$; 0 point if $\Delta > 5,0$)
4) Correct answer	2 points
TOTAL	13 points

