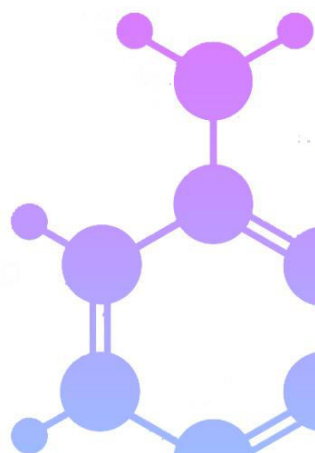


Министерство образования и науки РС(Я)

ГАУ РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»

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

ФГБУН «Институт проблем нефти и газа СО РАН»



XXV Международная олимпиада школьников

«ТУЙМААДА»

ХИМИЯ

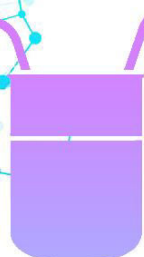


CH₄

XXV International school olympiad

«TUUYMAADA»

chemistry



AgI



H-Cl
HCl

NaCl



Y
I
S
G

2018

Состав методической комиссии международной олимпиады «Туймаада-2018» по химии

1. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., временно исполняющая обязанности директора Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, профессор химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, – председатель;
2. Емельянов Георгий Петрович, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
3. Парфенова Сюзанна Николаевна, студент Института химии Санкт-Петербургского государственного университета – член;
4. Никифоров Леонид Александрович, к.т.н., инженер-исследователь учебно-научно- технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокмппозитов» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
5. Курамшин Булат Камилевич, студент химического института им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета – член;
6. Спиридонов Александр Михайлович, старший преподаватель химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член.

Состав жюри международной олимпиады «Туймаада-2018» по химии

1. Охлопкова Айтилина Алексеевна, д.т.н, профессор, руководитель ОП «Фундаментальная и прикладная химия» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, действительный член Академии наук Республики Саха (Якутия) , д.т.н. – председатель;
2. Соколова Марина Дмитриевна, д.т.н., временно исполняющая обязанности директора Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, профессор химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, д.т.н. – заместитель председателя;
3. Степанова Альбина Васильевна, инженер-исследователь учебно-научно- технологической лаборатории «Механохимические биотехнологии» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – секретарь;
4. Стручкова Татьяна Семеновна, к.т.н., доцент химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
5. Никифоров Леонид Александрович, к.т.н., инженер-исследователь учебно-научно- технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокмппозитов» Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
6. Спиридонов Александр Михайлович, старший преподаватель химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
7. Курамшин Булат Камилевич, студент химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета – член;
8. Емельянов Георгий Петрович, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – член;
9. Голиков Алексей Николаевич, студент химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – член;
10. Парфенова Сюзанна Николаевна, студент института химии Санкт-Петербургского государственного университета – член;
11. Решетников Виктор Петрович, студент факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова – член.

Вспомогательный персонал международной олимпиады «Туймаада-2018» по химии

1. Сидорова Розалия Николаевна, заведующий лабораторией органической химии химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – старший лаборант;
2. Филиппова Алена Павловна, лаборант 1 категории химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова – лаборант;
3. Павлов Сергей Николаевич, студент химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова – лаборант.

Авторы задач: Голиков А.Н., Емельянов Г.П., Курамшин Б.Л., Мещеряков Н.В., Павлов С.Н., Парфенова С.Н., Решетников В.П.

Methodological commission structure of the International Olympiad «Туймаада-2018» in Chemistry

1. Sokolova Marina Dmitriyevna, Doctor of Engineering, the director of Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, the professor of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University - chairman;
2. Emelyanov Georgiy Petrovich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University;
3. Parfenova Suzanna Nikolaevna, a student of Chemical Institute, Saint-Petersburg State University;
4. Nikiforov Leonid Aleksandrovich, PhD in Technical Sciences, a leading engineer of ESTL "Technology of Polymer Nanocomposites", North-Eastern Federal University;
5. Kuramshin Bulat Kamilevich, a student of the Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University;
6. Spiridonov Alexander Mikhaylovich, a senior teacher of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University.

Jury structure of the International Olympiad «Tuymaada-2018» in Chemistry

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

Вспомогательный персонал международной олимпиады «Туймаада-2018» по химии

1. Sidorova Rozaliya Nikolaevna, a head of the laboratory of Organic Chemistry, North-Eastern Federal University – Senior Assistant;
2. Filippova Alena Pavlovna, a laboratory assistant of the Chemistry Department, North-Eastern Federal University;
3. Pavlov Sergey Nikolaevich, a student of the Chemistry Department, Moscow State University – a laboratory assistant.

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

Задание 1.

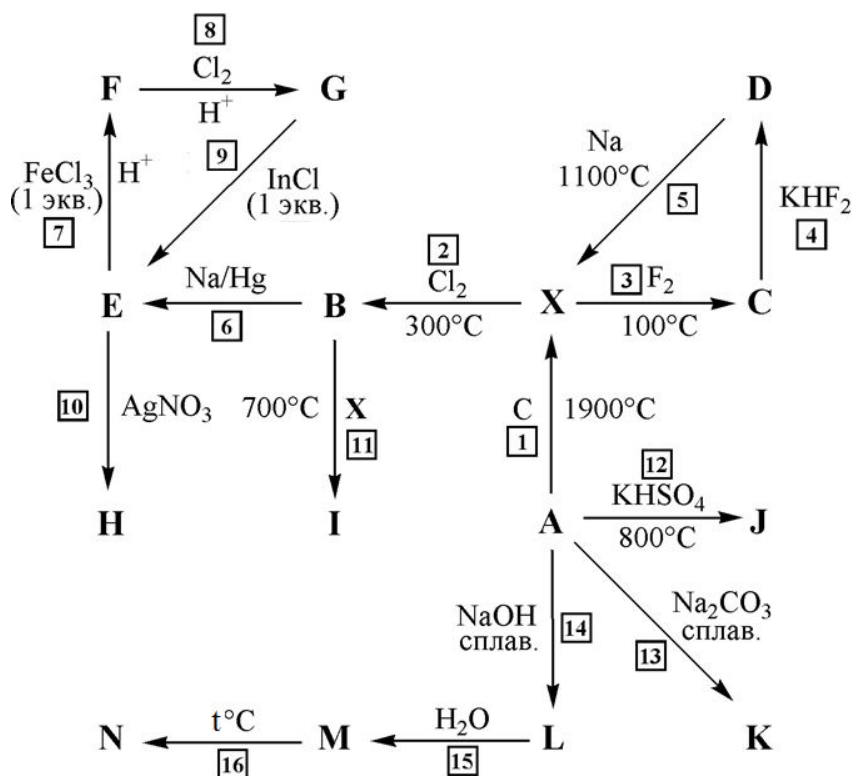
ВИТАМИН ПРОМЫШЛЕННОСТИ



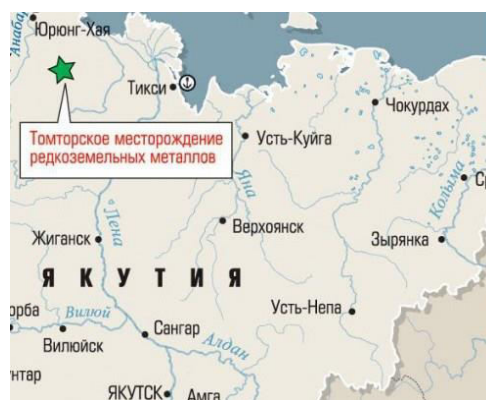
Редкие металлы еще в прошлом веке зарекомендовали себя во всем мире как эффективные катализаторы научно-технического прогресса. Академик А.Е. Ферсман называл их «витаминами промышленности».

Элемент **X** – один из основных представителей тугоплавких металлов, обладающий серебристо-серым цветом. Этот блестящий металл был открыт в 1801 г. английским учёным Чарльзом Хэтчетом и первоначально назван «колумбием». Этот элемент в рудах встречается совместно с элементом **Y**. В 1844 году немецкий химик Генрих Розе установил, что **X** – отличный от **Y** элемент и переименовал его в честь дочери мифического царя (чьё имя носит элемент **Y**), чем подчеркнул сходство между элементами **X** и **Y**. В 1950 году решением Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) элементу окончательно было присвоено название **X**.

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



Металл X является основным полезным компонентом Томторского комплексного редкоземельного месторождения, находящегося на северо-западе Республики Саха (Якутия). Содержание X колеблется от 23 до 63 кг на тонну породы. Освоение этого уникального месторождения позволит восстановить редкоземельное производство в



России и ликвидировать зависимость от импорта редких элементов.

Дополнительная информация:

Вещество	B	C	E	I	F	J	K	L	M	N
$\omega(X)$, %	34.36	49.44	52.86	49.53	51.14	43.64	41.12	32.27	41.80	56.68

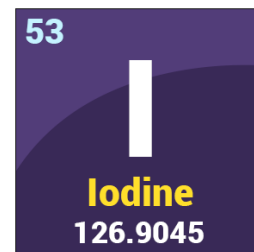
- **E** – растворимое в воде вещество. При добавлении избытка раствора нитрата серебра к раствору вещества, содержащему 15.00 г **E**, выпадает 4.08 г белого творожистого осадка;
- координационный полиэдр аниона в соединении **D** – пентагональная бипирамида;
- известно, что **E** и **I** представляют собой галогенидные кластеры, содержащие в формульной единице чётное число атомов хлора;
- вещество **J** является оксосолью;
- вещество **M** является изополисолью, массовые доли водорода и кислорода в ней равны соответственно 2.40% и 42.00%.

Вопросы:

1. Назовите элемент **X**, если вещество **A** содержит 30.10% кислорода. С каким металлом **Y** связан **X**, чьи сходства подчеркнул химик Г. Розе?
2. Впервые чистый **X** был получен в конце XIX века французским химиком Анри Муассаном термическим путём: он восстановил **A** углеродом в электропечи. Запишите уравнение реакции получения **X** карботермическим способом (реакция 1).
3. Расшифруйте цепочку превращений, напишите уравнения всех реакций. Ответ подтвердите расчетами.
4. Изобразите строение катиона **E**.
5. Укажите основные области применения элемента **X**.

Задание 2.

ЙОД В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Несмотря на то, что йод не является распространенным элементом, он играет огромную роль в аналитической химии. Именно поэтому основное количество добываемого в промышленности йода идет на производство реактивов для химического синтеза и анализа.

Основное аналитическое значение йода состоит в семействе титриметрических методов анализа, называемых вместе йодометрическими. Рассмотрим некоторые примеры йодометрического анализа.

Для определения содержания глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в пробе к 50.00 мл раствора добавляют 20.00 мл стандартного 0.1000 М раствора йода и 5.00 мл 5% КОН. Раствор обесцвечивается (*реакция 1*), после чего его оставляют на 15 минут для полного окисления глюкозы до глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$) (*реакция 2*). Затем к раствору добавляют небольшой избыток серной кислоты (*реакция 3*) и окрашенный раствор титруют 0.1014 М раствором тиосульфата натрия (*реакция 4*). Объем титранта, пошедший на обесцвечивание раствора в присутствии крахмала, составляет 8.60 мл.

1. Запишите *реакции 1 – 4* и рассчитайте содержание глюкозы в исходном растворе (в г/л).

Выветрившийся медный купорос ($CuSO_4 \cdot xH_2O$), частично потерявший кристаллизационную воду, решили стандартизовать. Для этого в 20 мл воды растворили 0.1516 г выветрившегося

купороса, подкислили соляной кислотой и добавили 5 г йодида калия (**реакция 5**). После окончания реакции раствор оттитровали 0.05064 М раствором тиосульфата натрия. Объем раствора, пошедшего на титрование, составил 13.32 мл.

2. Запишите уравнение **реакции 5** и рассчитайте среднее количество молекул кристаллизационной воды, приходящееся в этом образце купороса на 1 формульную единицу сульфата меди.

Кроме объемного анализа, вещество **A**, получающееся при дегидратации вещества **B** (**реакция 6**), оказалось исключительно удобным реактивом для определения угарного газа в газовых смесях (**реакция 7**). Вещество **B** – продукт окисления йода концентрированной азотной кислотой (**реакция 8**).

Для определения содержания CO в продуктах сгорания каменного угля вещество **A** массой 0.1310 г поместили в бокс объемом 0.75 л, содержащий газовую смесь при температуре 300 К и давлении 755 мм. рт. ст. Масса твердой фазы уменьшилась до постоянного значения 0.1130 г.

3. Запишите формулы веществ **A** и **B** и уравнения **реакций 6 – 8**.

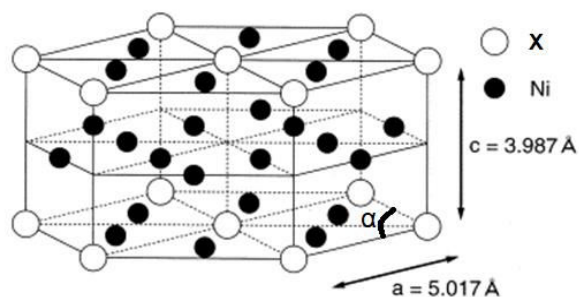
4. Определите мольную долю CO в исследуемом газе.

Задание 3.

СПЛАВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА



С развитием энергетики появилась необходимость разработки систем, обратимо связывающих водород, которые при нагревании или химическом воздействии выделяют водород с восстановлением исходного химического состава.



$$a = 5.017 \text{ Å}, c = 3.987 \text{ Å}, \alpha = 120^\circ.$$

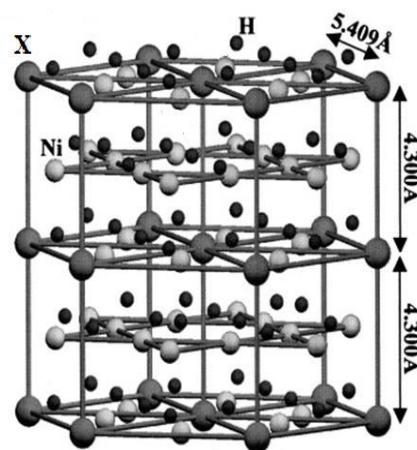
Одной из таких систем является стехиометрический сплав **A** металла **X** с никелем. Для получения **A** можно смешать 1.051 г расплавленного **X** с 2.220 г жидкого никеля. После кристаллизации объем полученного **A** составил 0.396 см³.

Методом рентгеноструктурного анализа было определено строение кристаллов **A**, которое приведено на рисунке. Известны параметры ячейки:

1. Определите плотность **A**, количество атомов **X** и никеля в гексагональной ячейке **A**.

2. Определите металл **X** и простейшую формулу сплава **A**. При расчетах используйте точные значения атомных масс элементов, округленные до сотых.

При поглощении водорода этим сплавом образуются двойные гидриды различного состава. При образовании гидридов сохраняется соотношение количеств металла в гидриде. Одно из стехиометрических соединений, которое образуется при реакции **A** с водородом – двойной гидрид **B**, кристаллическая структура которого показана на рисунке.



3. Определите формулу полученного гидрида, если его плотность равна 6.698 г/см³.

Кроме состава образующегося гидрида важно знать термодинамику поглощения водорода. В таблице ниже представлена зависимость равновесного давления водорода над твердым образцом, содержащим **A** и **B**, от температуры.

<i>p</i> , бар	1.0	5.0	10	15	20	25	30
<i>T</i> , К	294	322	342	354	363	371	377

4. Постройте график зависимости натурального логарифма константы равновесия процесса $2\text{H}_{(\text{sol})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gas})}$ ($K_p = p(\text{H}_2)$) от обратной температуры ($\ln(K_p)$ от $1/T$). Найдите угловой коэффициент полученной линеаризованной зависимости и стандартную энтальпию данного процесса.

Дополнительная информация:

Уравнение, связывающее константу равновесия с изменением энтальпии и энтропии реакции

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Примечание:

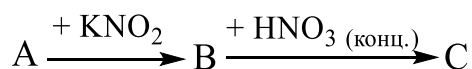
Логарифмом положительного числа *b* по основанию *a* называется показатель степени, в которую надо возвести число *a*, чтобы получить *b*, т.е. $\log_a b = c \Leftrightarrow a^c = b$ ($a > 0$ и $a \neq 1$). Например, $\log_2 64 = 6$, т.к. $64 = 2^6$. Натуральный логарифм — это логарифм по основанию *e*, где $e \approx 2,718$, т.е. $\ln b = \log_e b$.

Задание 4.

ПЛАТИНОИД



При растворении платиноида **Y** в концентрированной азотной кислоте образуется соединение **A**, которое вступает в цепочку превращений:



Некоторые данные об этих веществах приведены в таблице:

Вещество	<i>w</i> (Y), %	<i>w</i> (N), %	Цвет
A	46,18	12,16	Жёлто-коричневый
B	28,87	15,20	Ярко-жёлтый
C	24,60	12,95	Красно-оранжевый

1. Определите вещества **Y**, **A** – **C**, напишите уравнения реакций получения **A** – **C**.

2. Известно, что **A** хранят в подкисленных растворах. Укажите причину и запишите уравнение реакции, которая произойдёт, если раствор не подкислить.

При реакции **B** с 8M азотной кислотой в течении 2 часов при 80 °C образуется красная соль **X**, анион которой содержит 3 разных лиганда. Содержание элементов в этой соли приведено в таблице.

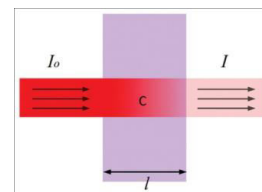
Элемент	K	Y	N
Массовая доля, %	16,98	23,10	18,24

При кристаллизации **X** из 0,1 М азотной кислоты кристаллизуется соль **X**₁, в которой массовая доля платиноида **Y** равна 21,43%.

3. Определите брутто-формулу соли **X**.

4. Определите соли **X** и **X**₁. Сколько геометрических изомеров состава **X** существует?

Задание 5.



СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Спектрофотометрия – достаточно точный и быстрый инструментальный метод анализа веществ самой различной природы. В ней используется основной закон светопоглощения – закон Бугера – Ламберта – Бера:

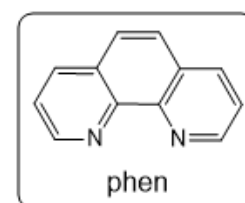
$$A = \varepsilon lc = \lg \frac{I_0}{I}$$

A – оптическая плотность раствора, равная десятичному логарифму отношения интенсивностей света на входе и на выходе из кюветы (I_0 и I , соответственно), ε – молярный коэффициент экстинкции (или коэффициент поглощения), l – длина оптического пути (см), c – концентрация поглощающих частиц в растворе (моль/л). Этот закон позволяет, используя линейную связь между оптической плотностью и концентрацией, определять количественный состав окрашенных растворов, измеряя оптическую плотность раствора на разных длинах волн. Исследование зависимости коэффициента поглощения ε от длины волны λ в видимом диапазоне (380 нм – 780 нм) позволяет анализировать сложные смеси и получать информацию о структуре веществ.

1. В каких единицах измеряется коэффициент поглощения ε ?

2. В кювете длиной 1 мм находится раствор вещества с концентрацией 0.0130 М, поглощающий 74 % входящего в кювету излучения. Определите оптическую плотность раствора A и коэффициент поглощения раствора ε .

Для определения концентрации ионов железа в растворе используют комплексообразование с фенантролином (phen): все ионы сначала переводят в форму Fe^{2+} , затем добавляют избыток фенантролина, в результате чего образуется прочный ярко-красный комплекс $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, поглощение которого измеряется спектрофотометрически.



3. Чтобы восстановить ионы Fe^{3+} , в раствор добавляют солянокислый раствор гидроксилamina NH_2OH . Напишите уравнение этой реакции в ионном виде.

4. Нарисуйте структурные формулы двух изомеров катиона $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, которые образуются при реакции ионов железа(II) с фенантролином.

К 50.0 мл исследуемого раствора добавили 50.0 мл раствора, содержащего избыток фенантролина, содержащего также хлорид гидроксиламмония $[\text{NH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$. Раствор перемешали, его оптическая плотность на длине волны 510 нм составила 0.647 (длина кюветы $l = 1$ см). К этому раствору добавили 20.0 мл 4.50×10^{-5} М раствора $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. Оптическая плотность полученного раствора составила 0.898.

5. Определите концентрацию железа в **исследуемом растворе** и коэффициент поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ на длине волны 510 нм. Считайте плотности всех растворов одинаковыми.

Примечание:

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

Задание 6.

СЛЕЗЫ МЛЕЧНОГО ДЕРЕВА



В 1839 г Чарльз Гудьир открыл вулканизацию каучука и получил резину, которую впервые применил в качестве шин Джон Бойд Данлоп в 1888 г. После этого спрос на каучук возрос, но основным источником натурального каучука был сок гевеи бразильской.

В 1826 г. М. Фарадей опубликовал данные исследования, где указал, что каучуковое вещество **A**, несомненно состоит из углерода и водорода, в котором на каждые пять углеродных приходится восемь водородных атомов.

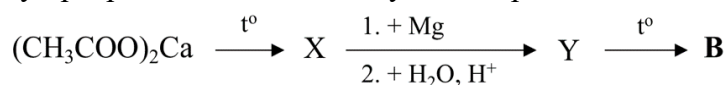
1. Изобразите структурную формулу «каучукового вещества» **A**, если в ходе его диенового синтеза образуется лимонен.

В ходе полимеризации вещества **A**, могут образоваться 2 стереорегулярных изомера.

2. Напишите обе реакции и предположите, какой из этих изомеров является более эластичным и почему.
3. Напишите реакцию вулканизации каучука, где в качестве вулканизирующего агента выступает сера, и объясните, почему у Гудьира каучук после нагревания не размягчился и не стал липким, а наоборот, получил свойства упругости и эластичности.

Со временем, к началу XX в. возникла острая потребность в синтетическом каучуке. В 1904 г. химик Иван Лаврентьевич Кондаков, родившийся в Якутии, установил, что другой углеводород **B** схожей структуры способен превращаться в каучукоподобный продукт. В Германии во время Первой мировой войны было налажено производство каучука из **B**, однако после войны этот каучук больше не производился из-за низкого качества получаемых из него изделий и непомерно высокой цены.

4. Расшифруйте схему превращений и назовите углеводород **B**



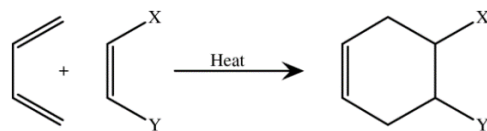
Вещество	X	Y	B
$\omega(\text{C}), \%$	62,07	61,02	87,80
$\omega(\text{O}), \%$	27,59	27,12	0,00

В 1927 г. Сергеем Васильевичем Лебедевым из насыщенного одноатомного спирта был получен углеводород **C**, в котором все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации. Однако, по своим механическим характеристикам, получаемый из вещества **C** синтетический каучук Лебедева все-таки уступал натуральному каучуку.

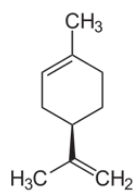
5. Напишите реакцию С.В. Лебедева, в ходе которой получался углеводород **C**. Почему получаемый синтетический каучук имел меньшую механическую прочность, чем натуральный и каким образом впоследствии удалось решить эту проблему?
6. Образец каучука, полученного полимеризацией углеводорода **C** 20,5 г, содержит $4,2 \cdot 10^{19}$ макромолекул. **C**, не вступивший в реакцию полимеризации, может обесцветить 300 г 6%-го раствора брома в тетрахлорметане. Определите среднюю молярную массу полимера.

Примечание:

1) Реакция диенового синтеза протекает между сопряженным диеном и алкеном или алкином (диенофилом) с образованием производного циклогексена:



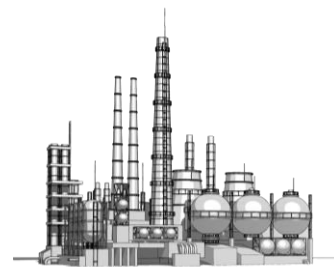
2) Структура лимонена:



СТАРШАЯ ЛИГА

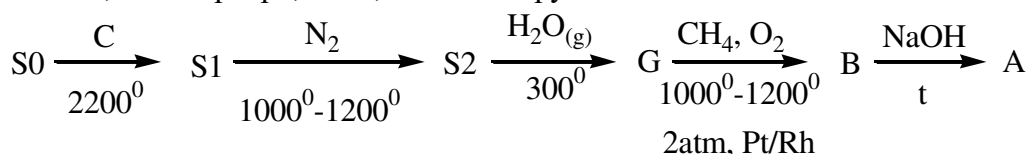
Задание 1.

ХИМИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



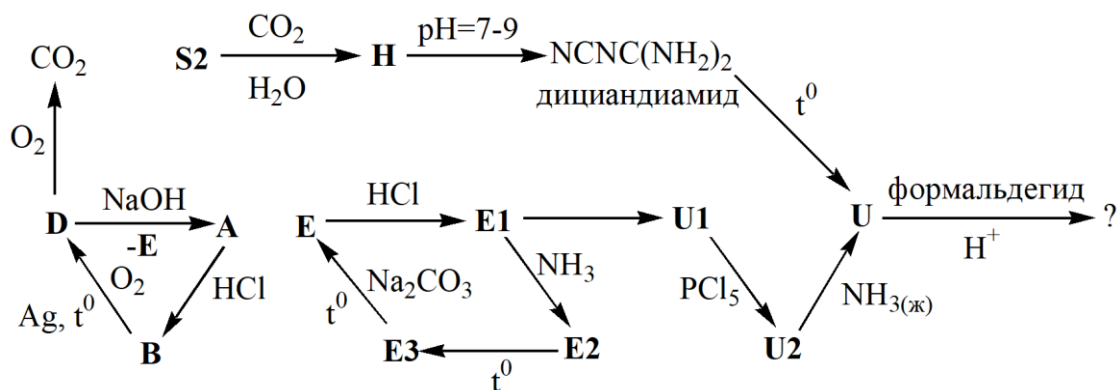
В Якутии добывают не только алмазы, газ, нефть, сурьму и т.д., но и различные металлы, в том числе золото. Для извлечения россыпного золота руду на воздухе обрабатывают солью **A** (реакция 1), в котором массовая доля металла $\omega(\text{Me}_1) = 46,94\%$. Затем полученный раствор восстанавливают с помощью цинка (реакция 2).

Мировое производство **A** в 1989г. составило примерно 340 тыс. т. Одним из его основных потребителей является именно горнодобывающая отрасль, т.к. с его помощью извлекают не только золото, но и серебро, медь, никель и другие металлы.



1. Установите вещество **A**, напишите уравнения реакций (1 и 2). Учтите, что золото образует линейный комплекс.
2. Определите **S0-S2**, **G**, **B** и напишите уравнения реакций. Учтите, что **G** – самое крупнотоннажное азотсодержащее синтетическое вещество; **S0** – оксид ($\omega(\text{O}) = 28,57\%$); массовая доля металла в **S2** $\omega(\text{Me}_2) = 50,0\%$.
3. Нарисуйте строение двухзарядного аниона **S2**

Азот и углеродсодержащие соединения используются в разных отраслях народного хозяйства. Однако они в основном используются в качестве азотных удобрений и при производстве пластмасс. Среди указанных ниже веществ самым крупнотоннажным является вещество **E3** (свыше 100 млн. т. в год).



В результате реакции **D** с NaOH образуются **A** и **E**;

Известно, что:

- **D** – бинарное соединение;
- **E1** → **U1** – самопроизвольная циклизация;
- **E2** и **E3** имеют одинаковый качественный и количественный состав.

4. Приведите структурные формулы неизвестных веществ **D**, **H**, **E**, **E1** – **E3**, **U**, **U1**, **U2** и продукта реакции **U** с формальдегидом.
5. Нарисуйте структурную формулу дициандиамида и двух таутомеров **U1**.

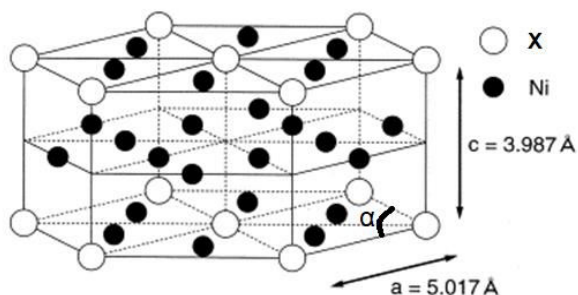
Задание 2.

СПЛАВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА



С развитием энергетики появилась необходимость разработки систем, обратимо связывающих водород, которые при нагревании или химическом воздействии выделяют водород с восстановлением исходного химического состава.

Одной из таких систем является стехиометрический сплав **A** металла **X** с никелем. Для

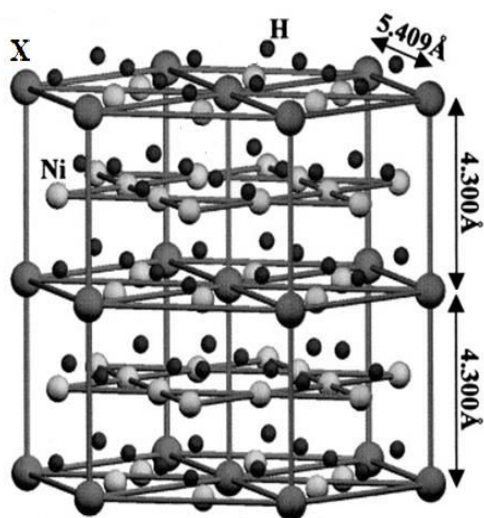


получения **A** можно смешать 1.051 г расплавленного **X** с 2.220 г жидкого никеля. После кристаллизации объем полученного **A** составил 0.396 см^3 .

Методом рентгеноструктурного анализа было определено строение кристаллов **A**, которое приведено на рисунке. Известны параметры ячейки: $a = 5.017 \text{ Å}$, $c = 3.987 \text{ Å}$, $\alpha = 120^\circ$.

1. Определите плотность **A**, количество атомов **X** и никеля в гексагональной ячейке **A**.

2. Определите металл **X** и простейшую формулу сплава **A**. При расчетах используйте точные значения атомных масс элементов, округленные до сотых.



При поглощении водорода этим сплавом образуются двойные гидриды различного состава. При образовании гидридов сохраняется соотношение количеств металла в гидриде. Одно из стехиометричных соединений, которое образуется при реакции **A** с водородом – двойной гидрид **B**, кристаллическая структура которого показана на рисунке.

3. Определите формулу полученного гидрида, если его плотность равна 6.698 г/см^3 .

Кроме состава образующегося гидрида важно знать термодинамику поглощения водорода. В таблице ниже представлена зависимость равновесного давления водорода над твердым образцом, содержащим **A** и **B**, от температуры.

p , бар	1.0	5.0	10	15	20	25	30
T , К	294	322	342	354	363	371	377

4. Постройте график зависимости натурального логарифма константы равновесия процесса $2\text{H}_{(\text{sol})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gas})}$ ($K_p = p(\text{H}_2)$) от обратной температуры ($\ln(K_p)$ от $1/T$). Найдите угловой коэффициент полученной линеаризованной зависимости и стандартную энтальпию данного процесса.

Дополнительная информация:

Уравнение, связывающее константу равновесия с изменением энтальпии и энтропии реакции

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

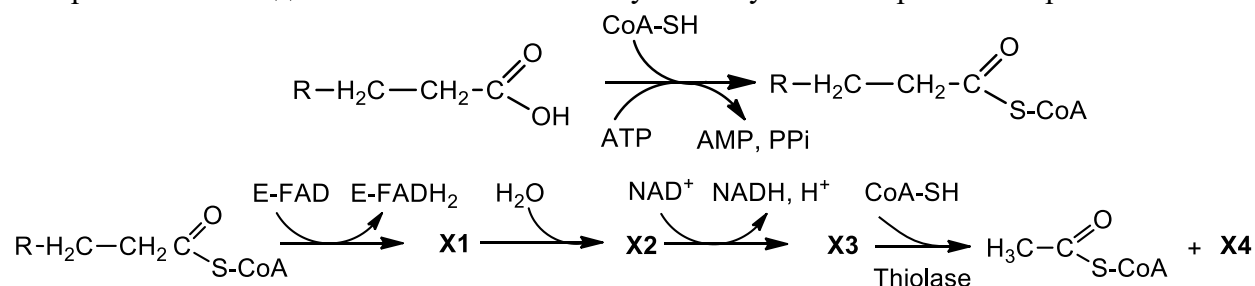
Задание 3.

О ЯКУТСКОЙ ЛОШАДИ



Коневодство является традиционным занятием народа Саха. Якутская лошадь является единственной, приспособившейся к суровым условиям Крайнего Севера. Ценность якутской лошади заключается в ее уникальном мясе, жире и молоке, которые жизненно важны для жителей Республики Саха.

Для выживания в суровых климатических условиях в зимний период для лошадей важную роль играет жировой метаболизм. Молекулы жирных кислот представляют собой высокоэнергетические соединения. Ниже приведены этапы процесса β -окисления жирных кислот, который является одним из биохимических путей получения энергии из жирных кислот:



где R – углеводородная цепь, не задействованная в данном цикле β -окисления; Thiolase – тиолаза, фермент, катализирующий разрыв связи C-C. Соединение X4 подвергается дальнейшему β -окислению. Соединение X2 представляет собой L-изомер.

АТФ – аденозинтрифосфат, AMP – аденозинмонофосфат, PPi – пирогосфат. E-FAD и E-FADH₂ – окисленная и восстановленная формы фермента E с кофактором FAD (флавинадениндинуклеотид), NAD⁺ и NADH – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида (E-FAD и NAD⁺ участвуют в катализе окислительно-восстановительных реакций). CoA-SH – кофермент A (связывается с ацильными группами за счет тиоэфирной связи).

Для ненасыщенных кислот (в отличие от насыщенных) существует еще один фермент из класса изомераз – *цис-транс* изомераза, необходимый для осуществления β -окисления. Для олеиновой кислоты (C₁₇H₃₃COOH *цис*-9-октадеценовая кислота) β -окисление протекает до соединения *цис*-Y1, которое с помощью данного фермента изомеризуется в *транс*-Y2, далее β -окисление идет обычным путем. Без изомеризации дальнейшее β -окисление соединения *цис*-Y1 не происходит.



где beta-ox – некоторая стадия β -окисления.

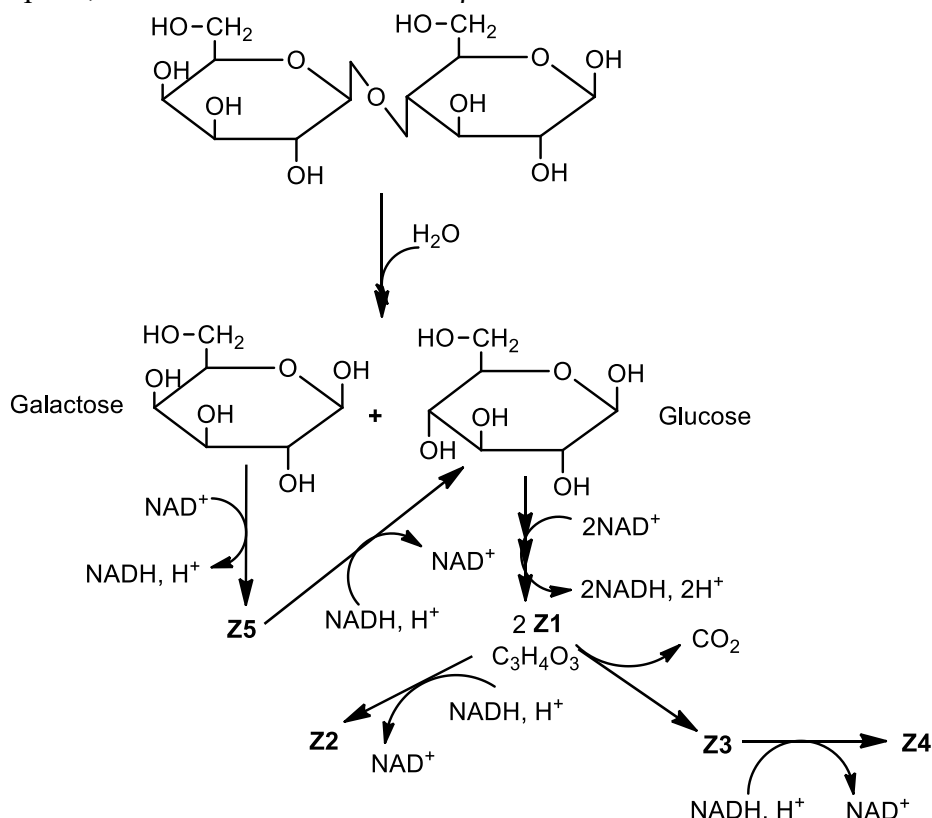
1. Нарисуйте структурные формулы соединений X1, X2, X3, X4, Y1, Y2.
2. Нарисуйте структурную формулу соединения X2 в проекции Фишера, определите конфигурацию асимметрического атома углерода по RS-номенклатуре. R считайте длинной насыщенной углеводородной цепью.
3. Рассчитайте, сколько циклов β -окисления осуществляется от исходной олеиновой кислоты до соединения Y1, а также от соединения Y2 до конечного продукта данного процесса.

Образующиеся в ходе β -окисления молекулы ацетил-CoA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S-CoA}$) далее вовлекаются в цикл Кребса, в результате протекания которого запасается энергия в виде 3 молекул NADH и 1 молекулы E-FADH₂ на одну молекулу ацетил-CoA. Извлеченная энергия из этих молекул далее запасается в молекулах АТФ.

4. Рассчитайте энергетический выход при полном окислении 1 молекулы олеиновой кислоты в эквивалентах молекулы АТФ с учетом цикла Кребса, если из одной молекулы NADH можно «извлечь энергию» в виде 2,5 молекул АТФ, а из одной молекулы E-FADH₂ – 1,5 молекул АТФ.

5. Жир якутской лошади имеет свойство плавиться на руках. Чем обусловлена низкая температура плавления жира?

Из кобыльего молока получают кисломолочный традиционный напиток «кумыс», который образуется в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий, осуществляющих реакцию брожения углеводов. Ниже приведена цепочка биохимического превращения молочного сахара лактозы – дисахарида, состоящего из глюкозы и β -галактозы.



6. Нарисуйте структурные формулы соединений Z1, Z2, Z3, Z4, Z5.

Задание 4.

БЕРМУДСКИЙ ТРЕУГОЛЬНИК

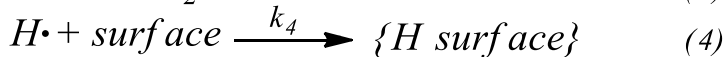
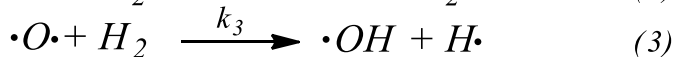
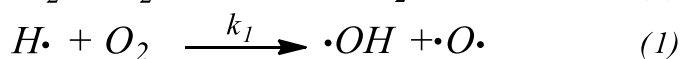
Бермудский треугольник – район Атлантического океана между Бермудскими островами, Пуэрто-Рико и полуостровом Флорида, отличающийся сложными условиями для навигации.



В 1927 г. была опубликована работа по теории цепных реакций Николая Николаевича Семенова – единственного советского лауреата Нобелевской премии по химии (1956). Работа Семенова поначалу была подвергнута критике, а затем признанию главным редактором научного журнала Макса Боденштейна – великого ученого в области химической кинетики. Семенов и сотрудники его лаборатории, изучая реакцию окисления фосфора кислородом, обнаружили необычные эффекты:

- 1) Скорость реакции зависит от формы реакционного сосуда (объем сосуда постоянный);
- 2) У реакции имеются области давлений и температур взрывного характера протекания реакции – так называемый полуостров воспламенения.

Подобного рода эффекты наблюдаются для разветвленных цепных реакций – реакций с участием свободных радикалов. Рассмотрим реакцию окисления водорода, ниже приведен возможный механизм реакции:

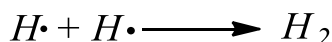


где *surface* – поверхность стенки сосуда, *M* – любая нерадикальная молекула, *M** – молекула с избыточной энергией, *k_i* – соответствующие константы скорости реакций.

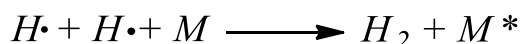
Принято считать, что в этом механизме радикал *HO₂·* является достаточно инертным и не участвует в развитии цепи, а скорость реакции инициации (реакция 0) зависит только от интенсивности света.

1. Для каждой стадии напишите кинетическое уравнение (реакции 0-5).

Во многих учебниках последнюю стадию обычно записывают в виде реакции рекомбинации радикалов, например:

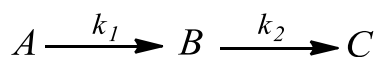


но в реальности будет иметь смысл следующая форма записи:



2. Объясните причину, по которой форма записи реакции рекомбинации без *M* неправильна.

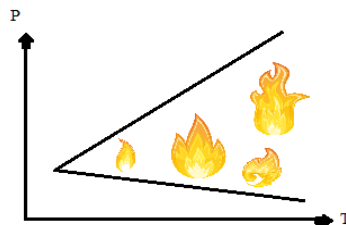
Основным вкладом Боденштейна в развитие химической кинетики является введенное им условие квазистационарности – скорость изменения концентрации промежуточных частиц (например, радикалов) принимается приблизительно равной нулю. Например, для реакции:



для промежуточной частицы B условие квазистационарности будет иметь вид

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$

- Выведите зависимость для скорости изменения концентрации радикала $H\bullet$ от концентраций $[H\bullet]$, $[O_2]$ и $[M]$, применив условие квазистационарности Боденштейна для радикалов $\bullet O\bullet$ и $\bullet OH$.
- На основе выражения, выведенного в пункте 3, найдите и укажите условия, при которых возможен **взрыв** (неконтролируемый рост концентрации радикалов) и **спокойное протекание реакции** (контролируемый рост концентрации либо мгновенная «гибель» радикалов в ходе реакции) в зависимости от общего давления p в системе (при $T = \text{const}$). Газы считать идеальными и подчиняющимися закону Дальтона: $p_i = x_i p$, где p_i – парциальное давление компонента, а x_i – его мольная доля.
- Объясните, почему полуостров воспламенения может иметь треугольную форму на графике зависимости p от T ?
- Какая величина отражает зависимость скорости реакции от формы сосуда?



Задание 5.

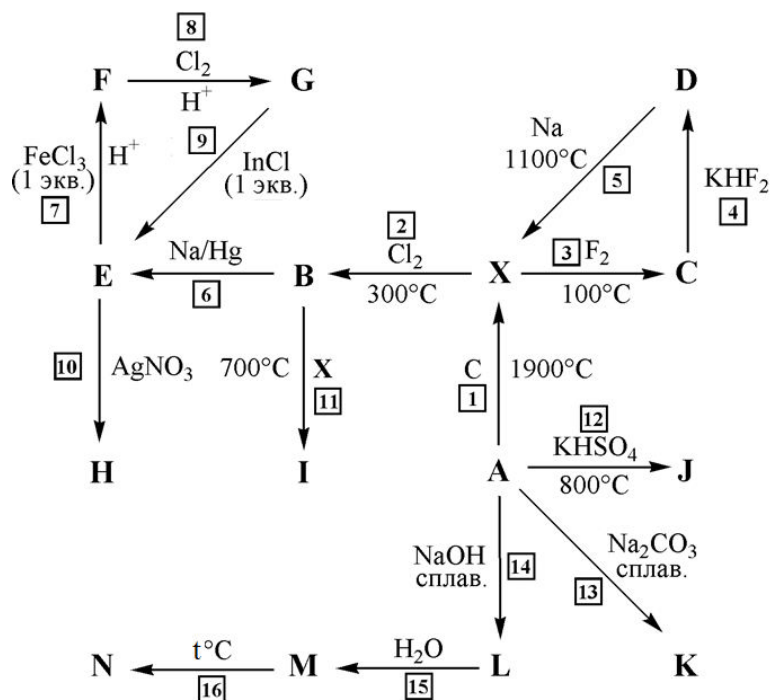
ВИТАМИН ПРОМЫШЛЕННОСТИ



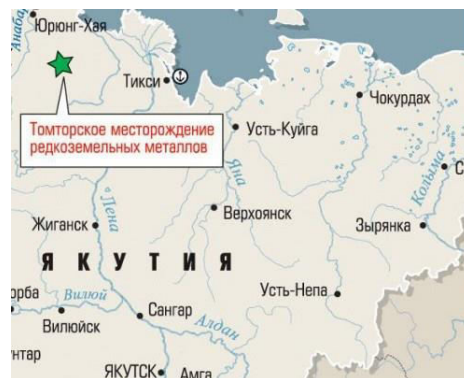
Редкие металлы еще в прошлом веке зарекомендовали себя во всем мире как эффективные катализаторы научно-технического прогресса. Академик А.Е. Ферсман называл их «витаминами промышленности».

Элемент **X** – один из основных представителей тугоплавких металлов, обладающий серебристо-серым цветом. Этот блестящий металл был открыт в 1801 г. английским учёным Чарльзом Хэтчетом и первоначально назван «колумбием». Этот элемент в рудах встречается совместно с элементом **Y**. В 1844 году немецкий химик Генрих Розе установил, что **X** – отличный от **Y** элемент и переименовал его в честь дочери мифического царя (чьё имя носит элемент **Y**), чем подчеркнул сходство между элементами **X** и **Y**. В 1950 году решением Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) элементу окончательно было присвоено название **X**.

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



Металл **X** является основным полезным компонентом Томторского комплексного редкоземельного месторождения, находящегося на северо-западе Республики Саха (Якутия). Содержание **X** колеблется от 23 до 63 кг на тонну породы. Освоение этого уникального месторождения позволит восстановить редкоземельное производство в России и ликвидировать зависимость от импорта редких элементов.



Дополнительная информация:

Вещество	B	C	E	I	F	J	K	L	M	N
$\omega(\mathbf{X}), \%$	34.36	49.44	52.86	49.53	51.14	43.64	41.12	32.27	41.80	56.68

- **E** – растворимое в воде вещество. При добавлении избытка раствора нитрата серебра к раствору вещества, содержащему 15.00 г **E**, выпадает 4.08 г белого творожистого осадка;
- координационный полиэдр аниона в соединении **D** – пентагональная бипирамида;
- известно, что **E** и **I** представляют собой галогенидные кластеры, содержащие в формульной единице чётное число атомов хлора;
- вещество **J** является оксосолю;
- вещество **M** является изополисолью, массовые доли водорода и кислорода в ней равны соответственно 2.40% и 42.00%.

Вопросы:

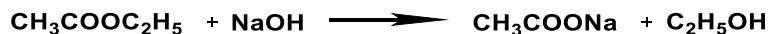
1. Назовите элемент **X**, если вещество **A** содержит 30.10% кислорода. С каким металлом **Y** связан **X**, чьи сходства подчеркнул химик Г. Розе?
2. Впервые чистый **X** был получен в конце XIX века французским химиком Анри Муассаном термическим путём: он восстановил **A** углеродом в электропечи. Запишите уравнение реакции получения **X** карботермическим способом (реакция 1).
3. Расшифруйте цепочку превращений, напишите уравнения всех реакций. Ответ подтвердите расчетами.
4. Изобразите строение катиона **E**.
5. Укажите основные области применения элемента **X**.

Задание 6.

ПОГОВОРИМ О ГИДРОЛИЗЕ



Вам предлагается изучить реакцию омыления этилацетата.



1. Нарисуйте механизм щелочного гидролиза с указанием обратимых стадий.
2. Объясните, является ли гидролиз сложных эфиров в щелочной среде обратимым?
3. Дана константа скорости $k = 0.84 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Определите порядок реакции по каждому из реагентов и суммарный.
4. Дано уравнение, связывающее начальные концентрации и концентрации в данный момент времени для данной реакции:

$$\ln \frac{a}{b} = \ln \frac{a_0}{b_0} + (a_0 - b_0)kt \quad (1)$$

Определите время, в течение которого прореагирует 80% этилацетата, если смешать 1 л 1 М раствора гидроксида натрия с 1 л 0,5 М раствора этилацетата, если известна константа скорости этой реакции $k = 0.84 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

5. Механизм гидролиза сложных эфиров в кислой среде имеет иной вид. Приведите механизм и определите, является ли обратимым процесс гидролиза в этом случае.
6. Проанализируйте и нарисуйте график зависимости $\ln(a/b) - t$, исходя из уравнения (1).
7. Приведите качественный графический вид зависимости скорости гидролиза от pH раствора этилацетата.

МЛАДШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЕ

Задание 1.

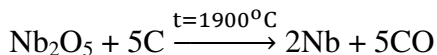
ВИТАМИН ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

Получаем $M(\text{X}) = 18,578n$. При $n = 5$ $M(\text{X}) = 92,9$ г/моль, это соответствует молярной массе ниобия ($\text{X} - \text{Nb}$), значит $\text{A} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Этот металл получил свое название в честь дочери мифического царя Ниобы.

Отец Ниобы – Тантал. Действительно, химия ниобия и тантала очень похожа, поэтому мы можем прийти к выводу, что металлом Y является тантал ($\text{Y} - \text{Ta}$).

2) Уравнение реакции восстановления оксида A карботермическим способом:



3) При фторировании Nb мы получаем его пентафторид $\text{C} - \text{NbF}_5$, так как $\omega(\text{F}) = 1 - 0.4944 = 0.5056$, $\omega(\text{F}) = \frac{19n}{19n+92,9m}$, $n = 5m$ (для формулы Nb_mF_n), при $m = 1$ получаем NbF_5 . Далее при взаимодействии NbF_5 с KHF_2 образуется комплексное соединение $\text{D} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ – гептафторониобат (V) калия.

При хлорировании Nb мы получаем пентахлорид $\text{B} - \text{NbCl}_5$: $\omega(\text{Cl}) = 1 - 0.3436 = 0.6564 = \frac{35,5n}{35,5n+92,9m}$, $n = 5m$ (для формулы Nb_mCl_n). При $m = 1$ получаем NbCl_5 .

Далее при восстановлении NbCl_5 ниобием получаем треугольный кластер $\text{C} - \text{Nb}_3\text{Cl}_8$: $\omega(\text{F}) = 1 - 0.4953 = 0.5047 = \frac{35,5n}{35,5n+92,9m}$, $n = 2.67m$ (Nb_mF_n), при $m = 3$ получаем Nb_3Cl_8 .

При взаимодействии NbCl_5 с амальгамой натрия происходит его неполное восстановление до октаэдрического кластера $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ($n = 2.33m$ для формулы Nb_mCl_n , при $m = 3$ получаем Nb_3Cl_7 , которого не существует, при $m = 6$ получаем $\text{E} - \text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$. Кластеры ниобия с $m > 6$ и $m : 3$ еще не получены).

Очевидно, что белый творожистый осадок – AgCl , находим его количество: $v = \frac{4.08}{107.9+35.5} = 0.02845$ моль. Теперь найдем количество вещества B : $v = \frac{15}{92.9 \cdot 6 + 35.5 \cdot 14} = 0.01423$ моль. Получаем, что соотношение их количеств – 2:1. Исходя из этого, можно сделать вывод, что во внешней сфере этого кластера находится 2 хлорид-иона, которые замещаются на нитрат-анионы, значит $\text{H} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{NO}_3)_2$.

При окислении $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ подкисленным раствором хлоридом железа (III) образуется вещество $\text{F} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_3$ без изменения состава кластера. При более сильном окислении хлором вещество F превращается в $\text{G} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_4$. При действии хлорида индия на полученный кластер вещество G восстанавливается до $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$.

Известно, что при взаимодействии оксида ниобия (V) с гидросульфатом калия образуется оксосоль. Найдем молярную массу оксосоли без ниобия: $M(\text{F}) = \frac{(1-0.4364) \cdot 92.9n}{0.4364} = 120n$. При $n = 1$ масса остатка соответствует молярным массам одной сульфатной группы и 1.5 атомам кислорода ($96 + 1.5 \cdot 16 = 120$). Чтобы получились целочисленные индексы в формуле оксосоли умножаем все индексы на два и получаем, что $\text{J} - \text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

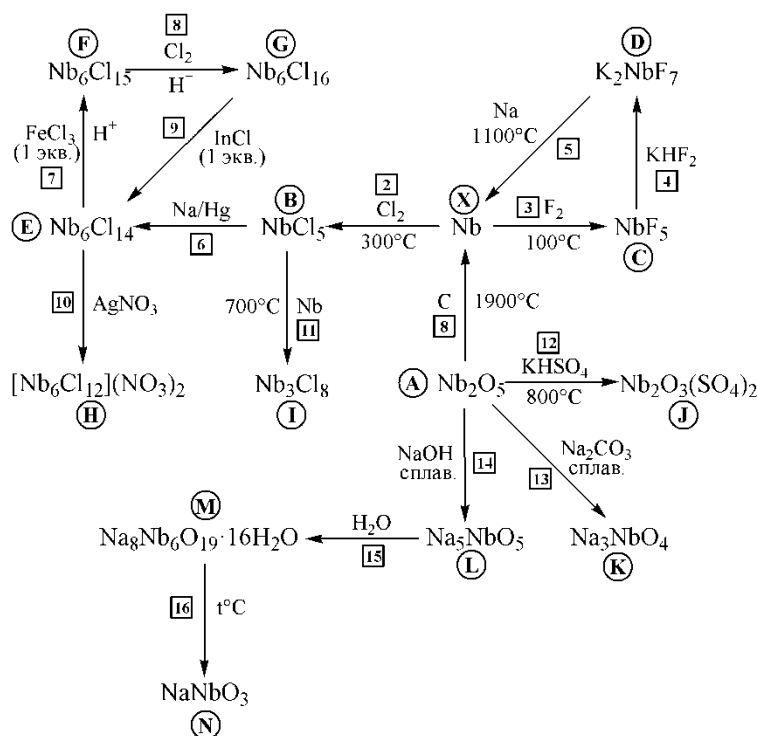
Далее при сплавлении оксида ниобия (V) с карбонатом натрия получаем ортониобат $\text{K} - \text{Na}_3\text{NbO}_4$ ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{92.9+23 \cdot 3+4 \cdot 16} = 0.4112$). При сплавлении Nb_2O_5 со щелочью образуется сверхортиониобат $\text{L} - \text{Na}_5\text{NbO}_5$ ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{92.9+23 \cdot 5+5 \cdot 16} = 0.3227$).

Все ниобаты гидролизуются водой. При гидролизе сверххортониобата образуется кристаллогидрат так называемой «соли 4:3» **М** – **Na₈Nb₆O₁₉·16H₂O** ($n(\text{Nb}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{41.80}{92.9} : \frac{2.4}{1} : \frac{42.00}{16} = 0.45 : 2.4 : 2.625 = 6 : 32 : 35$; 32 атома водорода и 16 атомов кислорода принадлежат кристаллизационной воде, значит формула вещества **М** – **Na₈Nb₆O₁₉·16H₂O**).

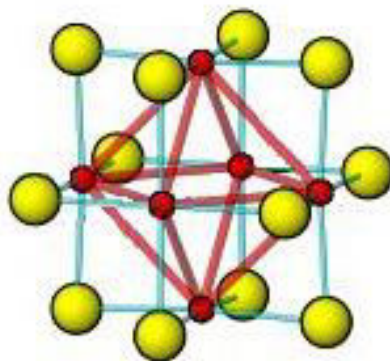
При прокаливании вещества **М** образуется ниобат **Н** – **NaNbO₃** ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{23+92.9+3 \cdot 16} = 0.5668$).

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \xrightarrow{1900^\circ\text{C}} 2\text{Nb} + 5\text{CO}\uparrow$
- 2) $2\text{Nb} + 5\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{NbCl}_5$
- 3) $2\text{Nb} + 5\text{F}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 2\text{NbF}_5$
- 4) $\text{NbF}_5 + 2\text{KHF}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{NbF}_7 + 2\text{HF}$
- 5) $\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{Na} \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{Nb} + 2\text{KF} + 5\text{NaF}$
- 6) $6\text{NbCl}_5 + 16\text{Na} \xrightarrow{\text{Hg}} \text{Nb}_6\text{Cl}_{14} + 16\text{NaCl}$
- 7) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} + \text{FeCl}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Nb}_6\text{Cl}_{15} + \text{FeCl}_2$
- 8) $2\text{Nb}_6\text{Cl}_{15} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} 2\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}$
- 9) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{16} + \text{InCl} \rightarrow \text{Nb}_6\text{Cl}_{14} + \text{InCl}_3$
- 10) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl}\downarrow$
- 11) $8\text{NbCl}_5 + 7\text{Nb} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 5\text{Nb}_3\text{Cl}_8$
- 12) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{KHSO}_4 \xrightarrow{t=800^\circ\text{C}} \text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 13) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{Na}_3\text{NbO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow$
- 14) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{Na}_5\text{NbO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 15) $6\text{Na}_5\text{NbO}_5 + 27\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}\downarrow + 22\text{NaOH}$
- 16) $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 6\text{NaNbO}_3 + 2\text{NaOH} + 15\text{H}_2\text{O}$



4) Строение катиона **Е**:



5) Основные области применения **X**: ракетостроение, авиационная и космическая техника, радиотехника, электроника, химическое аппаратостроение, атомная энергетика.

Система оценивания:

1. Верное определение элементов **X**, **Y** и вещества **A** 1 балл x 3 = 3 балла
2. Уравнение реакции восстановления **A** 0,5 балла
3. За каждую из реакций 2-16 по 0,5 баллов, за каждое верно определенное вещество **B – N** по 0,5 баллов 14 баллов
4. Строение катиона **E** 2 балла
5. Указание основных областей применения элемента **X** 1,5 балла

Итого: 21 балл

Задание 2.

ЙОД В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Уравнения происходящих реакций:

- 1) $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{KIO}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{KI} + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$
- 3) $5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

Суммарным итогом титрования является окисление глюкозы йодом в соотношении 1:1 и восстановление избытка йода тиосульфатом натрия. Поэтому можно записать следующее равенство, исходя из стехиометрии реакций:

$$n(\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{2} + n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

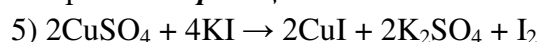
$$c(\text{I}_2)V(\text{I}_2) = \frac{1}{2}c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{c(\text{I}_2)V(\text{I}_2) - \frac{1}{2}c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{0.1 \cdot 20 - 0.5 \cdot 0.1014 \cdot 8.60}{50.0} = 0.0313 \text{ M}$$

Осталось перевести концентрацию глюкозы в единицы г/л.

$$c = 0.0313 \text{ M} = 0.0313 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 126.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 3.97 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

2. Уравнение *реакции 5*:



Таким образом, в этом титровании из 2 моль ионов меди получается 1 моль йода, который реагирует с 2 моль тиосульфата натрия. Значит, количество ионов меди равно количеству тиосульфата натрия.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 13.32 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05064 = 6.745 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

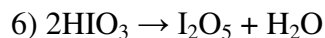
По массе и количеству купороса найдем его молярную массу.

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.1516}{6.745 \cdot 10^{-4}} = 224.76 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 159.62 + 18.01x$$

Получаем $x = 3.62$.

3. При окислении йода концентрированной азотной кислотой получается йодноватая кислота, значит, **В** – **НЮ₃**. При дегидратации получается оксид йода(V), **А** – **Ю₂О₅**.

Уравнения **реакций 6 – 8**:



4. Масса $\text{Ю}_2\text{О}_5$ уменьшилась на $\Delta m = 0.131 - 0.113 = 0.018$ г. Эта убыль массы равна увеличению массы газа:

$$\Delta m = m(\text{СО}_2) - m(\text{СО}) = n(\text{СО}) \cdot [M(\text{СО}_2) - M(\text{СО})] = n(\text{СО}) \cdot M(\text{О})$$

$$n(\text{СО}) = \frac{\Delta m}{M(\text{О})} = \frac{0.018}{16} = 0.00125 \text{ моль}$$

Из общего количества газов найдем мольную долю СО.

$$n_{\text{общ}} = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{755}{760} \cdot 101325 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 300} = 0.0303 \text{ моль}$$

$$\varphi(\text{СО}) = \frac{n(\text{СО})}{n_{\text{общ}}} = \frac{0.00125}{0.0303} = 0.0413 = \mathbf{4.13 \%}$$

Система оценивания:

- | | |
|---|----------------------|
| 1. Уравнения реакций 1 – 4 | 1 балл x 4 = 4 балла |
| Верное определение концентрации глюкозы в г/л | 2 балла |
| 2. Уравнение реакции 5 | 1 балл |
| Верное определение количества меди | 2 балла |
| Верное значение x | 1 балл |
| 3. Верное определение веществ А , В | 1 балл x 2 = 2 балла |
| Уравнения реакций 6 – 8 | 1 балл x 3 = 3 балла |
| 4. Верное количество СО | 2 балла |
| Верное определение мольной доли СО | 2 балла |

Итого: 19 баллов

Задание 3.

СПЛАВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

1. Элементарная ячейка содержит 18 атомов никеля на гранях и 6 атомов никеля, которые находятся полностью внутри ячейки. Количество атомов никеля в ячейке равно:

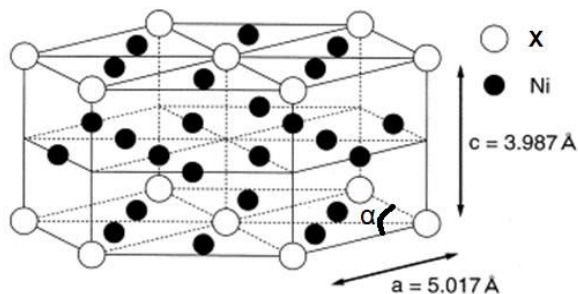
$$n_{\text{Ni}} = 18 \cdot \frac{1}{2} + 6 \cdot 1 = 15$$

Подсчитаем атомы **Х**. 12 атомов **Х** расположены в вершинах (то есть внутри ячейки лежит 1/6 каждого из них), а 2 – на гранях. Значит, количество атомов **Х** равно:

$$n_{\text{X}} = 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

Плотность сплава можно найти по массам реагентов и объему полученного **А**.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.051 + 2.220}{0.396} = 8.260 \text{ г/см}^3$$



2. Объем элементарной ячейки равен произведению площади основания на высоту c . Основание – правильный шестиугольник со стороной a . Шестиугольник разобьем на шесть равных правильных треугольников со стороной a . Тогда объем элементарной ячейки равен:

$$V = Sc = 6S_{tr}c = 6 \frac{a^2\sqrt{3}}{4}c = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c$$

Масса элементарной ячейки складывается из массы 15 атомов никеля и 3 атомов X .

$$m = \frac{M(\text{Ni})}{N_A} \cdot 15 + \frac{M(X)}{N_A} \cdot 3 = \frac{15M(\text{Ni}) + 3M(X)}{N_A}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{[15M(\text{Ni}) + 3M(X)] \cdot 2}{3\sqrt{3}a^2cN_A}$$

$$\Rightarrow M(X) = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{3\sqrt{3}a^2\rho cN_A}{2} - 15M(\text{Ni}) \right] = 139.0 \text{ г/моль}$$

Тогда металл X – лантан, La. Простейшая формула сплава, исходя из состава элементарной ячейки (3 атома La, 15 атомов Ni) – LaNi_5 .

3. Из рисунка параметры ячейки равны $c = 4.300 \text{ \AA}$, $a = 5.409 \text{ \AA}$. Соотношение лантан : никель не изменилось, поэтому запишем формулу гидрида B в виде LaNi_5H_x . Тогда в одной гексагональной ячейке, содержащей 3 атома La, будет содержаться $3x$ атомов водорода. Воспользуемся результатами вывода из п.2.

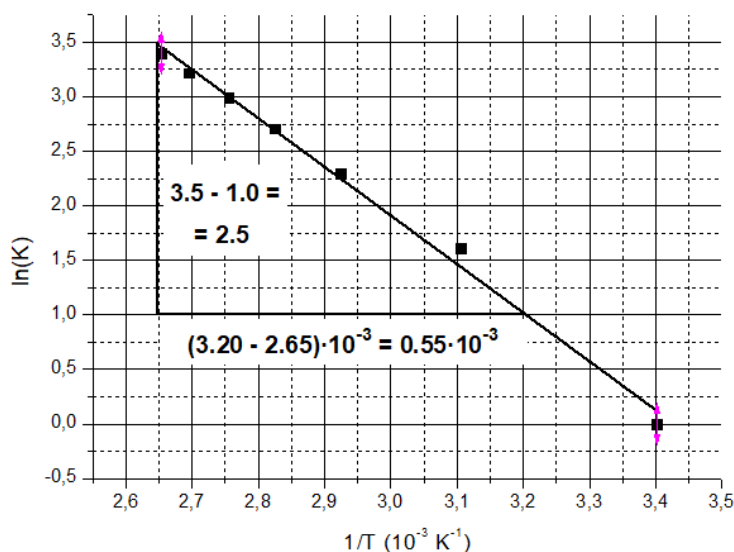
$$\rho_B = \frac{[15M(\text{Ni}) + 3M(\text{La}) + 3x \cdot M(\text{H})] \cdot 2}{3\sqrt{3}a^2cN_A}$$

$$\Rightarrow x = \left[\frac{3\sqrt{3}a^2\rho_B cN_A}{2} - 15M(\text{Ni}) - 3M(\text{La}) \right] \cdot \frac{1}{3M(\text{H})} = 7.0$$

Состав гидрида B – LaNi_5H_7 .

4. Таблица данных для графика логарифма константы равновесия от обратной температуры:

$K_p = p(\text{H}_2)$	1.0	5.0	10	15	20	25	30
$\ln(K_p)$	0	1.609	2.303	2.708	2.996	3.219	3.401
$T, \text{ K}$	294	322	342	354	363	371	377
$1/T, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.401	3.106	2.924	2.825	2.755	2.695	2.653



По графику (см. рис.) можно довольно точно определить тангенс угла наклона прямой:

$$-\frac{2.5}{0.55 \cdot 10^{-3}} = -4540 \text{ K}$$

Статистическая обработка данных дает точное значение – **4460 K**. Как видим, приближенная оценка по графику оказалась довольно точной.

Из термодинамической связи между энтальпией, энтропией процесса, температурой и константой равновесия следует выразим угловой коэффициент наклона полученной прямой.

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln(K_p) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Значит, $\frac{\Delta H^\circ}{R} = 4460$, $\Delta H^\circ = 4460 \cdot 8.314 = 37 \text{ кДж/моль}$. Допускается погрешность $\pm 4 \text{ кДж/моль}$ (область допустимых значений: $[33 \text{ кДж/моль}; 41 \text{ кДж/моль}]$).

Система оценивания:

1. Верное определение плотности **A** 1 балл
Верное определение количества атомов **X** и **Ni**..... 1 балл x 2 = 2 балла
2. Расчет $M(\mathbf{X})$ 2 балла
Верное определение элемента **X** 1 балл
Верное определение формулы **A**..... 1 балл
3. Расчет количества атомов **H** 3 балла
Верное определение формулы **B** 1 балл
4. Построение графика 3 балла
Верное определение углового коэффициента..... 3 балла
Верное определение значения ΔH 2 балла

Итого: 19 баллов**Задание 4.****ПЛАТИНОИД**

1. Единственный платиноид, который может раствориться в азотной кислоте – палладий. Тогда $\mathbf{Y} = \text{Pd}$, $\mathbf{A} = \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, состав **A** можно подтвердить расчётом: массовая доля палладия в нитрате палладия составляет $106,42/230,43 = 46,18\%$, что совпадает с условием.

Тогда, т.к. **A** реагирует с нитритом калия, то, скорее всего, образуется комплекс. Тогда рассчитаем

$$n(\text{Pd}) : n(\text{N}) = \frac{w(\text{Pd})}{M(\text{Pd})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{28,87}{106,42} : \frac{15,2}{14,007} = 0,2713 : 1,085 = 1 : 4.$$

Значит, в состав комплекса входит 4 нитрит-иона, тогда в нём есть анион $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, значит, $\mathbf{B} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. В веществе **C**

$$n(\text{Pd}) : n(\text{N}) = \frac{w(\text{Pd})}{M(\text{Pd})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{24,6}{106,42} : \frac{12,95}{14,007} = 0,2311 : 0,9245 = 1 : 4.$$

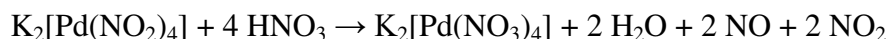
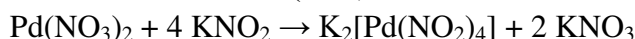
Тогда, скорее всего, какое-то количество нитролигандов заменилось на нитратолиганды, значит, $\mathbf{C} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_a(\text{NO}_3)_{4-a}]$.

$$M(\mathbf{C}) = \frac{M(\text{Pd})}{w(\text{Pd})} = \frac{106,42}{0,246} = 432,6 \text{ г/моль}$$

$$432,6 = 39,098 \cdot 2 + 106,42 + 46,005a + 62,004 \cdot (4 - a) \\ -0,032 = -15,999a$$

$a = 0$, значит $\mathbf{C} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$.

Реакций получения **A** – **C**:



2. Если раствор не подкислить, произойдёт гидролиз по катиону и выпадет осадок основного нитрата палладия:



Верным считается любой состав основного нитрата палладия, удовлетворяющий степени окисления палладия (+2).

3. Сумма массовых долей не равна 100%, судя по реагентам и условиям реакций, оставшаяся масса приходится на кислород, тогда

$$n(\text{Pd}) : n(\text{K}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{23,1}{106,42} : \frac{16,98}{39,098} : \frac{18,24}{14,007} : \frac{41,68}{15,999} = 0,217 : 0,434 : 1,302 : 2,605 = 1 : 2 : 6 : 12.$$

Тогда брутто-формула **X**: $\text{K}_2\text{PdN}_6\text{O}_{12}$.

4. Суммарная степень окисления, приходящаяся на все атомы азота, равна $12 \cdot 2 - 2 - 2 \cdot 1 = 20$, и в условиях данной реакции у каждого атома азота степень окисления не меньше +3, и, т.к. лигандов, содержащих азот в с.о. +4. тут точно нет, то есть один атом азота с с.о. +5 в виде лиганда NO_3^- . Тогда все остальные атомы азота имеют с.о. +3, и на 5 атомов азота приходится 9 атомов кислорода, значит, есть 4 лиганда NO_2^- и один лиганд NO^+ . Тогда состав $\text{X} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)]$. Т.к. X_1 кристаллизуют из водного раствора азотной кислоты, то $\text{X}_1 = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Значит,

$$\begin{aligned} M(\text{X}_1) &= \frac{M(\text{Pd})}{w(\text{Pd})} = 106,42 : 0,2143 = 496,594 \text{ г/моль.} \\ 496,594 &= 460,646 + 18,015n \\ n &= 2 \end{aligned}$$

Значит, $\text{X}_1 = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Т.к. в X у палладия КЧ 6, то это октаэдр, и есть 2 варианта расположения нитрозил и нитратолигандов относительно друг друга: в *цис*- и *транс*- положениях. При каждом положении возможен всего один вариант расположения нитролигандов, значит, всего есть **2 изомера соли X**.

Система оценивания:

1. Верное определение **Y, A, B, C** 2 балла x 4 = 8 баллов
2. Указание гидролиза ионов Pd^{2+} 2 балла
3. Верное определение брутто-формулы **X** 2 балла
4. Верное определение **X, X₁** 2 балла x 2 = 4 балла
- Верное определение количества изомеров 2 балла

Итого: 18 баллов

Задание 5.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

1. Рассмотрим закон Бугера – Ламбрета – Бера.

$$A = \varepsilon lc = \lg \frac{I_0}{I}, \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{lc}$$

Поскольку оптическая плотность равна логарифму отношения двух интенсивностей, то оптическая плотность не имеет единицы измерения. Тогда коэффициент молярной экстинкции имеет единицу измерения, обратную произведению единицы длины на единицу концентрации. Как следует из условия задачи, единица измерения коэффициента поглощения - $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$ (или $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

2. Если раствор 74 % излучения, то $I = 0.26I_0$. Оптическая плотность раствора равна

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{0.26I_0} = 0.585$$

При расчете коэффициента поглощения учтем длину кюветы $l = 1 \text{ мм} = 0.1 \text{ см}$.

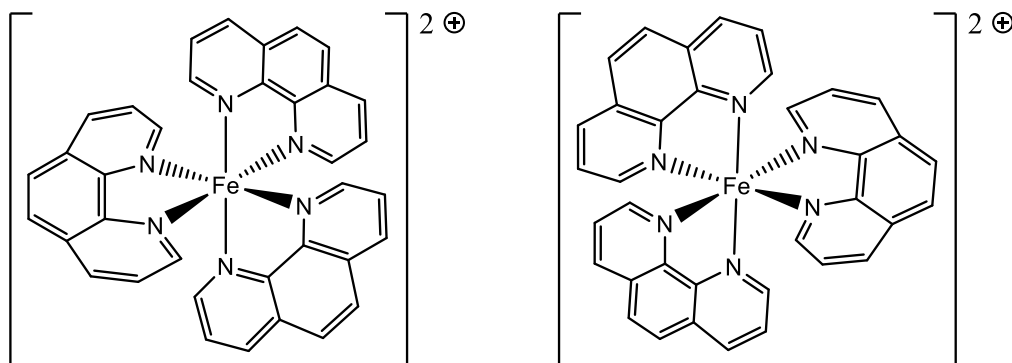
$$\varepsilon = \frac{A}{lc} = \frac{0.585}{0.1 \cdot 0.013} = 450 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$$

3. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ или



4. Ферроин – комплекс, существующий в виде двух оптических изомеров, являющихся зеркальными отображениями друг друга, как и все комплексы, содержащие три бидентатных лиганда.

Структурные формулы изомеров.



5. Закон Бугера – Ламберта – Бера для двух измерений:

$$A_1 = \varepsilon l c_1, \quad A_2 = \varepsilon l c_2 \Rightarrow \frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Концентрация раствора во втором измерении определяется смешением стандартного раствора с концентрацией $c_{\text{ст}}$ и первого раствора с концентрацией c_1 .

$$c_2 = \frac{c_1 V_1 + c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_1 + V_{\text{ст}}} = \frac{A_2 c_1}{A_1}$$

Выразим из этого соотношения неизвестную концентрацию c_1 .

$$c_1 V_1 A_1 + c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} A_1 = A_2 c_1 V_1 + A_2 c_1 V_{\text{ст}}$$

$$c_1 = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} A_1}{A_2 V_1 + A_2 V_{\text{ст}} - V_1 A_1} = \frac{4.5 \cdot 10^{-5} \cdot 20 \cdot 0.647}{0.898 \cdot 100 + 0.898 \cdot 20 - 100 \cdot 0.647} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Это концентрация ферроина в 100 мл раствора. Концентрация ионов железа в анализируемом растворе (50 мл) в два раза больше, то есть концентрация железа в **исследуемом растворе** равна $2.70 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Коэффициент поглощения ферроина рассчитаем по данным для первого раствора.

$$\varepsilon = \frac{A_1}{l c_1} = \frac{0.647}{1 \cdot 1.35 \cdot 10^{-5}} = 4.79 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Система оценивания:

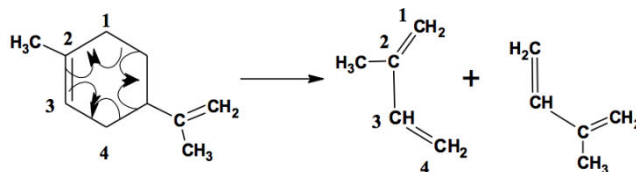
1. Верно определенная единица измерения коэффициента поглощения 2 балла
2. Верный расчет A 1 балл
Верный расчет ε 2 балла
3. Верное уравнение реакции 2 балла
4. Верные структурные формулы изомеров 2 балла x 2 = 4 балла
5. Верный расчет концентрации железа 4 балла
Верный расчет коэффициента поглощения комплекса 2 балла

Итого: 17 баллов

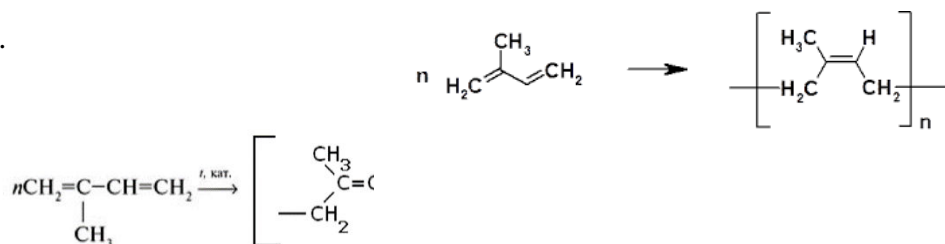
Задание 6.

СЛЕЗЫ МЛЕЧНОГО ДЕРЕВА

1. Мономер А – изопрен (2-метилбутадиен-1,3),

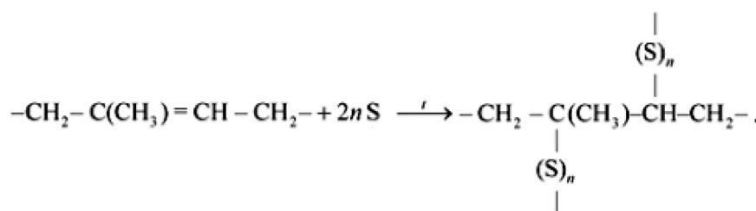


2.

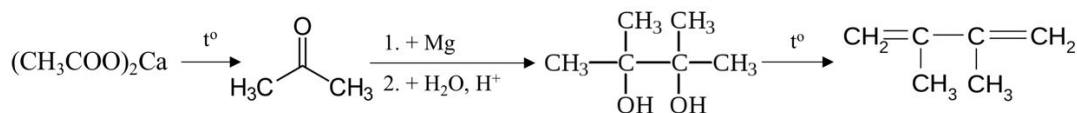


Натуральный каучук — это цис-изомер, а транс-изомер именуется гуттаперчей. Натуральный каучук является более эластичным и его макромолекулы способны сворачиваться в клубки. Молекулы гуттаперчи не закручены, они вытянуты даже без нагрузок.

3. Вулканизация каучука – это сшивание полимерных цепей каучука за счет сульфидных мостиков, что придает каучуку устойчивость, упругость и эластичность.



4. В – 2,3-диметилбутадиен-1,3.

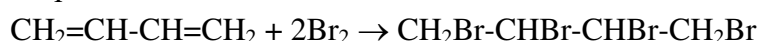


5. С – бутадиен-1,3.



Природный каучук был стереорегулярен в отличие от синтетического, однако, благодаря катализаторам Циглера-Натта удалось решить эту проблему и получить синтетический каучук регулярного строения, который по износоустойчивости и эластичности превосходил натуральный.

6. Уравнение реакции с бромом:



$$n(\text{Br}_2) = 300 \cdot 0,06 / 160 = 0,1125 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) = 0,05625 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}) = 20,5 - 54 \cdot 0,05625 = 17,4625 \text{ г}$$

$$n(\text{полимера}) = 4,2 \cdot 10^{19} / 6,02 \cdot 10^{23} = 0,00006985 \text{ моль}$$

$$M(\text{полимера}) = 17,4625 / 0,00006985 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$$

Система оценивания:

1. Структурная формула вещества **A** 2 балла
2. Реакции полимеризации из мономера **A** 1 балл x 2 = 2 балла
Верный выбор эластичного изомера с указанием причины 1 балл
3. Реакция вулканизации каучука 1 балл
Объяснение улучшения свойств каучука после вулканизации 1 балл
4. Структурные формулы веществ **X**, **Y**, **B** 1 балл x 3 = 3 балла
5. Реакция Лебедева 1 балл
Указание на отсутствие стереорегулярности синтетического каучука 1 балл
Решение проблемы стереорегулярности 1 балл
6. Определение молекулярной массы 2 балла
Уравнение химической реакции **C** с Br_2 1 балл

Итого: 16 баллов

СТАРШАЯ ЛИГА. РЕШЕНИЕ

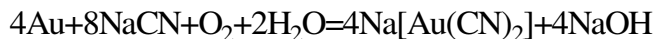
Задание 1.

ХИМИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

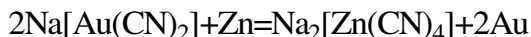
1. Исходя из цепочки реакций вопроса 2, очевидно, что металл – натрий. Тогда молярная масса $M(A) = M(Na)/\omega(Na) = 23n/0,4694 = 49n$ (г/моль), где n – количество Na. При $n=1$ $M(A)=49$. Из цепочки также можно увидеть, что **A**, также содержит углерод и азот. Известно, что цианиды образуют устойчивые комплексы с переходными металлами. Значит, **A** – **NaCN** (цианид натрия).

Линейные комплексы характерны для металлов в степени окисления +1 и координационным числом 2:

Реакция 1:



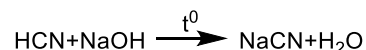
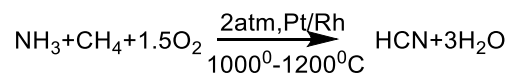
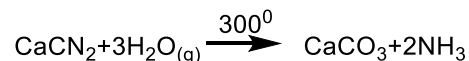
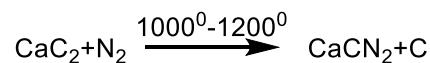
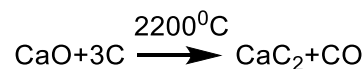
Реакция 2:



2. Легко догадаться, что **G** – **NH₃**. Рассмотрим **S0**. Представим оксид в виде $MeO_{n/2}$. Тогда молярная масса металла $M(Me) = 8n \frac{71,43}{28,57}$. Сделав перебор, можно установить, что **S0** – **CaO** ($n=2$).

Тогда **S1** – **CaC₂** (карбид кальция). **S2** содержит Ca. Тогда молярная масса $M(S2) = 40n/0,5 = 80n$. У нас двухзарядный анион, т.е. $n=1$. После небольшого перебора получаем **S2** – **CaCN₂** (цианамид кальция). Т.к. **A** – **NaCN**, то **B** – **HCN** (синильная кислота). Получение аммиака из карбида кальция называется цианамидным способом получения аммиака.

Уравнения реакций:



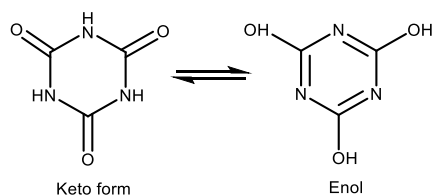
3) Строение $[CN_2]^{2-}$:



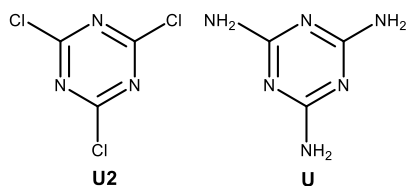
4, 5) В результате реакции **D** с NaOH образуется NaCN, причем **D** – бинарное. Значит, **D** – **(CN)₂** (дициан). **(CN)₂** называется псевдогалогеном благодаря схожести его химических свойств с галогенами. Он, например, диспропорционирует в щелочном растворе на цианид и цианат. **E** – **NaCNO** (цианат натрия). Тогда **E1** – **HNCO** (циановая кислота), **E2** – **NH₄CNO** (цианат аммония), **E3** – **(NH₂)₂CO** (мочевина).

Формулу циановой кислоты следует записывать как HNCO, т.к. в водном растворе кислота почти полностью находится в виде изо-формы $H-N \equiv C=O$. Нормальная форма – $HO-C \equiv N$.

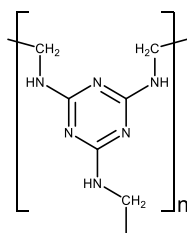
Рассмотрим **U1**. Он получен в результате димеризации, тримеризации и т.д. изо-формы $H-N \equiv C=O$. Внутренний цикл будет состоять из чередующихся атомов азота и углерода, т.к. атом азота выступает в роли нуклеофила, а атом углерода, электроны которого оттянуты слева азотом, а справа кислородом, в роли электрофила. В пользу этого говорит также возможность получения хлорангидрида по OH – группам. В таком случае атомы углерода будут иметь sp^2 -гибридизацию. Для этой гибридизации шестичленный цикл более желателен. Значит **U1** – **циануровая кислота**. В равновесии находятся кетонная и енольная формы:



Значит, **U2** – хлорангидрид циануровой кислоты, **U** – меламина (амид):

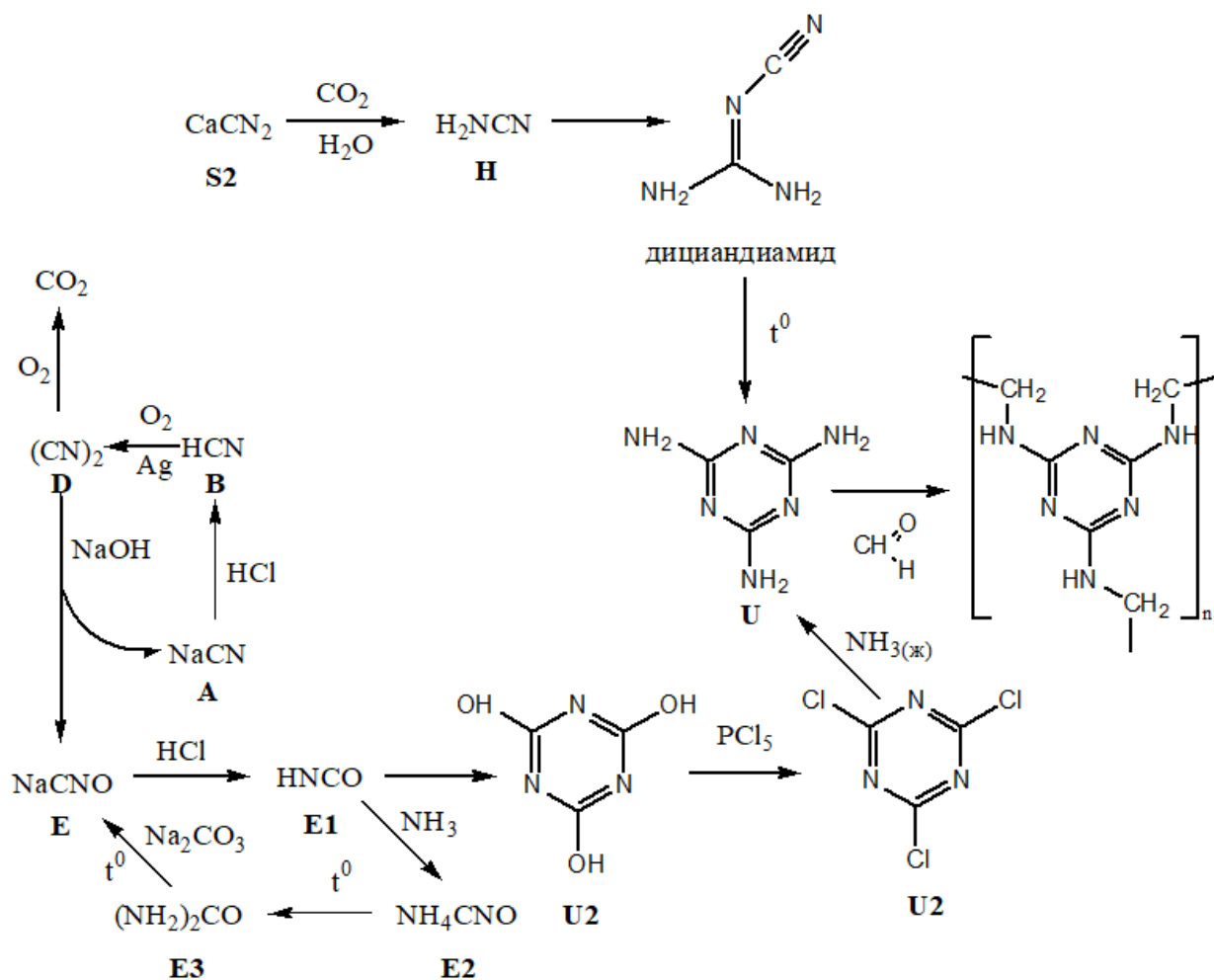


Меламин образует с формальдегидом меламина-формальдегидные смолы, из которого производят пенопласты, клеи, лаки и т.д.

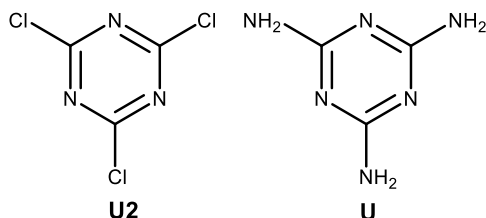


Последнее неизвестное вещество **Н** – $\text{H}_2\text{N-CN}$ (цианамид), образующееся в результате реакции цианамид кальция (CaCN_2) с угольной кислотой. Дициандиамид является димером **Н**.

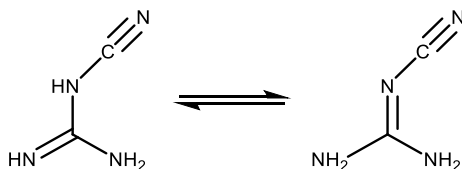
Таким образом:



Структуры таутомеров циануровой кислоты:



Структура дициандиамида:



Система оценивания:

1. Определение **A** 1 балл
Уравнения реакций 0,5 балла x 2 = 1 балл
2. Определение **S0, S1, S2, G, B** 0,5 балла x 5 = 2,5 балла
Уравнения реакций 0,5 балла x 5 = 2,5 балла
3. Два изомера цианамид – аниона 0,5 балла x 2 = 1 балл
4. Структурные формулы **D, H, E, E1, E2, E3, U, U1, U2** и продукта реакции **U** с формальдегидом 1 балл x 10 = 10 баллов
5. Структурная формула дицианамид (любая из двух) 0,5 балл
Структурная формула таутомера **U1** 0,5 балл

Итого: 19 баллов

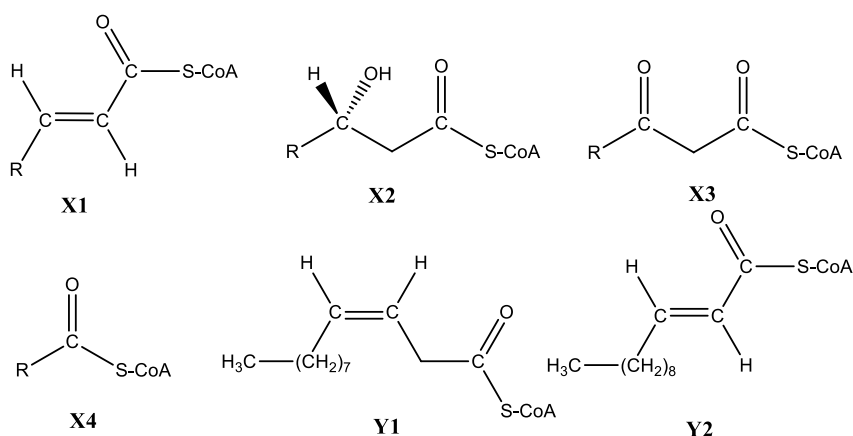
Задание 2.

См. решение задания 3 младшей лиги (19 баллов)

Задание 3.

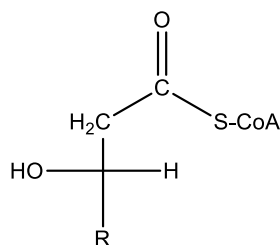
О ЯКУТСКОЙ ЛОШАДИ

1.

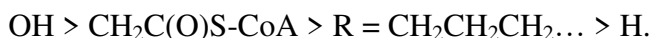


Олеиновая кислота будет претерпевать β -окисление до тех пор, пока двойная связь не окажется у атома углерода №3. Из превращения **Y1** в **Y2** можно установить, что соединение **X1** должно иметь *транс*-конфигурацию для продолжения процесса β -окисления. Двойная связь в соединении **Y2** должна быть расположена у атома углерода №2, поскольку в начале цикла β -окисления у соединения **X1** должна быть структура без двойной связи у атома углерода №3. **Y2** вступает в цикл β -окисления со стадии гидратации.

2.

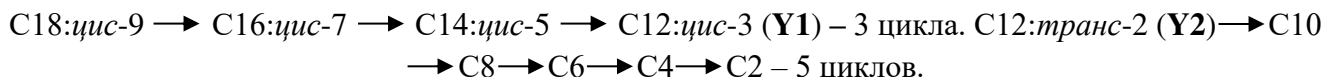


Порядок старшинства заместителей в соединении **X2** следующий:

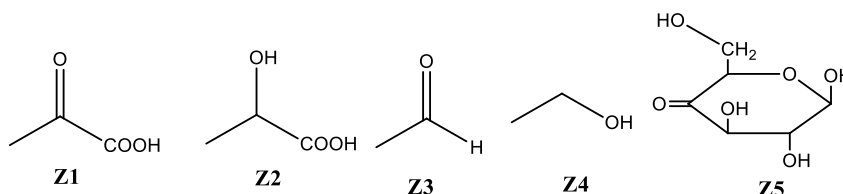


По *RS*-номенклатуре, соединение **X2** является *S*-энантиомером.

3. После каждого цикла β -окисления число атомов углерода в молекуле кислоты уменьшается на 2. Таким образом, для олеиновой кислоты, с учетом изменения номера положения двойной связи, можно записать следующую последовательность:



4. За один цикл β -окисления накапливается 1 молекула E-FADH₂ и 1 молекула NADH. Олеиновая кислота претерпевает 8 циклов, однако из-за реакции изомеризации одна стадия с образованием алкена пропускается. Таким образом, в ходе β -окисления олеиновой кислоты образуется 7 молекул E-FADH₂ и 8 молекул NADH. Всего из олеиновой кислоты можно получить 9 молекул ацетил-CoA, что соответствует 9 молекулам E-FADH₂ и 27 молекулам NADH. Всего: 16 молекул E-FADH₂ и 35 молекул NADH. Этому соответствует следующее количество молекул АТР: $16 \cdot 1,5 + 35 \cdot 2,5 = 111,5$ молекул. Необходимо учесть самую первую стадию инициации, на которой тратится 1 молекула АТР. Тогда энергетический выход при полном окислении 1 молекулы олеиновой кислоты составляет 110,5 молекул АТР.
5. Температура плавления жира определяется соотношением содержания ненасыщенных и насыщенных жирных кислот. Чем больше содержание ненасыщенных кислот, тем меньше температура плавления.
- 6.



Система оценивания:

- Верные структурные формулы **X1, X2, X3, X4, Y1, Y2** 1 балл x 6 = 6 баллов
(Для соединения **X2** засчитывается структура без учета стереоконфигурации атома углерода №3)
- Верно изображенная проекция Фишера соединения **X2** 1 балл
Верно определенная конфигурация асимметрического центра в соединении **X2** 1 балл
- Верно определенное число циклов β -окисления до **Y1** 1 балл
Верно определенное число циклов β -окисления после **Y2** 1 балл
- Верный расчет общего энергетического выхода 4 балла
За расчет без учета стадий инициации 3 балла
- Верное объяснение низкой температуры плавления жира 1 балл
- Верные структурные формулы соединений **Z1, Z2, Z3, Z4, Z5** 1 балл x 5 = 5 баллов

Итого: 20 баллов

Задание 4.

БЕРМУДСКИЙ ТРЕУГОЛЬНИК

1. Реакция 0: $r_0 = k_0 I_0$, где I_0 – интенсивность падающего света;

Реакция 1: $r_1 = k_1 [H\bullet][O_2]$;

Реакция 2: $r_2 = k_2 [\bullet OH][H_2]$;

Реакция 3: $r_3 = k_3 [\bullet O\bullet][H_2]$;

Реакция 4: $r_4 = k_4 [H\bullet]$;

Реакция 5: $r_5 = k_5 [H\bullet][O_2][M]$;

2. Реакция рекомбинации является энергетически чрезвычайно выгодной реакцией. Поэтому при рекомбинации выделяется огромное количество энергии, которую вновь образовавшаяся молекула поглощает. В результате происходит ее разогрев до температур диссоциации молекулы, таким образом, будет протекать и обратная реакция диссоциации. Столкновение же образовавшейся молекулы со сторонней молекулой M , и передача ей избыточной энергии будет способствовать образованию стабильной молекулы (**принимается любое объяснение с указанием главных особенностей**).

3. Выпишем скорости изменения концентраций для $\bullet O\bullet$ и $\bullet OH$, и применим для них условие квазистационарности:

$$\frac{d[\bullet O\bullet]}{dt} = r_1 - r_3 = 0; \rightarrow r_1 = r_3;$$

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2 = 0; \rightarrow 2r_1 = r_2;$$

Выразим скорость изменения концентрации $H\bullet$ и подставим найденные выражения:

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

Необходимо подставить в данное выражение кинетические уравнения, чтобы получить зависимость скорости изменения концентрации $H\bullet$ от $[H\bullet]$, $[O_2]$ и $[M]$. В итоге получим:

$$\begin{aligned} \frac{d[H\bullet]}{dt} &= k_0 I_0 + 2k_1 [H\bullet][O_2] - k_4 [H\bullet] - k_5 [H\bullet][O_2][M] = \\ &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2][M]) \end{aligned}$$

4. Выразим концентрацию кислорода $[O_2]$ через его парциальное давление, которое будет равно: $p(O_2) = x(O_2) \cdot p$, где $x(O_2)$ – мольная доля кислорода. Так как газы в системе принято считать идеальными, концентрация кислорода будет выражаться так:

$$[O_2] = \frac{1}{RT} x(O_2) p = \gamma(O_2) p.$$

Концентрацию $[M]$ можно выразить через общее давление, поскольку это есть концентрация

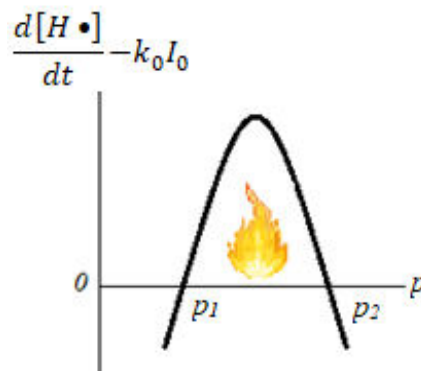
всех газов $[M] = \frac{1}{RT} \cdot p$.

Тогда зависимость $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ от давления выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[H\bullet]}{dt} &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1 \gamma(O_2) p - k_4 - k_5 \gamma(O_2) \frac{1}{RT} p^2) = \\ &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1 \gamma(O_2) p - k_4 - k_5^* \gamma(O_2) p^2), \text{ где } k_5^* = \frac{1}{RT} k_5 \end{aligned}$$

Далее необходимо проанализировать знак производной $\frac{d[H\bullet]}{dt}$. При $(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) > 0$ (преобладает первое слагаемое в скобке) со временем будет происходить рост концентрации $[H\bullet]$, что приведет к взрыву в системе. А при условии $(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) < 0$ (преобладает сумма второй и третьей слагаемых) реакция будет протекать спокойно, поскольку в таких условиях скорости реакций «гибели» радикала преобладают над скоростями реакций, где $H\bullet$ образуется. Решая соответствующее квадратное уравнение, находим критические величины давления:

$$\begin{aligned}(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) &= 0 \\(k_5^*\gamma(O_2)p^2 - 2k_1\gamma(O_2)p + k_4) &= 0 \\D &= 4(k_1\gamma(O_2))^2 - 4k_4k_5^*\gamma(O_2) \\p_{1,2} &= \frac{2k_1\gamma(O_2) \pm \sqrt{4(k_1\gamma(O_2))^2 - 4k_4k_5^*\gamma(O_2)}}{2k_5^*\gamma(O_2)} = \\&= \frac{k_1}{k_5^*} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{k_5^{*2}} - \frac{k_4}{k_5^*\gamma(O_2)}}\end{aligned}$$



Таким образом, величины общего давления в системе, при которых будет происходить взрыв, заключены между p_1 и p_2 ($p_1 < p < p_2$). При условии $p = p_1$ или $p = p_2$ будет происходить линейный контролируемый рост концентрации радикалов $H\bullet$ ($[H\bullet] = k_0I_0t$), диапазон давлений $p < p_1$ и $p > p_2$ отвечает условиям протекания реакции, при которых скорость реакций «гибели» радикалов $H\bullet$ больше скорости реакций их образования. Данные условия ($p \leq p_1$ и $p \geq p_2$) соответствуют спокойному характеру протекания реакции.

Важно: другая форма записи коэффициентов (например, $\gamma(O_2)$ или k_5^* и др.) в решении квадратного уравнения не влияет на итоговую оценку, поскольку их можно учесть в соответствующих константах скорости k_i .

5. В пункте 4 выведены две граничных величины давления для данной температуры. Поскольку константы скорости, входящие в решение квадратного уравнения, зависят от температуры, то каждому значению температуры будут соответствовать другие величины p_1 и p_2 . Соответственно, на диаграмме зависимости p от T это может выглядеть как треугольник.
6. Константа скорости k_4 отражает все свойства сосуда – форму, материал и прочее.

Система оценивания:

1. Верно записанные кинетические уравнения для реакций 0-5 0,5 балла x 6 = 3 балла
2. Верное объяснение о форме записи реакции рекомбинации 1 балл
3. Верная запись выражений $\frac{d[\bullet O\bullet]}{dt}$, $\frac{d[\bullet OH]}{dt}$, $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ 1 балл x 3 = 3 балла
Верная запись выражения зависимости $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ от $[H\bullet]$, $[O_2]$ и $[M]$ 1 балл
4. Верная запись выражения зависимости $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ от p 2 балла
Верное решение квадратного уравнения 2 балла
Верное указание условий (в зависимости от общего давления в системе) для взрывного и спокойного характеров протекания реакции 1 балл x 2 = 2 балла
5. Верное объяснение геометрической формы полуострова воспламенения 2 балла
6. Верное указание величины k_4 1 балл

Итого: 17 баллов

Задание 5.

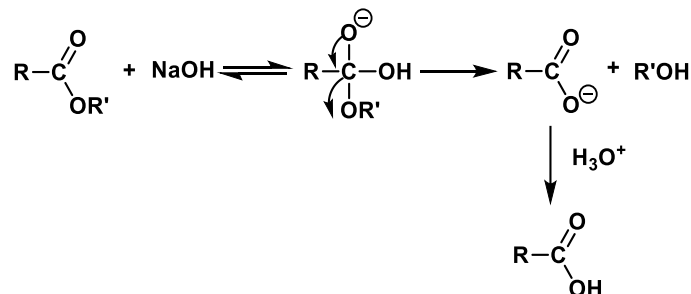
ВИТАМИН ПРОМЫШЛЕННОСТИ

См. решение задания 1 младшей лиги (21 балл)

Задание 6.

ПОГОВОРИМ О ГИДРОЛИЗЕ

1.



- Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде является необратимым. В основной среде константа скорости гидролиза во много раз больше, чем в кислой среде. Равновесие сдвигается в сторону омыления, так как происходит ионизация карбоновой кислоты. Но реакцию омыления нельзя считать строго каталитической, так как гидроксильный ион ведет себя как нуклеофил, а не как основание.
- По размерности константы можно предположить, что порядок реакции второй. Запишем скорость реакции, где c_1 – концентрация этилацетата, а c_2 – концентрация гидроксида натрия. Согласно закону действия масс: $w = k * c_1 * c_2$. Общий порядок реакции – 2, этилацетата – 1, гидроксида натрия – 1.
- Выразим концентрации веществ, после смешения:

$$a_0 = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ M}; b_0 = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ M}$$

По уравнению математического баланса $a_0 - a = b_0 - b$ можем записать:

$$a_0 - a = 0,8a_0 \text{ – столько ушло на реакцию, соответственно осталось } a = a_0 - 0,8a_0 = 0,2a_0.$$

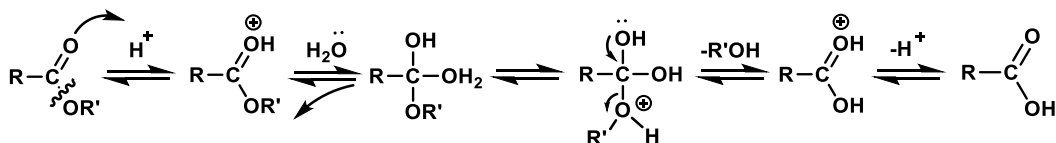
$$\text{Тогда } b = b_0 - a_0 + a = b_0 - 0,8a_0.$$

$$\text{Запишем уравнение кинетической кривой: } \ln \frac{0,2a_0}{b_0 - 0,8a_0} = \ln \frac{a_0}{b_0} + (a_0 - b_0)kt$$

Подставим соответствующие значения и получим:

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{0,2 * 0,25}{0,5 - 0,8 * 0,25} &= \ln \frac{0,25}{0,5} + (0,25 - 0,5)0,84t \\
 -1,79 &= -0,69 + (-0,21t) \\
 -1,1 &= -0,21t \\
 t &= 5,2 \text{ часа.}
 \end{aligned}$$

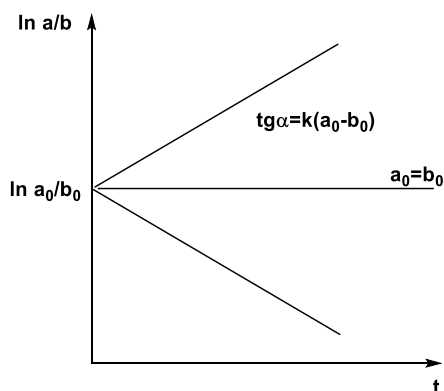
- Большинство сложных эфиров в кислой среде гидролизуются по бимолекулярному механизму с разрывом связи ацил-кислород.



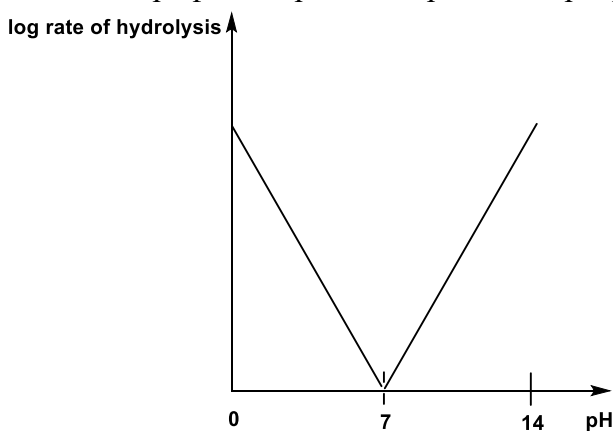
Поскольку каждая стадия механизма обратима, то и вся реакция также обратима

- Из уравнения реакции второго порядка следует, что график зависимости $\ln(a/b) - t$ имеет линейный вид, где наклон прямой зависит от знака разности $(a_0 - b_0)$. Если разность разность

известна, то из угла наклона графика можно вычислить константу скорости реакции. Если начальные концентрации А и В совпадают, то график $\ln(a/b) - t$ будет представлять горизонтальную прямую. Так как отношение концентраций в ходе реакции меняться не будет, следовательно, $\ln \frac{a}{b} = 0$.



7. Графический вид зависимости логарифма скорости гидролиза от рН раствора этилацетата.



Система оценивания:

1. Верно нарисован механизм щелочного гидролиза этилацетата.....2 балла
2. Верно объяснена необратимость щелочного гидролиза этилацетата.....1 балл
3. Верно определен порядок реакции по реагентам и общий порядок реакции.....2 балла
4. Верно определено время реакции3 балла
5. Верно нарисован механизм кислотного гидролиза2 балла
Верно объяснена его обратимость1 балл
6. Верно проанализирован и нарисован график зависимости $\ln(a/b) - t$ 2 балла
7. Верно приведен графический вид зависимости логарифма скорости гидролиза от рН раствора этилацетата1 балл

Итого: 14 баллов

JUNIOR LEAGUE

Problem 1.

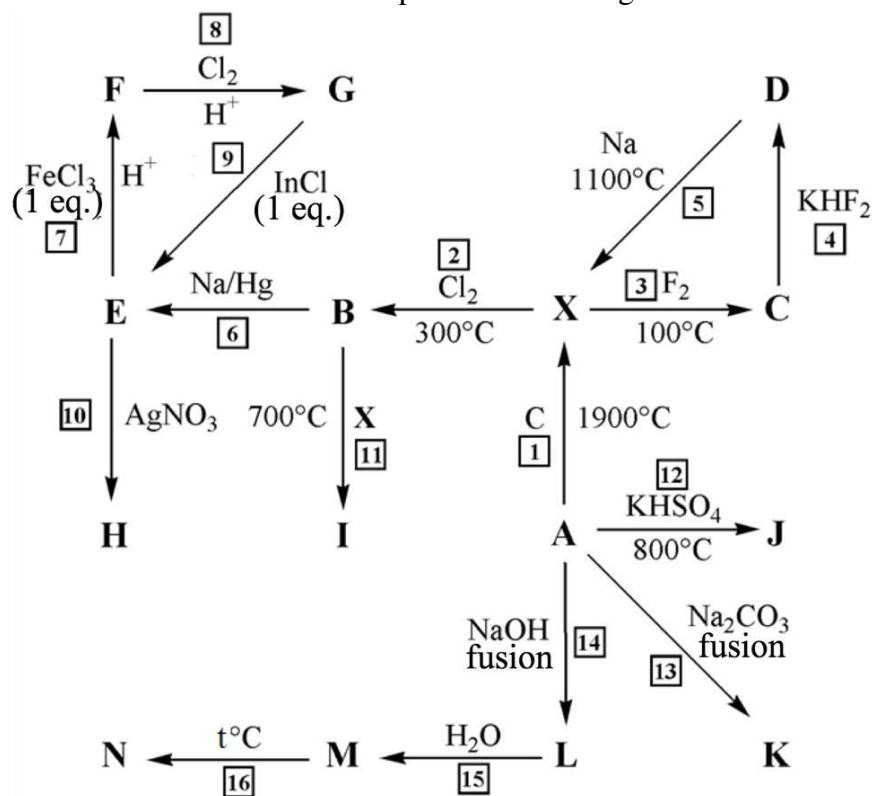
VITAMIN OF INDUSTRY



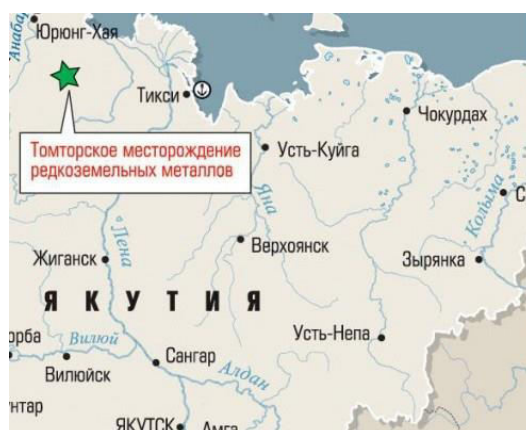
Rare metals in the last century have proved themselves all over the world as effective catalysts for scientific and technological progress. Academician A.E. Fersman called them "vitamins of industry".

Element **X** - one of the main representatives of refractory metals, having a silvery gray color. This brilliant metal was discovered in 1801 by the English scientist Charles Hatchett and was named "columbium". This element occurs in the ores together with the element **Y**. In 1844 the German chemist Heinrich Rose established that **X** is not element **Y** and renamed it in honor of the daughter of the mythical king (whose name is the element **Y** name), highlighting the similarity between the elements **X** and **Y**. In 1950, by the decision of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the element was finally named **X**.

The diagram of the transformations of compounds containing element **X** is shown below:



Metal **X** is the main useful component of the Tomtor complex rare-earth deposit located in the northwest of the Republic of Sakha (Yakutia). The content of **X** varies from 23 to 63 kg per ton of rock. The development of this unique deposit will make it possible to restore rare-earth production in Russia as soon as possible and to eliminate dependence on imports of rare elements.



Additional information:

Substance	B	C	E	I	F	J	K	L	M	N
$\omega(\text{X}), \%$	34.36	49.44	52.86	49.53	51.14	43.64	41.12	32.27	41.80	56.68

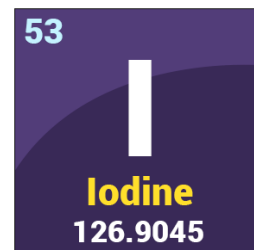
- **E** – water soluble substance. Addition of the excess of the silver nitrate solution to the solution of the 15.00 g of substance **E** gives 4.08 g of curdy white precipitate;
- coordination polyhedron of the anion in the compound **D** - pentagonal bipyramid;
- It is known that **E** and **I** are halide clusters containing in their formulas an even number of chlorine atoms;
- substance **J** is an oxosalt;
- substance **M** is an isopoly salt, mass fractions of hydrogen and oxygen in it are equal to 2.40% and 42.00%, respectively.

Questions:

1. Please, name element **X** if substance **A** contains 30.10% oxygen. What metal **Y** is bound up with **X**, which was emphasized by the chemist G. Rose?
2. For the first time, pure **X** was obtained by thermally way in the late 19th century by the French chemist Henri Moissan: he restored **A** with carbon in an electric furnace. Write down the reaction equation of the preparation of **X** by the carbothermic method (reaction 1).
3. Decipher the transformations scheme, write down the equations of all reactions. Answer should be confirmed with calculations.
4. Draw the structure of the cation **E**.
5. Specify main application areas for the element X.

Problem 2.

IODINE IN ANALYTICAL CHEMISTRY



Despite the fact that iodine is a rare element, it plays a vital role in analytical chemistry. Which is why the bulk of produced iodine is spent on reagents for chemical synthesis and chemical analysis.

Iodine plays a key role in a number of titrimetry methods, together called iodometric methods. Consider the following examples.

For analysis of glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), 20 ml of standard 0.1000 M iodine solution and 5 ml of 5% KOH solution were added to the analyzed 50 ml solution. After the solution had been decolorized (**reaction 1**), it was left for 15 minutes for complete oxidation of glucose to gluconic acid ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) (**reaction 2**). Then a small excess of sulphuric acid was added (**reaction 3**) and the colored solution was analyzed with a 0.1014 M solution of sodium thiosulfate in the presence of starch (**reaction 4**). To reach equivalent point, 8.6 ml of the titrant was used.

1. Write the **reactions 1 – 4** and calculate the concentration of glucose in grams per liter.

For standardization of weathered cupric sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), which has lost part of its crystallization water, the following experiment was conducted. 0.1516 g of analyzed sulfate was dissolved in 20 ml of water, and then a small amount of hydrochloric acid and 5 g of potassium iodide were added to the solution (**reaction 5**). When reaction had finished, the solution was analyzed with a 0.05064 M solution of thiosulfate. To reach equivalent point, 13.32 ml of thiosulfate solution was used.

2. Write **reaction 5** and calculate the mean number of water molecules per formula unit of analyzed cupric sulfate.

Besides the volumetric analysis, there is compound **A**, - which is a product of dehydration of compound **B** (*reaction 6*), - that is an especially convenient reagent for analysis of carbon monoxide in gaseous mixtures (*reaction 7*). Compound **B** is a product of oxidation of iodine with concentrated nitric acid (*reaction 8*).

For analysis of carbon monoxide in products of hard coal combustion, 0.1310 g of compound **A** was put in 0.75 L reservoir containing a gaseous mixture at 300 K and under pressure of 755 mmHg. After a while, the solid mass decreased and reached a point of 0.1130 g.

3. Write the formulas of compounds **A** and **B** and *reactions 6 – 8*.

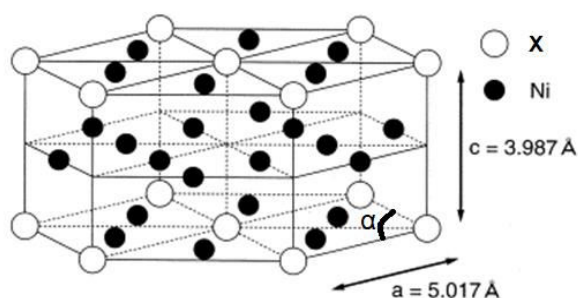
4. Calculate the mole fraction of carbon monoxide in the analyzed mixture.

Problem 3.

HYDROGEN STORING ALLOY



The development of energetics revealed the need of making systems which reversibly bind hydrogen and release hydrogen when warmed or chemically reacted with following reduction of initial composition.



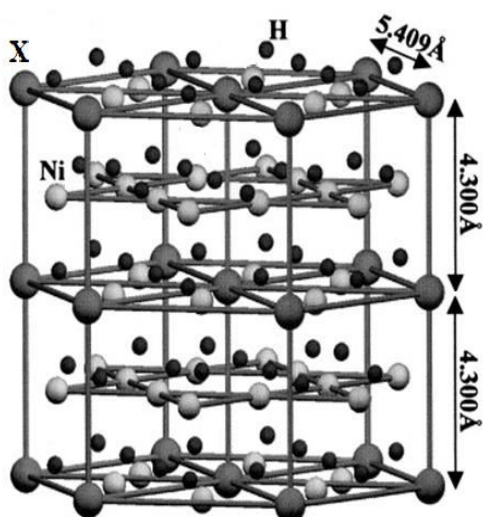
One of these systems is stoichiometric alloy **A** of metal **X** with nickel. To obtain **A** one should mix 1.051 g melted **X** and 2.220 g liquid nickel. After crystallization the volume of obtained **A** is equal to 0.396 cm³.

The structure of **A** was determined by the method of X-ray crystallography. The structure is given on the picture. The parameters of cell unit are:

$$a = 5.017 \text{ \AA}, c = 3.987 \text{ \AA}, \alpha = 120^\circ.$$

1. Determine the density of **A**, number of **X** and nickel atoms in the hexagonal unit cell of **A**.

2. Determine metal **X** and the empirical formula of alloy **A**. In calculations use values of atomic masses rounded to the nearest hundredth.



When absorbing hydrogen, the alloy forms double hydrides with different composition. Ratio of metals atoms is kept constant at hydride formation. One of these stoichiometric compounds, which is formed by the reaction between **A** and hydrogen, is hydride **B** which crystal structure is given on the picture.

3. Determine the formula of obtained **B** if its density is equal to 6.698 g/cm³.

As well as the composition of formed hydride, information about the thermodynamics of hydrogen absorption is also important. The dependence of equilibrium pressure of hydrogen above solid sample, that involves **A** and **B**, on

temperature is given on the table below.

p , bar	1.0	5.0	10	15	20	25	30
T , K	294	322	342	354	363	371	377

4. Draw the graph of the dependence of natural logarithm of equilibrium constant ($K_p = p(\text{H}_2)$) on inversed temperature ($\ln(K_p) - 1/T$) of the process $2\text{H}_{(\text{sol})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gas})}$. Determine the slope of obtained linear graph and standard enthalpy of this process.

Reference data:

Relation between equilibrium constant enthalpy and entropy of the reaction:

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Note:

The logarithm is the inverse function to exponentiation. The logarithm of x to base b is denoted as $\log_b(x)$. More explicitly, the defining relation between exponentiation and logarithm is: $\log_b(x) = y$, exactly if $b^y = x$. For example, $\log_2 64 = 6$, as $64 = 2^6$. The logarithm of x to base e ($e \approx 2,718$) as called the natural logarithm and is denoted as $\ln(x)$.

Problem 4.

PLATINOIDS



Dissolution of platinoid **Y** in concentrated nitric acid leads to the formation of compound **A**, which is involved in a series of chemical transformations:

Table with some relevant information:

Compound	$w(\text{Y})$, %	$w(\text{N})$, %	Color
A	46.18	12.16	Yellow-brown
B	28.87	15.20	Bright yellow
C	24.60	12.95	Red-orange

1. Determine the compounds **Y**, **A** – **C** and write the reactions of **A**-**C** formation.
2. Compound **A** is stored in acidic solutions. Specify the reason of such a treatment and write the reaction which can proceed in non-acidic solutions.

After 2 hours of treatment of compound **B** with 8 M nitric acid at 80 °C, red salt **X**, anion of which contains 3 different ligands, is formed. The mass fraction of elements in this compound is set out in the following table:

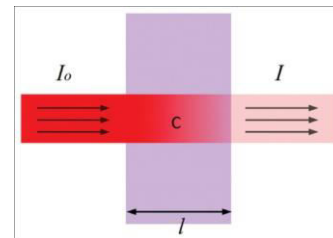
Element	K	Pd	N
Mass fraction, %	16.98	23.10	18.24

Crystallization of **X** in a 0.1 M solution of nitric acid leads to the formation of salt **X₁**, in which platinoid **Y** accounts for 21.43% of mass.

3. Determine the molecular formula of salt **X**.
4. Determine chemical formulas of salts **X** и **X₁**. How many geometric isomers of compound **X** exist?

Problem 5.

SPECTROPHOTOMETRY



Spectrophotometry – a fairly accurate and fast instrumental method of material analysis. Beer-Lambert-Bouguer law is used in spectrophotometry - the law of light absorption by material:

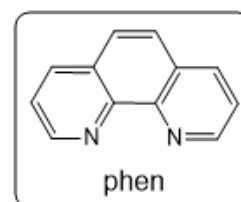
$$A = \epsilon lc = \lg \frac{I_0}{I}$$

A – absorbance of solution that equal to common logarithm of the ratio of incident I_0 to transmitted radiant power I through a material (cuvette), ϵ - molar extinction coefficient (or molar absorptivity), l – cuvette's length (cm), c – molar concentration of absorbing substance (mol/L). This law, using linear dependence between absorbance and concentration, allows to determine the quantitative composition of colored solutions by measuring the absorbance of solution on different wavelengths. Studying the dependence of molar absorptivity ϵ on wavelength λ in visible light spectrum (380 nm – 780 nm) allows to analyze complex solutions and take information about structure of material.

1. What is the measurement unit of molar absorptivity ϵ ?

2. There is solution with concentration 0.0130 M in a cuvette with length 1 mm which absorbs 74% of incoming light. Determine absorbance A and molar absorptivity ϵ .

The reaction of the formation of complexes with phenanthroline (phen) is used to determine the concentration of iron cations in solution: all ions of iron are converted into Fe^{2+} form, then excess amount of phenanthroline is added to the solution forming stable bright red complex $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ which absorbance is measured using spectrophotometric methods.



3. To reduce ions Fe^{3+} , the solution of hydroxylamine NH_2OH in hydrochloric acid is added to solution. Write equation of chemical reaction in ionic form.

4. Draw the structural formulas of two isomers of cation $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ which is obtained in reaction between Fe^{2+} and phenanthroline.

50.0 ml of the solution containing excess amount of phenanthroline and hydroxylammonium chloride $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ is added to the 50.0 ml of **analyte** and mixed. Absorbance of obtained solution on wavelength 510 nm is 0.647 (cuvette's length $l=1$ cm). Then, 20.0 ml 4.50×10^{-5} M solution of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ is added to this solution. Absorbance of obtained solution is 0.898.

5. Determine iron concentration in **analyte** and the molar absorptivity of the complex $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ at wavelength 510 nm. Assume densities of all solutions are equal.

Note:

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

Problem 6.



TEARS OF THE MILKY TREE

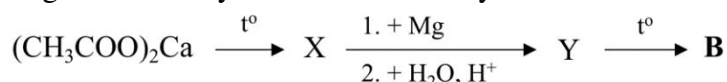
In 1839 Charles Goodyear discovered the process of rubber vulcanization. In 1888 John Boyd Dunlop was first who used it in tires. After that, demand of natural rubber, which is also called “caoutchouc”, began to grow. But the source of caoutchouc was only Pará rubber tree (*Hevea Brasiliensis*).

In 1826 Michael Faraday published a paper, where he concluded that caoutchouc-substance **A** contains five carbon atoms to eight of hydrogen.

1. Write the structure of caoutchouc-substance **A**, if during Diels-Alder reaction it forms limonene. During the polymerization of **A**, two stereoregular isomers can be formed.
2. Write two reactions and choose more elastic isomer and explain why it is elastic.
3. Write the reaction of rubber vulcanization, where sulfur appears as a vulcanizing agent, and explain why Goodyear got rubber, that did not become sticky and soft after heating but gained elasticity.

Over time, by the beginning of the 20th century, there was an acute need for synthetic rubber. In 1904, chemist Ivan Lavrentevich Kondakov, born in Yakutia, established, that another hydrocarbon **B** of a similar structure can be converted into a rubbery-like product. In Germany, during the First World War, rubber was produced from **B**, but after the war this rubber was no longer produced because of the poor quality of products obtained from it and the prohibitive price.

4. Decipher the following scheme of synthesis and name hydrocarbon **B**.



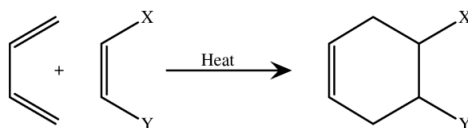
Substance	X	Y	B
$\omega(\text{C}), \%$	62.07	61.02	87.80
$\omega(\text{O}), \%$	27.59	27.12	0.00

In 1927, using saturated monohydric alcohol, Sergey V. Lebedev obtained hydrocarbon **C**, where all carbon atoms are in sp^2 hybridization. However, the Lebedev's synthetic rubber obtained from substance **C** still inferior to natural rubber in its mechanical characteristics.

5. Write the reaction of S.V. Lebedev, during which hydrocarbon **C** was obtained. Why did the resulting synthetic rubber have less mechanical strength than natural rubber? How was this problem solved later?
6. A specimen of rubber obtained by polymerization 20.5 g of hydrocarbon **C** contains $4.2 \cdot 10^{19}$ macromolecules. Amount of **C**, that did not react, can discolor 300 g of 6% solution of bromine in carbon tetrachloride. Determine the average molar mass of the polymer.

Note:

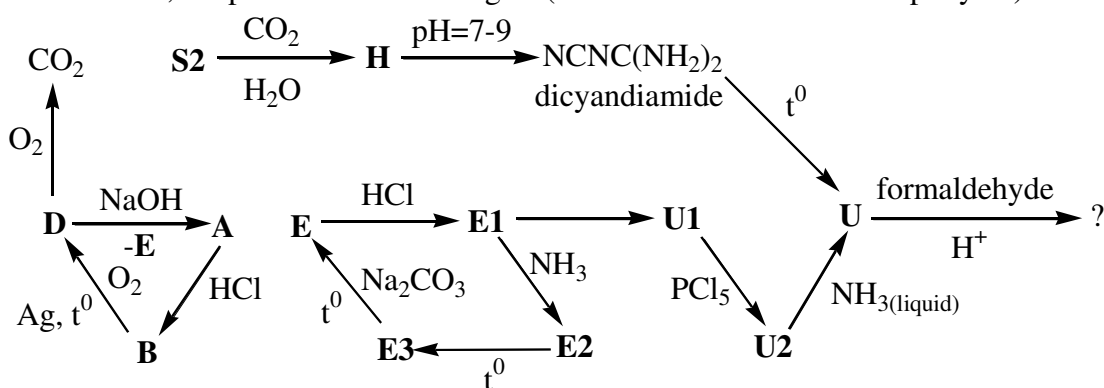
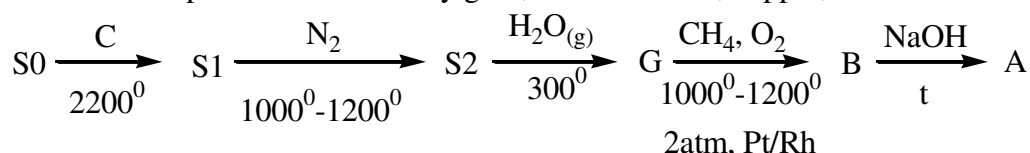
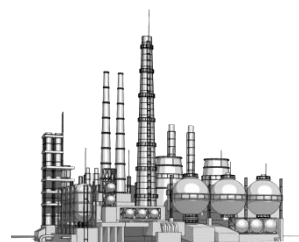
1) Diels-Alder reaction proceeds between a conjugated diene and an alkene or an alkyne (dienophile) to form a substituted cyclohexene.



- 2) Structure of limonene:



CHEMISTRY AND INDUSTRY



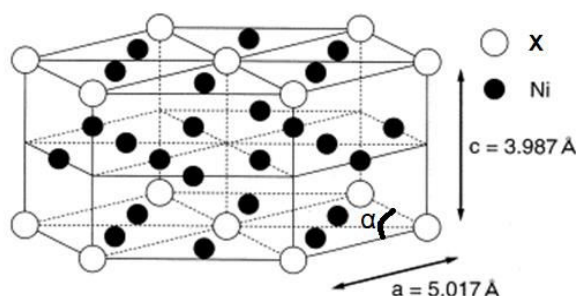
- Draw the structural formulas **D**, **H**, **E**, **E1 – E3**, **U**, **U1**, **U2** and the product of reaction **U** with formaldehyde.
- Draw the structural formulas of dicyandiamide and tautomers of **U1**.

Problem 2.

HYDROGEN STORING ALLOY



The development of energetics revealed the need of making systems which reversibly bind hydrogen and release hydrogen when warmed or chemically reacted with following reduction of initial composition.

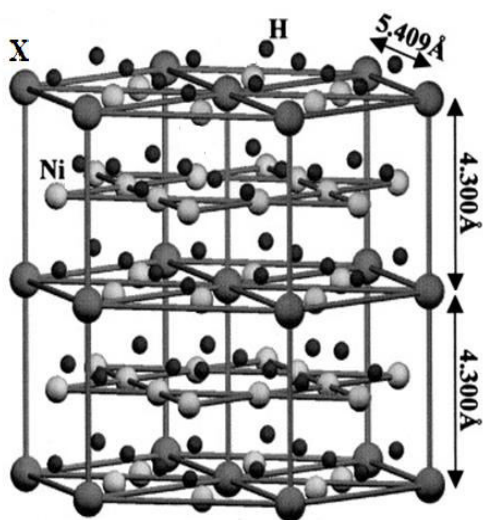


One of these systems is stoichiometric alloy **A** of metal **X** with nickel. To obtain **A** one should mix 1.051 g melted **X** and 2.220 g liquid nickel. After crystallization the volume of obtained **A** is equal to 0.396 cm³.

The structure of **A** was determined by the method of X-ray crystallography. The structure is given on the picture. The parameters of cell unit are:

$$a = 5.017 \text{ \AA}, c = 3.987 \text{ \AA}, \alpha = 120^\circ.$$

- Determine the density of **A**, number of **X** and nickel atoms in the hexagonal unit cell of **A**.
- Determine metal **X** and the empirical formula of alloy **A**. In calculations use values of atomic masses rounded to the nearest hundredth.



When absorbing hydrogen, the alloy forms double hydrides with different composition. Ratio of metals atoms is kept constant at hydride formation. One of these stoichiometric compounds, which is formed by the reaction between **A** and hydrogen, is hydride **B** which crystal structure is given on the picture.

- Determine the formula of obtained **B** if its density is equal to 6.698 g/cm³.

As well as the composition of formed hydride, information about the thermodynamics of hydrogen absorption is also important. The dependence of equilibrium pressure of hydrogen above solid sample, that involves **A** and **B**, on temperature is given on the table below.

p , bar	1.0	5.0	10	15	20	25	30
T , K	294	322	342	354	363	371	377

4. Draw the graph of the dependence of natural logarithm of equilibrium constant ($K_p = p(\text{H}_2)$) on inversed temperature ($\ln(K_p) - 1/T$) of the process $2\text{H}_{(\text{sol})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gas})}$. Determine the slope of obtained linear graph and standard enthalpy of this process.

Reference data:

Relation between equilibrium constant enthalpy and entropy of the reaction:

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

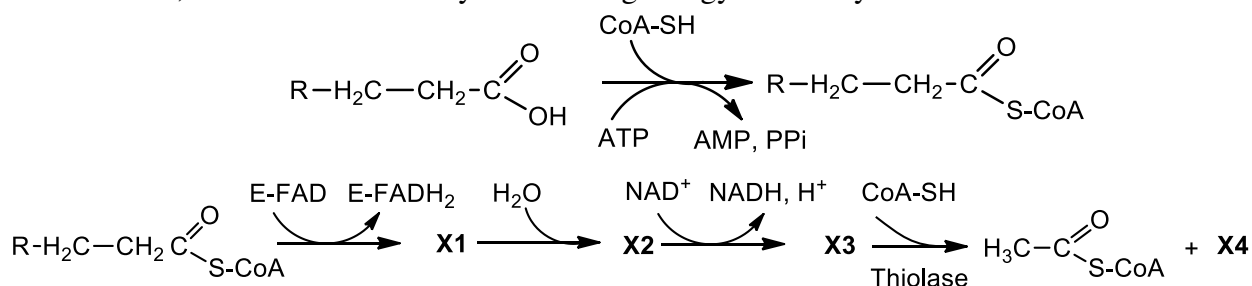
Problem 3.

ABOUT YAKUT HORSE



Horse-breeding is the traditional work of Yakut people. Yakut horse is the only horse which has adapted to extreme climate of the Far North. The value of Yakut horse consists in its unique meat, fat and milk which are vital important for the people of the Republic of Sakha.

Lipid metabolism plays an important role for horses to survive in severe climatic conditions in winter period. Fatty acids are high-energy molecules. The steps of fatty acids β -oxidation process are shown below, and it is the main way of obtaining energy from fatty acids:



R is a hydrocarbon chain that does not participate in this cycle of β -oxidation; Thiolase – enzyme that catalyses C-C bond breaking. **X4** proceeds into new cycle of β -oxidation. **X2** is the L-isomer.

ATP – adenosine triphosphate, AMP – adenosine monophosphate, PPi – pyrophosphate. E-FAD and E-FADH₂ – oxidized and reduced forms of enzyme E with cofactor FAD (flavin adenine dinucleotide), NAD⁺ and NADH – oxidized and reduced forms of coenzyme nicotinamide adenine dinucleotide (E-FAD and NAD⁺ participate in the catalysis of redox reactions). CoA-SH – coenzyme A (binds with acyl groups by thioether bonds).

For unsaturated acids (in contrast to saturated ones), there is another enzyme from the isomerase class - cis-trans isomerase, which is necessary for the realization of β -oxidation. For oleic acid (C₁₇H₃₃COOH *cis*-9-Octadecenoic acid) β -oxidation proceeds to *cis*-**Y1** that isomerises to *trans*-**Y2** with this enzyme. Then β -oxidation proceeds as usual. β -oxidation does not proceed for *cis*-**Y1** without isomerization.



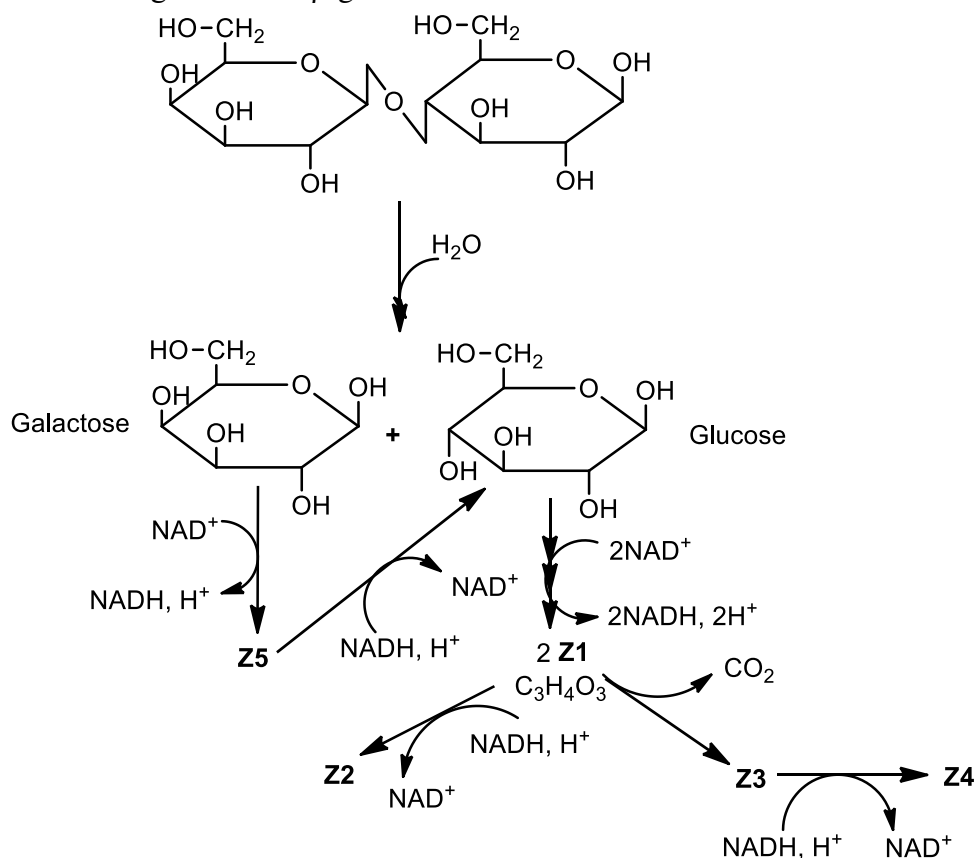
beta-ox – some step of β -oxidation.

1. Give the structures of **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **Y1**, **Y2**.
2. Draw the **X2** in Fischer projection. Determine the absolute configuration of chiral centre using *R* / *S* system of nomenclature. Assume that R is long hydrocarbon chain.
3. Calculate the number of β -oxidation cycles from oleic acid to **Y1** and from **Y2** to finish product of this process.

Acetyl-CoA molecules ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S-CoA}$) formed in β -oxidation process next proceed to Krebs cycle to store energy in the form of 3 NADH molecules and 1 E-FADH₂ molecule for every acetyl-CoA molecule. Then released energy of these molecules is stored in the form of ATP molecules.

- Calculate energy yield obtained from full oxidizing of 1 oleic acid molecule in ATP equivalents with considering Krebs cycle. Assume 1 NADH equals to 2.5 ATP and 1 E-FADH₂ equals to 1.5 ATP.
- Fat of Yakut horse melts in hands. Explain low melting temperature of fat.

Horse milk is used to make fermented milk drink «kumys» that is obtained due to the vital activity of lactic acid bacteria which ferment sugar. Scheme below shows biochemical reactions of lactose – disaccharide formed from glucose and β -galactose.



- Give the structures of **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5**.

Problem 4.

BERMUDA TRIANGLE

Bermuda triangle – area of the Atlantic ocean between the Bermuda Islands, the Puerto Rico Islands and the Florida peninsula where navigation conditions are difficult.



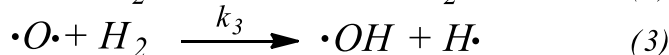
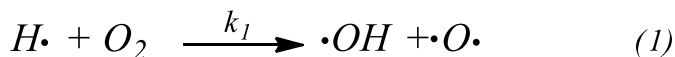
In 1927, a paper on theory of chain reactions was published by Nikolay Nikolayevich Semenov – the only soviet scientist who was awarded Nobel Prize in Chemistry (1956). The Semenov's work was firstly criticized then accepted by scientific journal's main editor Max Bodenstein who was well known physical chemist in kinetics.

Semenov and his laboratory staff, studying phosphorus oxidation by oxygen, found unusual effects:

- Reaction rate depends on chemical reactor's shape (reactor's volume is constant);

- 2) There are values of pressure and temperature where reaction proceeds explosively. It is also known as ignition peninsula.

Similar effects are observed in branching chain reactions – the reactions with free radicals. Let's consider the hydrogen oxidation, below a possible reaction mechanism is given:

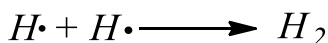


where *surface* – the surface of vessel wall, *M* – any non-radical molecule, *M** – molecule with excess energy, *k_i* – the corresponding reaction rate constant.

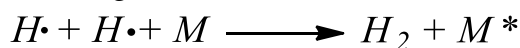
It is considered that radical *HO₂·* is inert enough in this mechanism and it does not take part in the propagation of chain. Also, the rate of initiation step (reaction 0) depends only on light intensity

1. Write down kinetic equation for every step (reactions 0-5).

In many books the last step is usually written as a radical recombination, for example:

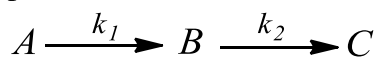


But in reality following form of writing will make more sense:



2. Explain why the form of writing without *M* is wrong.

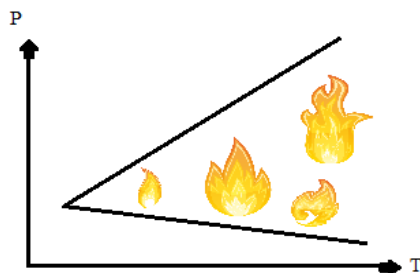
The Bodenstein's main contribution in development of chemical kinetics is steady state approximation – the rate of the concentration changes of reaction intermediate (for example, free radicals) is assumed to be approximately zero. For example, for reaction:



if the steady state approximation is applied to intermediate B it looks like

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$

3. Write expression for the rate of the concentration change of radical *H·*, which depends on concentrations [*H·*], [*O₂*] and [*M*], applying steady state approximation to radicals *·O·* and *·OH*.
4. Using found expression (in item 3), find and show **explosion** (uncontrollable increasing of radical's concentration) and **no explosion** (controllable increasing of radical's concentration or their instant «death») conditions depending on system's pressure *p* (*T*=const). Gases are considered ideal and subject to Dalton's law: *p_i* = *x_i*·*p*, where *p_i* – partial pressure of the component, *x_i* – mole fraction.
5. Explain why ignition peninsula may have triangular shape on *p*-*T* diagram.



6. What value shows reaction rate dependence on chemical reactor's shape?

Problem 5.

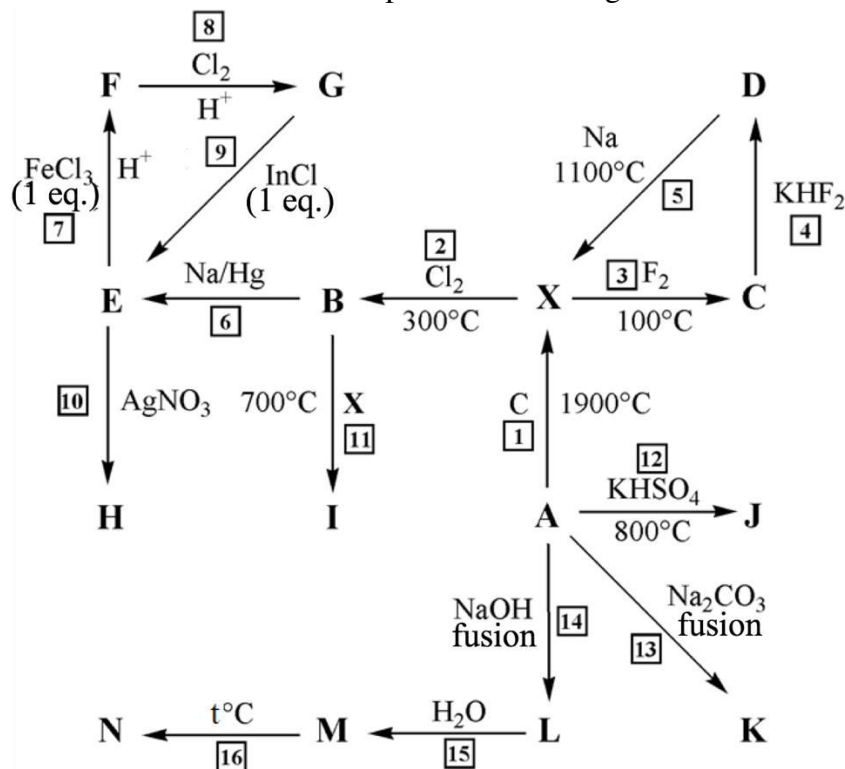
VITAMIN OF INDUSTRY



Rare metals in the last century have proved themselves all over the world as effective catalysts for scientific and technological progress. Academician A.E. Fersman called them "vitamins of industry".

Element **X** - one of the main representatives of refractory metals, having a silvery gray color. This brilliant metal was discovered in 1801 by the English scientist Charles Hatchett and was named "columbium". This element occurs in the ores together with the element **Y**. In 1844 the German chemist Heinrich Rose established that **X** is not element **Y** and renamed it in honor of the daughter of the mythical king (whose name is the element **Y** name), highlighting the similarity between the elements **X** and **Y**. In 1950, by the decision of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the element was finally named **X**.

The diagram of the transformations of compounds containing element **X** is shown below:



Metal **X** is the main useful component of the Tomtor complex rare-earth deposit located in the northwest of the Republic of Sakha (Yakutia). The content of **X** varies from 23 to 63 kg per ton of rock. The development of this unique deposit will make it possible to restore rare-earth production in Russia as soon as possible and to eliminate dependence on imports of rare elements.

Additional information:



Substance	B	C	E	I	F	J	K	L	M	N
$\omega(\text{X}), \%$	34.36	49.44	52.86	49.53	51.14	43.64	41.12	32.27	41.80	56.68

- **E** – water soluble substance. Addition of the excess of the silver nitrate solution to the solution of the 15.00 g of substance **E** gives 4.08 g of curdy white precipitate;
- coordination polyhedron of the anion in the compound **D** - pentagonal bipyramid;
- It is known that **E** and **I** are halide clusters containing in their formulas an even number of chlorine atoms;
- substance **J** is an oxosalt;
- substance **M** is an isopoly salt, mass fractions of hydrogen and oxygen in it are equal to 2.40% and 42.00%, respectively.

Questions:

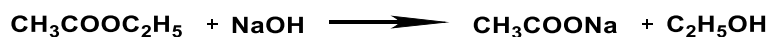
1. Please, name element **X** if substance **A** contains 30.10% oxygen. What metal **Y** is bound up with **X**, which was emphasized by the chemist G. Rose?
2. For the first time, pure **X** was obtained by thermally way in the late 19th century by the French chemist Henri Moissan: he restored **A** with carbon in an electric furnace. Write down the reaction equation of the preparation of **X** by the carbothermic method (reaction 1).
3. Decipher the transformations scheme, write down the equations of all reactions. Answer should be confirmed with calculations.
4. Draw the structure of the cation **E**.
5. Specify main application areas for the element **X**.

Problem 6.

LET'S TALK ABOUT HYDROLYSIS



You are offered to study the saponification reaction of ethyl acetate.



1. Draw the mechanism of alkaline hydrolysis indicating reversible stages.
2. Explain whether alkaline hydrolysis of esters is reversible.
3. The rate constant $k = 0.84 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ is given. Determine the order of reaction for each of the reagents and the total one.
4. An equation that relates the initial concentrations and the concentrations at a given time for a given reaction is presented:

$$\ln \frac{a}{b} = \ln \frac{a_0}{b_0} + (a_0 - b_0)kt \quad (1)$$

Determine the time during which 80% of ethyl acetate will react, if 1 L of 1 M of sodium hydroxide solution is mixed with 1 L of 0.5 M of ethyl acetate solution and the rate constant of this reaction is $k = 0.84 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

5. The mechanism of hydrolysis of esters in acidic medium is different. Give the mechanism and determine whether the hydrolysis process is reversible in this case.
6. Analyze and draw the graph of a function $\ln(a/b) - t$, based on the equation (1).
7. Give a qualitative graphical representation of the relation between the rate of hydrolysis and the pH of the ethyl acetate solution.

JUNIOR LEAGUE. SOLUTIONS

Problem 1.

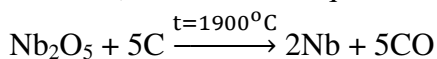
VITAMIN OF INDUSTRY

1) The conventional formula of oxide - $\mathbf{X}_2\mathbf{O}_n$ $\omega(\mathbf{X}) = \frac{16n}{2M(\mathbf{X})+16n}$

We obtain $M(\mathbf{X}) = 18.578n$. At $n = 5$ $M(\mathbf{X}) = 92.9$ g/mol, this corresponds to the molar mass of niobium ($\mathbf{X} - \mathbf{Nb}$), hence $\mathbf{A} - \mathbf{Nb}_2\mathbf{O}_5$. This metal got its name in honor of Niobe – the daughter of the mythical king.

Father Niobe - Tantalus. Indeed, the chemical properties of niobium and tantalum are very similar, so we can conclude that the metal $\mathbf{Y}$ is tantalum ($\mathbf{Y} - \mathbf{Ta}$).

2) The reaction equation of the reduction of oxide $\mathbf{A}$ by the carbothermic method:



3) When fluorinating Nb, we get its pentafluoride $\mathbf{C} - \mathbf{NbF}_5$, because $\omega(\text{F}) = 1 - 0.4944 = 0.5056$, $\omega(\text{F}) = \frac{19n}{19n+92.9m}$, $n = 5m$ (for formula Nb_mF_n) and at $m = 1$ we obtain NbF_5 . Further, the interaction of NbF_5 with KHF_2 leads to the complex compound $\mathbf{D} - \mathbf{K}_2\mathbf{NbF}_7$ – heptafluoronioate (V) of potassium.

When chlorinating Nb, we get pentachloride $\mathbf{B} - \mathbf{NbCl}_5$: $\omega(\text{Cl}) = 1 - 0.3436 = 0.6564 = \frac{35.5n}{35.5n+92.9m}$, $n = 5m$ (for formula Nb_mCl_n). At $m = 1$ we obtain NbCl_5 .

Further, reduction of NbCl_5 with niobium leads to the triangular cluster $\mathbf{C} - \mathbf{Nb}_3\text{Cl}_8$: $\omega(\text{F}) = 1 - 0.4953 = 0.5047 = \frac{35.5n}{35.5n+92.9m}$, $n = 2.67m$ (Nb_mF_n), At $m = 3$ we obtain Nb_3Cl_8 .

When NbCl_5 interacts with sodium amalgam, it is partially reduced to the octahedral cluster $\mathbf{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ($n = 2.33m$ for the Nb_mCl_n formula and when $m = 3$, we get $\mathbf{Nb}_3\text{Cl}_7$, which does not exist, when $m = 6$, we get $\mathbf{E} - \mathbf{Nb}_6\text{Cl}_{14}$. Niobium clusters with $m > 6$ and $m : 3$ have not been obtained yet).

Obviously, the curdy white precipitate is AgCl , we can find its amount: $v = \frac{4.08}{107.9+35.5} = 0.02845$ mol. Next, we find the amount of substance $\mathbf{B}$: $v = \frac{15}{92.9 \cdot 6 + 35.5 \cdot 14} = 0.01423$ mol. We obtain that the ratio of their amounts is 2:1. Therefore, it can be concluded that on the outer sphere of this cluster are 2 chloride ions, which are replaced by nitrate anions $\mathbf{H} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{NO}_3)_2$.

The oxidation of $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ with acidified solution of FeCl_3 leads to the formation of the substance $\mathbf{F} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_3$ without any change in the composition of the cluster. At the stronger oxidation by chlorine, substance $\mathbf{F}$ transforms into $\mathbf{G} - [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_4$. Under the action of indium chloride on the resulting cluster, substance $\mathbf{G}$ is reduced to $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$.

It is known that the reaction of niobium oxide (V) with potassium hydrogen sulfate is form oxosalt. Let's find the molar mass of oxosalt without niobium: $M(\text{F}) = \frac{(1-0.4364) \cdot 92.9n}{0.4364} = 120n$. At $n = 1$ the mass of the residue corresponds to the molar masses of one sulfate group and 1.5 atoms of oxygen ($96 + 1.5 \cdot 16 = 120$). In order to obtain integer indices in the oxosalt formula, we multiply all indices by two and obtain that $\mathbf{J} - \mathbf{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

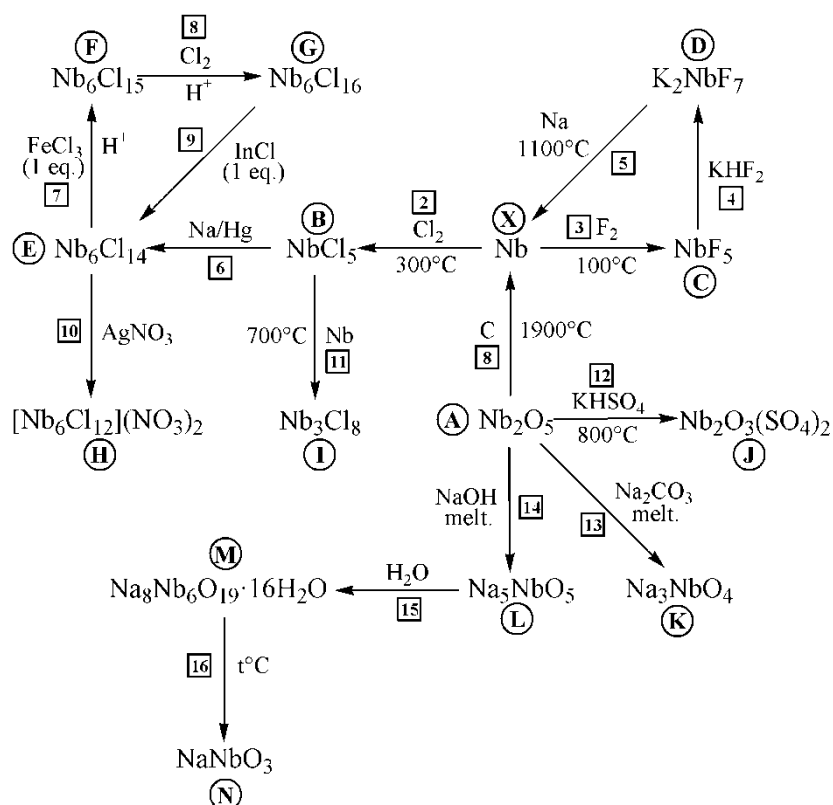
Further, when fusing of niobium (V) oxide with sodium carbonate, we obtain orthonioate $\mathbf{K} - \mathbf{Na}_3\text{NbO}_4$ ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{92.9+23 \cdot 3+4 \cdot 16} = 0.4112$). When fusing of Nb_2O_5 with alkali, superorthonioate $\mathbf{L} - \mathbf{Na}_5\text{NbO}_5$ is formed ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{92.9+23 \cdot 5+5 \cdot 16} = 0.3227$).

All niobates are hydrolyzed by water. During the hydrolysis of the superorthonioate, a crystalline hydrate of the so-called "salt 4:3" $\mathbf{M} - \mathbf{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ is formed ($n(\text{Nb}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{41.80}{92.9} : \frac{2.4}{1} : \frac{42.00}{16} = 0.45 : 2.4 : 2.625 = 6 : 32 : 35$; 32 hydrogen atoms и 16 oxygen atoms belongs to the crystallization water, hence the formula of the substance $\mathbf{M} - \mathbf{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$).

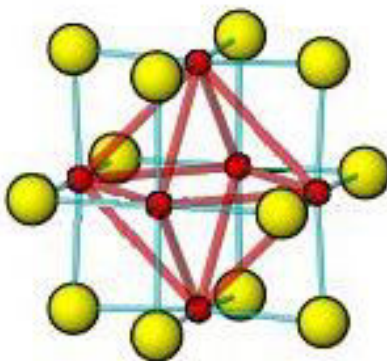
The calcination of the substance **M** lead to the formation of niobate **N** – NaNbO_3 ($\omega(\text{Nb}) = \frac{92.9}{23+92.9+3 \cdot 16} = 0.5668$).

Equations of reactions:

- 1) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$
- 2) $2\text{Nb} + 5\text{Cl}_2$
- 3) $2\text{Nb} + 5\text{F}_2$
- 4) $\text{NbF}_5 + 2\text{K}$
- 5) $\text{K}_2\text{NbF}_7 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $6\text{NbCl}_5 + \text{I}_2$
- 7) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} + \text{I}_2$
- 8) $2\text{Nb}_6\text{Cl}_{15} + \text{I}_2$
- 9) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{16} + \text{I}_2$
- 10) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{C}$
- 11) $8\text{NbCl}_5 + 7\text{H}_2$
- 12) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2$
- 13) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2$
- 14) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2$
- 15) $6\text{Na}_5\text{NbO}_5$
- 16) $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$



4) The structure of the cation **E**:



5) The main applications of **X**: rocketry, aviation and space technology, electronics, chemical instrumentation, nuclear power.

Evaluation system:

1. The correct definition of the elements **X**, **Y** and substance **A** 1 point x 3 = 3 points
2. Recovery reaction equation **A** 0.5 points
3. 0.5 points for each reaction 2 – 16, 0.5 points for each identified substance **B** - **N** 14 points
4. Structure of the cation **E** 2 points
5. Specifying the main application areas for the **X** element 1.5 points

Total: 21 points

Problem 2.

IODINE IN ANALYTICAL CHEMISTRY

1. Reactions 1-4

- 1) $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{KIO}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{KI} + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$
- 3) $5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

The outcomes of the titration are oxidation of glucose with iodine in 1:1 proportion and reduction of the excess of iodine with sodium thiosulfate. Thus, we can write an equation according to stoichiometry of the reaction:

$$n(\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{2} + n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

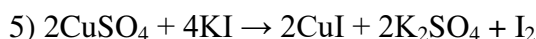
$$c(\text{I}_2)V(\text{I}_2) = \frac{1}{2}c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{c(\text{I}_2)V(\text{I}_2) - \frac{1}{2}c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{0.1 \cdot 20 - 0.5 \cdot 0.1014 \cdot 8.60}{50.0} = 0.0313 \text{ M}$$

Then express it as grams per liter.

$$c = 0.0313 \text{ M} = 0.0313 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 126.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.97 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

2. Reaction 5:



Therefore, 2 moles of cupric sulfate ions accord for 1 mole of iodine which then reacts with 2 moles of sodium thiosulfate. Thus, amount of copper ions is equal to amount of sodium thiosulfate.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 13.32 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05064 = 6.745 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Having amount of cupric sulfate, we can evaluate its molar mass.

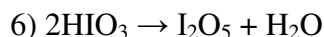
$$M(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.1516}{6.745 \cdot 10^{-4}} = 224.76 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 159.62 + 18.01x$$

The result is $x = 3.62$.

3. The product of oxidation of iodine with concentrated nitric acid is iodic acid, therefore **B** – **HIO₃**.

When dehydrated, it converts to diiodine pentoxide, **A** – **I₂O₅**.

Reactions 6 – 8:



4. The mass of I_2O_5 has decreased by $\Delta m = 0.131 - 0.113 = 0.018$ g. It is equal to the increase of gaseous mixture mass:

$$\Delta m = m(\text{CO}_2) - m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot [M(\text{CO}_2) - M(\text{CO})] = n(\text{CO}) \cdot M(\text{O})$$

$$n(\text{CO}) = \frac{\Delta m}{M(\text{O})} = \frac{0.018}{16} = 0.00125 \text{ mol}$$

Then we can calculate the mole fraction of carbon monoxide.

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{755}{760} \cdot 101325 \cdot 0.75 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 300} = 0.0303 \text{ mol}$$

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{общ}}} = \frac{0.00125}{0.0303} = 0.0413 = \mathbf{4.13 \%}$$

Evaluation system:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Reactions 1-4 | 1 point x 4 = 4 points |
| Proper concentration of glucose in g/L..... | 2 points |
| 2. Reaction 5 | 1 point |
| Proper amount of copper ions | 2 points |
| Proper value of x | 1 point |
| 3. Compounds A , B | 1 point x 2 = 2 points |
| Reactions 6 – 8..... | 1 point x 3 = 3 points |
| 4. Amount of CO..... | 2 points |
| Mole fraction of CO..... | 2 points |

Total: 19 points

Problem 3.

HYDROGEN STORING ALLOY

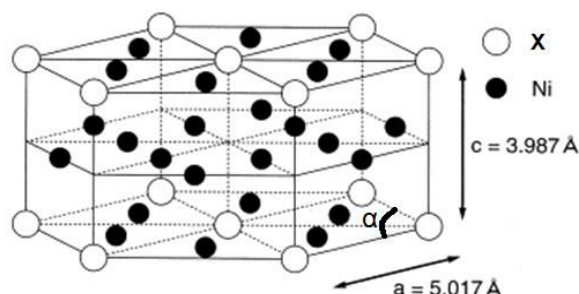
1. Unit cell has 18 atoms of nickel on faces and 6 atoms inside the cell. The number of nickel in cell is equal to:

$$n_{\text{Ni}} = 18 \cdot \frac{1}{2} + 6 \cdot 1 = 15$$

Let's calculate **X** atoms. 12 atoms of **X** are on the vertexes (1/6 of them are inside the cell) and 2 on the faces. So, the number of **X** is equal to:

$$n_{\text{X}} = 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

Density of alloy can be found from masses and volume of **A**:



$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.051 + 2.220}{0.396} = 8.260 \text{ g/cm}^3$$

2. Volume of unit cell is equal to base area multiplied to height c . Base is a regular hexagon with side a . Divide hexagon to six equal regular triangles with side a . Then volume of unit cell is equal to:

$$V = Sc = 6S_{tr}c = 6 \frac{a^2\sqrt{3}}{4} c = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Mass of unit cell is the sum of masses 15 atoms of Ni and 3 atoms of **X**.

$$m = \frac{M(\text{Ni})}{N_A} \cdot 15 + \frac{M(\text{X})}{N_A} \cdot 3 = \frac{15M(\text{Ni}) + 3M(\text{X})}{N_A}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{[15M(\text{Ni}) + 3M(\text{X})] \cdot 2}{3\sqrt{3}a^2cN_A}$$

$$\Rightarrow M(\text{X}) = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{3\sqrt{3}a^2\rho cN_A}{2} - 15M(\text{Ni}) \right] = 139.0 \text{ g/mol}$$

Then **X** – **lanthanum**, La. Empiric formula of alloy is (3 atoms of La, 15 atoms of Ni) – **LaNi₅**.

3. From the picture the parameters of cell are equal to $c = 4.300 \text{ \AA}$, $a = 5.409 \text{ \AA}$. Ratio between lanthanum and nickel is constant, so write the hydride formula **B** as LaNi_5H_x . Then in one hexagonal cell that involves 3 atoms of La there is $3x$ atoms of hydrogen. Use the results obtained in point 2.

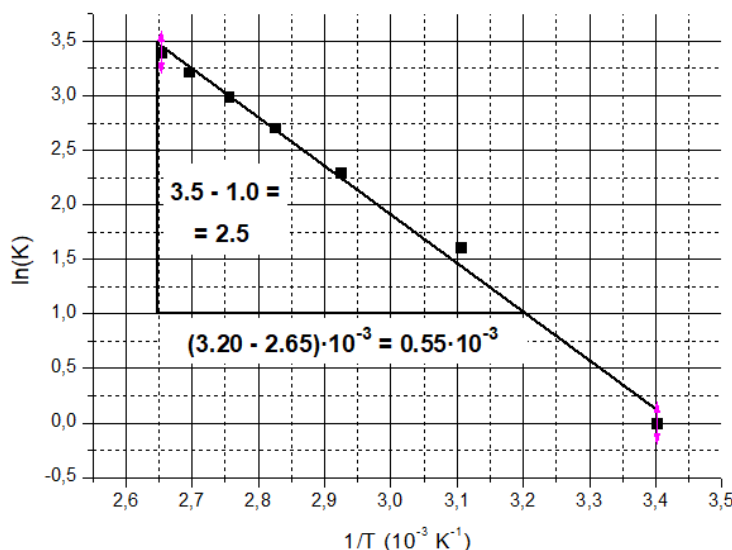
$$\rho_B = \frac{[15M(\text{Ni}) + 3M(\text{La}) + 3x \cdot M(\text{H})] \cdot 2}{3\sqrt{3}a^2cN_A}$$

$$\Rightarrow x = \left[\frac{3\sqrt{3}a^2\rho_B cN_A}{2} - 15M(\text{Ni}) - 3M(\text{La}) \right] \cdot \frac{1}{3M(\text{H})} = 7.0$$

Empiric formula of hydride **B** – **LaNi₅H₇**.

4. Table of natural logarithm of equilibrium constant and inversed temperature values:

$K_p = p(\text{H}_2)$	1.0	5.0	10	15	20	25	30
$\ln(K_p)$	0	1.609	2.303	2.708	2.996	3.219	3.401
$T, \text{ K}$	294	322	342	354	363	371	377
$1/T, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.401	3.106	2.924	2.825	2.755	2.695	2.653



Using the graph (see the picture) it is enough correct to determine the slope (tangency):

$$-\frac{2.5}{0.55 \cdot 10^{-3}} = -4540 \text{ K}$$

Statistical calculations give exact number – **4460 K**. The value from the graph is enough closer to exact number.

From the thermodynamic dependence between enthalpy, entropy and equilibrium constant, express the linear coefficient of obtained linear graph.

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln(K_p) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

So $\frac{\Delta H^\circ}{R} = 4460$, $\Delta H^\circ = 4460 \cdot 8.314 = 37 \text{ kJ/mol}$. The next error is allowed $\pm 4 \text{ kJ/mol}$ (allowed values: [33kJ/mol – 41 kJ/mol]).

Evaluation system:

1. Correct calculation of **A** density 1 point
Correct calculation of **X** atoms and Ni atoms number..... 1 point x 2 = 2 points
2. Correct calculation of $M(\mathbf{X})$ 2 points
Correct determination of element **X** 1 point
Correct determination of empiric formula of **A**..... 1 point
3. Correct calculation of H atoms 3 points
Correct determination of **B** formula..... 1 point
4. Correct graph 3 points
Correct determination of linear coefficient..... 3 points
Correct determination of standard enthalpy..... 2 points

Total: 19 points

Problem 4.

PLATINOID

1. The only platinoid which can be dissolved in nitric acid is palladium. Therefore, **Y** = Pd, **A** = Pd(NO₃)₂, composition of compound **A** can be confirmed from the table: mass fraction of Pd in Pd(NO₃)₂ is 106.42/230.43 = 46.18%, which matches the given number.

Most probably, reaction of palladium nitrate with potassium nitrite leads to the formation of a coordination complex. Therefore,

$$n(\text{Pd}) : n(\text{N}) = \frac{w(\text{Pd})}{M(\text{Pd})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{28.87}{106.42} : \frac{15.2}{14.007} = 0.2713 : 1.085 = 1 : 4.$$

Thus, **B** contains 4 nitrite ions and it probably contains [Pd(NO₂)₄]²⁻ ions, so **B** = K₂[Pd(NO₂)₄]. For compound **C**:

$$n(\text{Pd}) : n(\text{N}) = \frac{w(\text{Pd})}{M(\text{Pd})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{24.6}{106.42} : \frac{12.95}{14.007} = 0.2311 : 0.9245 = 1 : 4.$$

Most likely that some of nitrite ligands were replaced with nitrate ligands, therefore, $C = K_2[Pd(NO_2)_a(NO_3)_{4-a}]$.

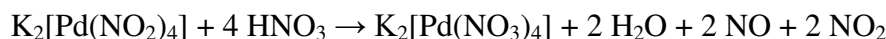
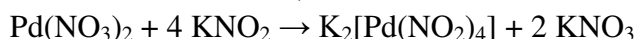
$$M(C) = \frac{M(Pd)}{w(Pd)} = \frac{106.42}{0.246} = 432.6 \text{ g/mol}$$

$$432.6 = 39.098 \cdot 2 + 106.42 + 46.005a + 62.004 \cdot (4 - a)$$

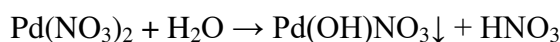
$$-0.032 = -15.999a$$

$a = 0$, so $C = K_2[Pd(NO_3)_4]$.

Reactions of **A** – **C** formation:



2. In non-acidic environment, cationic hydrolysis leads to the precipitation of basic palladium nitrate:



Any formula of basic palladium (II) nitrate is accepted as right answer.

3. The sum of mass fractions of elements in the table is less than 100%; basing on the context of the problem, it can be proposed that oxygen accords for the rest of mass fraction, therefore:

$$n(Pd):n(K):n(N):n(O) = \frac{23.1}{106.42} : \frac{16.98}{39.098} : \frac{18.24}{14.007} : \frac{41.68}{15.999} = 0.217:0.434:1.302:2.605 = 1:2:6:12.$$

Molecular formula of **X**: $K_2PdN_6O_{12}$.

4. The sum of oxidation number of all nitrogens is $12 \cdot 2 - 2 - 2 \cdot 1 = 20$, and, based on the reagents, we can propose that all the nitrogen atoms have the oxidation number of +3 or greater. As there are probably no ions with nitrogen in +4 oxidation state, there must be one ion with nitrogen in +5 oxidation state. All the other nitrogen atoms must be in +3 oxidation state and as there are 9 oxygen atoms and 5 nitrogen atoms, there must be 4 NO_2^- ligands and 1 NO^+ ligand. Therefore,

$X = K_2[Pd(NO)(NO_2)_4(NO_3)]$. X_1 is crystallized in water solution of nitric acid, so

$X_1 = K_2[Pd(NO)(NO_2)_4(NO_3)] \cdot n H_2O$. Therefore,

$$M(X_1) = \frac{M(Pd)}{w(Pd)} = 106.42 : 0.2143 = 496.594 \text{ g/mol.}$$

$$496.594 = 460.646 + 18.015n$$

$$n = 2$$

So, $X_1 = K_2[Pd(NO)(NO_2)_4(NO_3)] \cdot 2H_2O$.

As palladium in compound **X** has a coordination number of 6, the molecule's shape is an octahedron. There are two options for nitrosyl and nitrate relative position - that is, cis- and trans-positions. In each option, there is only one way for nitrite ligands arrangement, therefore there are **2 isomeric forms of compound X**.

Evaluation system:

1. **Y, A, B, C** 2 points x 4 = 8 points
2. Hydrolysis reaction 2 points
3. Molecular formula of salt **X** 2 points
4. Chemical formulas of salts **X** and **X₁** 2 points x 2 = 4 points
- Correct number of isomeric forms 2 points

Total: 18 points

Problem 5.

SPECTROPHOTOMETRY

1. Beer-Lambert-Bouger law is:

$$A = \varepsilon lc = \lg \frac{I_0}{I}, \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{lc}$$

Absorbance does not have the measurement units because it is equal to common logarithm of intensities ratio. Thus, molar extinction coefficient has the reverse measurement units of length and concentration. So measurement units of extinction coefficient is $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (or $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

2. If solution absorbs 74 % of light, then $I = 0.26I_0$. Absorbance is equal to

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{0.26I_0} = 0.585$$

Cuvette length must be considered in calculation consider $l = 1 \text{ mm} = 0.1 \text{ cm}$.

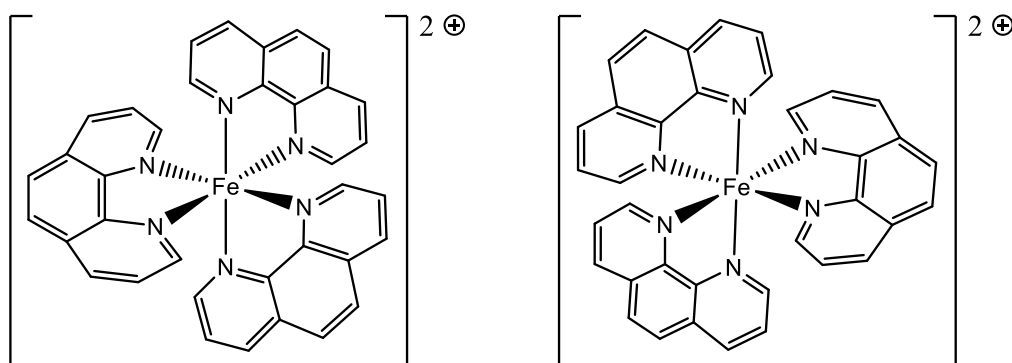
$$\varepsilon = \frac{A}{lc} = \frac{0.585}{0.1 \cdot 0.013} = 450 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

3. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ or



4. Ferroin – complex that exists as two optical isomers which are mirror projections of each other as all complexes that have three bidentate ligands.

Structure formulas of isomers are given below



5. Beer-Lambert-Bouger law for two measurements:

$$A_1 = \varepsilon lc_1, A_2 = \varepsilon lc_2 \Rightarrow \frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Concentration of solution in the second measurement consists of the mixture of standard solution with concentration c_{st} and the first solution with c_1 .

$$c_2 = \frac{c_1 V_1 + c_{st} V_{st}}{V_1 + V_{st}} = \frac{A_2 c_1}{A_1}$$

Express from this unknown concentration c_1 .

$$c_1 V_1 A_1 + c_{st} V_{st} A_1 = A_2 c_1 V_1 + A_2 c_1 V_{st}$$

$$c_1 = \frac{c_{st}V_{st}A_1}{A_2V_1 + A_2V_{st} - V_1A_1} = \frac{4.5 \cdot 10^{-5} \cdot 20 \cdot 0.647}{0.898 \cdot 100 + 0.898 \cdot 20 - 100 \cdot 0.647} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

This is the concentration of ferroine in 100 ml solution. Concentration of iron in analyzed solution (50 ml) is twice greater, so, the concentration of **analyte** is equal to **$2.70 \times 10^{-5} \text{ M}$** .

Molar absorptivity is calculated using the data of the first solution:

$$\varepsilon = \frac{A_1}{lc_1} = \frac{0.647}{1 \cdot 1.35 \cdot 10^{-5}} = 4.79 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Система оценивания:

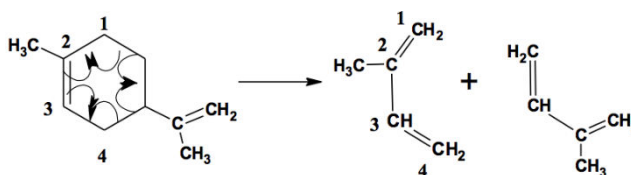
1. Correct determination of molar absorptivity measurement units 2 points
2. Correct calculation of A 1 point
Correct calculation of ε 2 points
3. Correct equation of chemical reaction 2 points
4. Correct structural formulas of isomers 2 points x 2 = 4 points
5. Correct calculation of iron concentration 4 points
Correct calculation of complex molar absorptivity 2 point

Total: 17 points

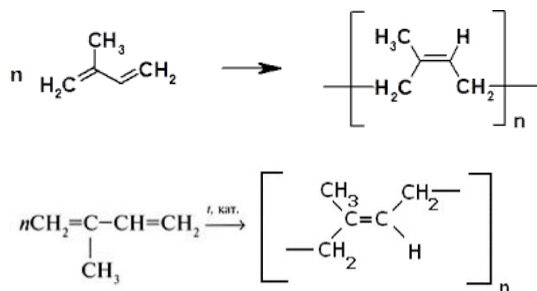
Problem 6.

TEARS OF THE MILKY TREE

1. Monomer **A** – isoprene (2-methyl-1,3-butadiene),

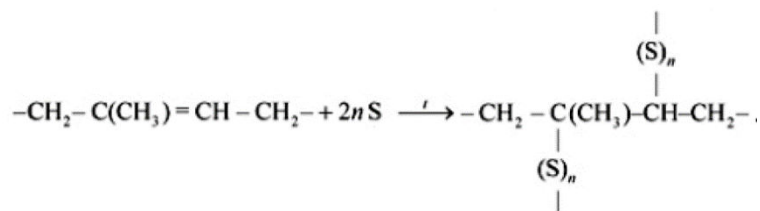


- 2.

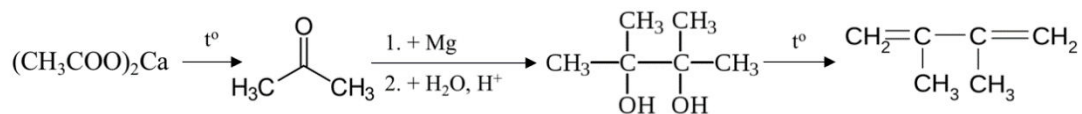


Natural rubber — is a cis-isomer, but trans-isomer is gutta-percha. Natural rubber is more elastic, and its macromolecules may coil. On the other hand, gutta-percha molecules are elongated without any force.

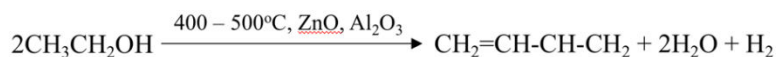
3. Vulcanization of rubber – this is the cross-linking of polymer chains of rubber due to the sulfide bridges, which gives stability, elasticity to rubber.



4. **B** – 2,3-dimethyl-1,3-butadiene

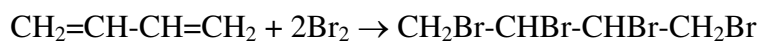


5. **C** – 1,3-butadiene



Natural rubber is stereoregular in contrast to synthetic, but, due to the Ziegler-Natta catalyst chemists solved this problem and they developed stereoregular synthetic rubber. Elasticity and wear resistance of the new synthetic rubber have become better than that of natural rubber.

6. Reaction with bromine:



$$n(\text{Br}_2) = 300 \cdot 0.06 / 160 = 0.1125 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = 0.05625 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}) = 20.5 - 54 \cdot 0.05625 = 17.4625 \text{ g.}$$

$$n(\text{polymer}) = 4.2 \cdot 10^{19} / 6.02 \cdot 10^{23} = 0.00006985 \text{ mol}$$

$$M(\text{polymer}) = 17.4625 / 0.00006985 = 2.5 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$$

Evaluation system:

1. Correct structure of **A** 2 points
2. Polymerization reaction of monomer **A** 1 point x 2 = 2 points
Correct choice of elastic isomer with explanation 1 point
3. Correct reaction of the vulcanization of rubber 1 point
Explanation of the enhancement of rubber properties after vulcanization 1 point
4. Correct structure of **X**, **Y**, **B** 1 point x 3 = 3 points
5. Lebedev's reaction 1 point
Correct statement about absence of stereoregularity of synthetic rubber 1 point
The solution of stereoregularity problem 1 point
6. Determination of molecular mass 2 points
Equation of the reaction of **C** with Br_2 1 point

Total: 16 points

SENIOR LEAGUE. SOLUTIONS

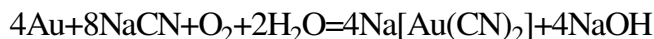
Problem 1.

CHEMISTRY AND INDUSTRY

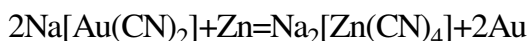
1. Based on the scheme of reactions in the question 2, the metal is sodium. Thus, the molar mass of **A** is $M(\mathbf{A}) = M(\text{Na})/\omega(\text{Na}) = 23n/0.4694 = 49n$ (g/mol), where “n” is the number of Na atoms. For $n=1$ $M(\mathbf{A})=49$. From the scheme we can see that **A** contains carbon and nitrogen. Also, we know that cyanides form stable complexes with transition metals. So, **A** is NaCN (sodium cyanide).

Linear complexes are characteristic for metals in oxidation state +1 and coordination number 2:

Reaction 1:

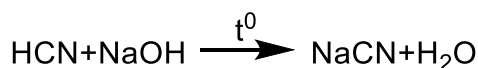
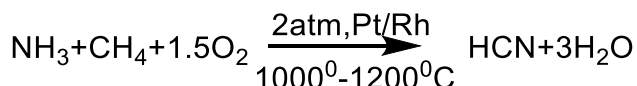
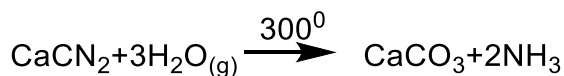
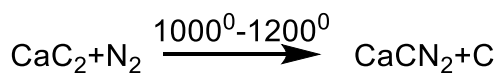
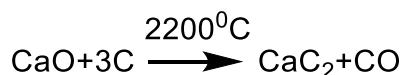


Reaction 2:



2. It is easy to find **G** is NH₃. Let's suppose that the **S0** has formula $\text{MeO}_{n/2}$. Then the molar mass of the metal is $M(\text{Me}) = 8n \frac{71,43}{28,57}$. After fitting of n, it can be found **S0** is CaO at $n=2$. Then **S1** – CaC₂ (calcium carbide). **S2** includes calcium. **S2** molar mass is $M(\mathbf{S2}) = 40n/0,5 = 80n$. There's a doubly charged anion, i.e. $n=1$. After a short search, we get **S2** – CaCN₂ (calcium cyanamide). **B** – HCN (hydrogen cyanide), because **A** is NaCN.

Equations of chemical reactions:

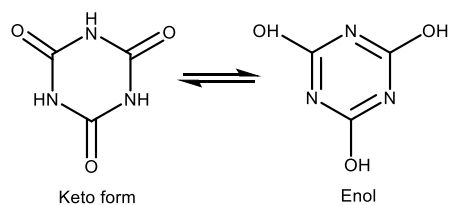


3. Structure of $[\text{CN}_2]^{2-}$:

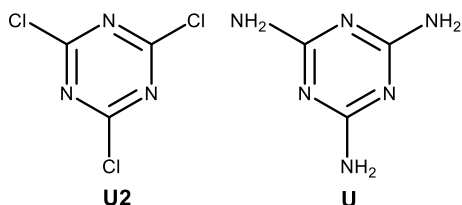


4, 5. NaCN is formed as a result of the reaction **D** and NaOH. Also, **D** is binary compound. So, **D** – (CN)₂ (dicyan). Dicyan is called “pseudohalogen”, because its chemical properties are similar to halogen. For example, it can disproportionate in solution of alkali on cyanide and cyanate. Then **E** – NaCNO (Sodium cyanate). Due to rigidity, **E1** – HNCO (cyanic acid), **E2** – NH₄CNO (ammonium cyanate), **E3** – (NH₂)₂CO (urea).

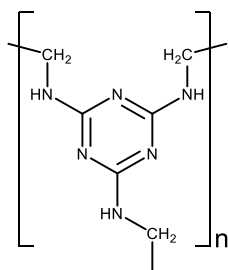
Let's discuss **U1**. It is obtained by dimerization, trimerization, etc. of iso-form $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. The cycle consists of alternating nitrogen and carbon atoms, because nitrogen atom is nucleophile, and carbon atom, the electrons of which are pulled to the left side by nitrogen and to the right side by oxygen, is electrophile. This is also supported by the possibility of obtaining an acid chloride by OH groups. In this case, carbon atoms have sp^2 -hybridization. For this hybridization cycle of six atoms is the most stable. So **U1** is cyanuric acid. The ketone and enol forms are in equilibrium:



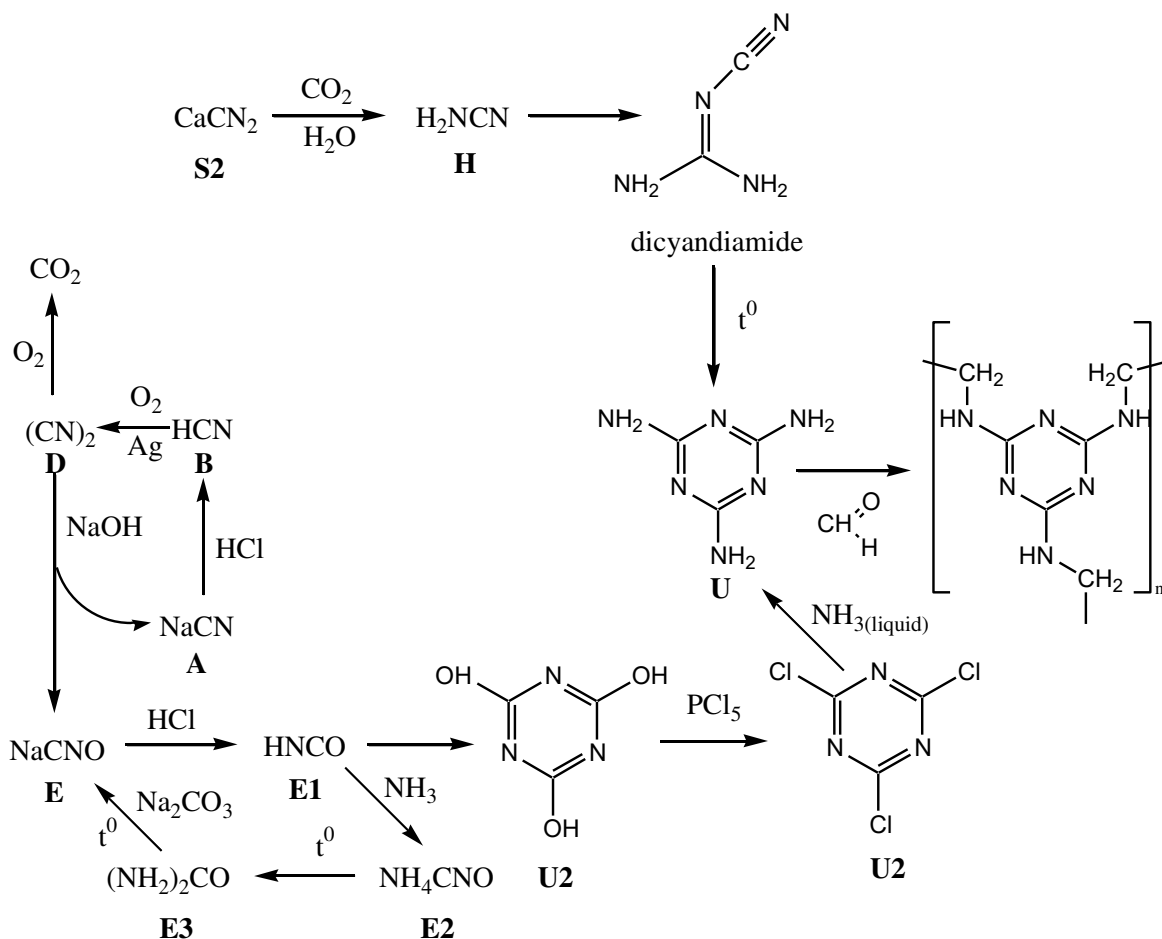
Then **U₂** – cyanuric chloride, **U** – melamine.



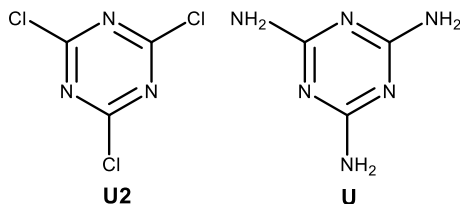
Melamine forms melamine resins with formaldehyde, from which foams, glues, varnishes, etc. are produced.



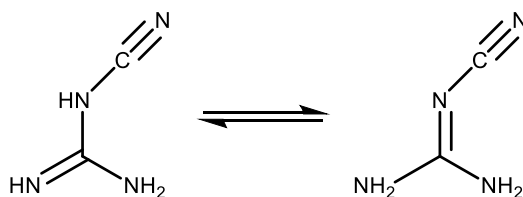
The last unknown substance is **H** – $\text{H}_2\text{N-CN}$ (cyanamid), which is formed as the result of the reaction of calcium cyanamide (CaCN_2) with carbonic acid. Dicyandiamide is the dimer of **H**.



The structures of cyanuric acid tautomers:



The structure of dicyandiamide:



Evaluation system:

1. Determination of **A** 1 point
Reactions equations 0.5 points x 2 = 1 point
2. Determination of **S0, S1, S2, G, B** 0.5 points x 5 = 2.5 points
Reactions equations 0.5 points x 5 = 2.5 points
3. Structure of two isomers of cyanamide 0.5 points x 2 = 1 point
4. Structure formulas of **D, H, E, E1, E2, E3, U, U2, U1** and the product of reaction of **U** with formaldehyde 1 point x 10 = 10 points
5. Structure formula of dicyandiamide (any of the two) 0.5 points
Structure formula of **U1** tautomer 0.5 points

Total: 19 points

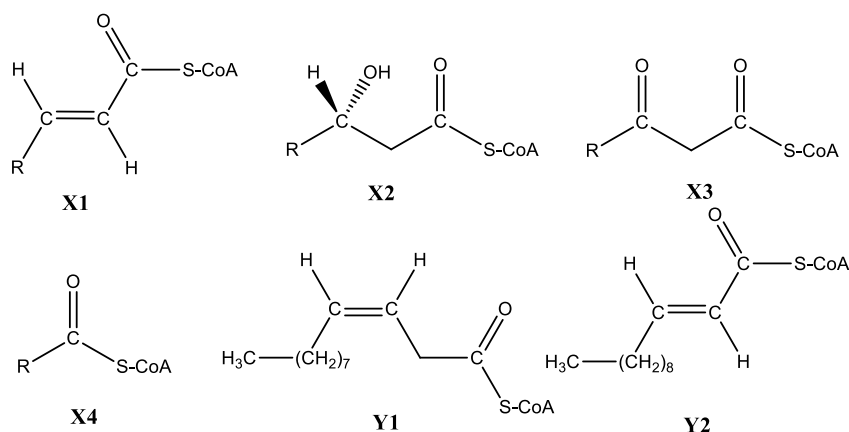
Problem 2.

Solution of Problem 3 JUNIOR LEAGUE. **Total: 19 points.**

Problem 3.

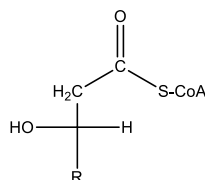
ABOUT YAKUT HORSE

1.



Oleic acid's β -oxidation proceeds until double bond is on carbon atom No.3. From reaction of **Y1** to **Y2** it is possible to determine that **X1** must have *trans*-configuration of double bond to proceed β -oxidation. The double bond in compound **Y2** should be located near the carbon atom No. 2, since at the beginning of the β -oxidation cycle, compound **X1** should have a structure without a double bond at the carbon atom No. 3. **Y2** enters the β -oxidation cycle from the hydration stage

2.

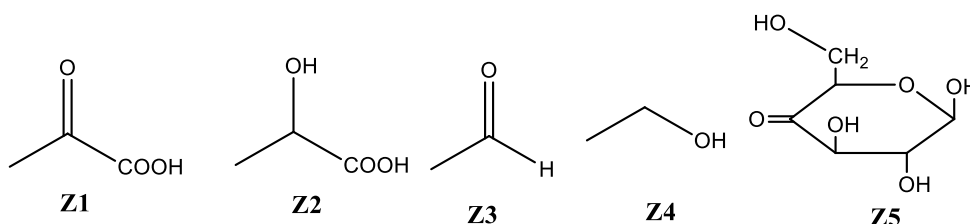


The order of groups priority:

$\text{OH} > \text{C}(\text{O})\text{S-CoA} > \text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ldots > \text{H}$.

According to RS-nomenclature, **X2** is *S*-enantiomer.

- After every cycle of β -oxidation the number of carbon atoms in acid molecule decreases by 2. As a result the next sequence including changing double bond location may be written as: $\text{C18:}cis\text{-9} \rightarrow \text{C16:}cis\text{-7} \rightarrow \text{C14:}cis\text{-5} \rightarrow \text{C12:}cis\text{-3}$ (**Y1**) – 3 cycles. $\text{C12:}trans\text{-2}$ (**Y2**) $\rightarrow \text{C10} \rightarrow \text{C8} \rightarrow \text{C6} \rightarrow \text{C4} \rightarrow \text{C2}$ – 5 cycles.
- 1 β -oxidation cycle gives 1 E-FADH₂ and 1 NADH. Oleic acid totally proceeds 8 cycles, but because of isomerization reaction one step with obtaining E-FADH₂ is skipped. Thus, oleic acid gives 7 E-FADH₂ and 8 NADH. Totally, oleic acid gives 9 acetyl-CoA molecules that equal to 9 E-FADH₂ and 27 NADH. Total: 16 E-FADH₂ and 35 NADH. ATP calculation: $16 \cdot 1,5 + 35 \cdot 2,5 = 111,5$ molecules. But the first initiation step requires 1 ATP. Thus, energy yield of 1 oleic acid molecule full oxidation is 110,5 ATP.
- Melting temperature depends on ratio between saturated and unsaturated fatty acids. The higher concentration of unsaturated fatty acids gives lower melting temperature.
-



Evaluation system:

- Correct structures of **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **Y1**, **Y2** 1 point x 6 = 6 points
(**X2 structure without considering stereo configuration of carbon atom №3 is also counted as correct**)
- Correct Fischer projection of **X2** 1 point
Correct determination of absolute configuration of chiral centre in **X2** 1 point
- Correct determination of β -oxidation cycles number until **Y1** 1 point
Correct determination of β -oxidation cycles number after **Y2** 1 point
- Correct calculation of total energy yield 4 points
(**For calculation without considering the first initiation step**) **3 points**
- Correct explanation of low melting temperature 1 point
- Correct structures of **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4**, **Z5** 1 point x 5 = 5 points

Total: 20 points

Problem 4.

BERMUDA TRIANGLE

- Reaction 0: $r_0 = k_0 I_0$, where I_0 – light intensity;
- Reaction 1: $r_1 = k_1 [H\cdot] [O_2]$;
- Reaction 2: $r_2 = k_2 [\cdot OH] [H_2]$;
- Reaction 3: $r_3 = k_3 [\cdot O\cdot] [H_2]$;
- Reaction 4: $r_4 = k_4 [H\cdot]$;

Reaction 5: $r_5 = k_5[H\bullet][O_2][M]$;

2. Recombination is very exothermic reaction. The new formed molecule absorbs energy. As a result, molecule's temperature increases to dissociation temperatures. Thus, dissociation reaction of new formed molecule proceeds. The collision of the formed molecule with M and transferring excess energy promotes formation of stable molecule (**any explanation specifying key features is accepted**).
3. Let's write down the rate of change in the concentrations for $\bullet O \bullet$ and $\bullet OH$, and apply the steady state approximation for them:

$$\frac{d[\bullet O \bullet]}{dt} = r_1 - r_3 = 0; \rightarrow r_1 = r_3;$$

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2 = 0; \rightarrow 2r_1 = r_2;$$

Express rate of $H\bullet$ concentration change and substitute found expressions:

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

It is necessary to substitute kinetic equations in this expression in order to obtain the dependence of the rate of change in the concentration of $[H\bullet]$, $[O_2]$ and $[M]$. In the end, we get:

$$\begin{aligned} \frac{d[H\bullet]}{dt} &= k_0 I_0 + 2k_1[H\bullet][O_2] - k_4[H\bullet] - k_5[H\bullet][O_2][M] = \\ &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]) \end{aligned}$$

4. Let's express concentration $[O_2]$ through partial pressure: $p(O_2) = x(O_2) \cdot p$, where $x(O_2)$ – oxygen mole fraction. Because of gases are assumed as ideal, concentration is expressed as (using ideal gases equation):

$$[O_2] = \frac{1}{RT} x(O_2)p = \gamma(O_2)p.$$

The concentration $[M]$ can be expressed through system's pressure, because it is the concentration of all gases in the system $[M] = \frac{1}{RT} \cdot p$.

Then dependence of $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ on the pressure is as follow:

$$\begin{aligned} \frac{d[H\bullet]}{dt} &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5\gamma(O_2)\frac{1}{RT}p^2) = \\ &= k_0 I_0 + [H\bullet](2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2), \end{aligned}$$

where $k_5^* = \frac{1}{RT}k_5$

Then we should analyze the sign of the derivative $\frac{d[H\bullet]}{dt}$. If $(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) > 0$ (**the first summand** in the brackets dominates) then, over time, the concentration of $[H\bullet]$ will increase and that will lead to explosion in the system. If $(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) < 0$ (**the sum of the second and the third summands** dominates) then reaction proceeds without explosion, because in these conditions the rate of radicals «death» are faster than their forming. Solving the corresponding quadratic equation, the critical values of the pressure can be found:

$$(2k_1\gamma(O_2)p - k_4 - k_5^*\gamma(O_2)p^2) = 0$$

$$(k_5^*\gamma(O_2)p^2 - 2k_1\gamma(O_2)p + k_4) = 0$$

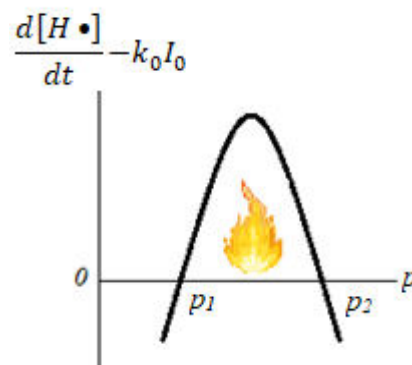
$$D = 4(k_1\gamma(O_2))^2 - 4k_4k_5^*\gamma(O_2)$$

$$p_{1,2} = \frac{2k_1\gamma(O_2) \pm \sqrt{4(k_1\gamma(O_2))^2 - 4k_4k_5^*\gamma(O_2)}}{2k_5^*\gamma(O_2)} =$$

$$= \frac{k_1}{k_5^*} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{k_5^{*2}} - \frac{k_4}{k_5^* \gamma(O_2)}}$$

Thus, the values of system's pressure, where explosion will take place, will be between p_1 and p_2 ($p_1 < p < p_2$). If $p = p_1$ or $p = p_2$ then the concentration of $H\bullet$ ($[H\bullet] = k_0 I_0 t$) will increase linearly and controllably. The range of pressure $p < p_1$ and $p > p_2$ is corresponding to the reaction conditions under which the rate of $H\bullet$ «death» is faster than its forming. These conditions ($p \leq p_1$ and $p \geq p_2$) correspond to the calm character of the reaction.

Other form of coefficients writing (for example, $\gamma(O_2)$ or k_5^* and other) in the quadratic equation does not affect in resulting points, because they may be taken in account in the rate constants k_i .



5. In item 4, two boundary values of the pressure are derived for a given temperature. Because rate constants, which are in the quadratic equation solution, depend on temperature, different values of pressure will correspond for each temperature. Thus, on p - T diagram it may be shown as triangle.
6. Rate constant k_4 considers all properties of reactor – shape, material and the other.

Evaluation system:

1. Correct kinetic equations for reactions 0-50,5 points x 6 = 3 points
2. Correct explanation about the form of writing the recombination reaction..... 1 point
3. Correct expressions $\frac{d[O\bullet]}{dt}$, $\frac{d[OH\bullet]}{dt}$, $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ 1 point x 3 = 3 points
- Correct expression of $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ dependence on $[H\bullet]$, $[O_2]$ и $[M]$ 1 point
4. Correct expression of $\frac{d[H\bullet]}{dt}$ dependence on p2 points
- Correct solution of quadratic equation.....2 points
- Correct condition of explosion and calm character of the reaction (in dependence on system's pressure)..... 1 point x 2 = 2 points
5. Correct explanation for geometric shape of ignition peninsula:2 points
6. Correct pointing of k_4 1 point

Total: 17 points

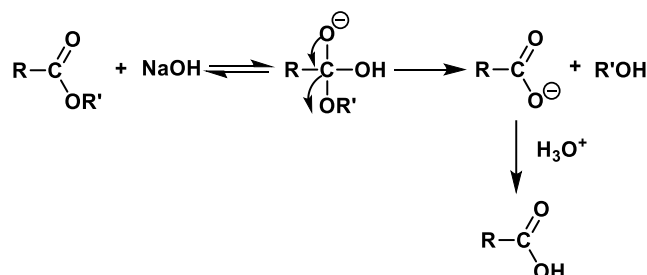
Problem 5.

VITAMIN OF INDUSTRY

Solution of Problem 1 JUNIOR LEAGUE. **Total: 21 points.**

Problem 6.

1.



- Alkaline hydrolysis of esters is irreversible. In basic medium, the hydrolysis rate constant is many times greater than in acidic medium. The equilibrium is shifted in the direction of saponification due to the ionization of the carboxylic acid. But the saponification reaction cannot be considered strictly catalytic since the hydroxyl ion behaves as a nucleophile and not as a base.
- By the unit of the constant it can be assumed that the overall reaction order is second. Let's write down the reaction rate, where c_1 is the concentration of ethyl acetate, and c_2 is the concentration of sodium hydroxide. According to the law of mass action, $w = k * c_1 * c_2$. The overall order of reaction is 2, ethyl acetate partial order is 1, sodium hydroxide is 1.
- Let's express the concentration of substances after mixing:

$$a_0 = \frac{0.5}{2} = 0.25 \text{ M}; b_0 = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ M}$$

On the equation of mathematical balance $a_0 - a = b_0 - b$ we can write down that:

$a_0 - a = 0.8a_0$ is taken for the reaction, and $a = a_0 - 0.8a_0 = 0.2a_0$ is remained.

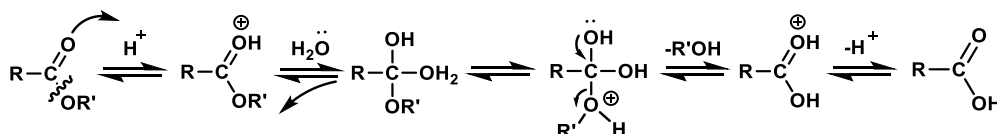
Then $b = b_0 - a_0 + a = b_0 - 0.8a_0$.

Let's write the equation of the kinetic curve: $\ln \frac{0.2a_0}{b_0 - 0.8a_0} = \ln \frac{a_0}{b_0} + (a_0 - b_0)kt$

Let's substitute the corresponding values, and we get:

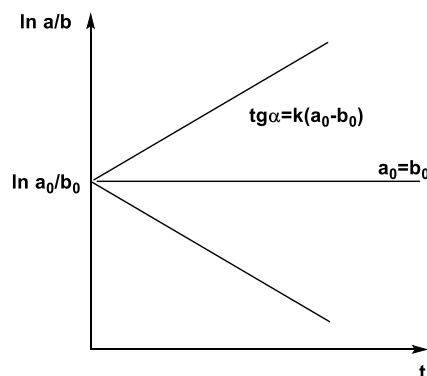
$$\begin{aligned} \ln \frac{0.2 * 0.25}{0.5 - 0.8 * 0.25} &= \ln \frac{0.25}{0.5} + (0.25 - 0.5)0.84t \\ -1.79 &= -0.69 + (-0.21t) \\ -1.1 &= -0.21t \\ t &= 5.2 \text{ hours.} \end{aligned}$$

- Most esters are hydrolyzed in acidic medium by bimolecular mechanism with acyl-oxygen bond rupture.

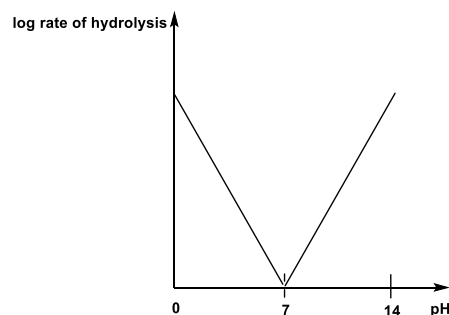


Since each stage of the mechanism is reversible, the whole reaction is reversible as well.

- From the second order reaction equation it follows that the graph of the function $\ln(a/b) - t$ has a linear form, where the slope of the line depends on the sign of the difference $(a_0 - b_0)$. If the difference is known, the reaction rate constant can be calculated from the slope of the graph. If the initial concentrations of A and B are the same, the graph of $\ln(a/b) - t$ will be a horizontal line. Since the ratio of concentrations during the reaction will not change, therefore $\ln \frac{a}{b} = 0$.



- Graphic representation of the relation between the logarithm of the hydrolysis rate and the pH of the ethyl acetate solution.



Evaluation system:

1. The mechanism of alkaline hydrolysis of ethyl acetate is correctly drawn2 points
2. The irreversibility of alkaline hydrolysis of ethyl acetate is correctly explained 1 point
3. The order of reaction for each reactant. The overall order of reaction is determined2 points
4. The reaction time is correctly determined3 points
5. The mechanism of acid hydrolysis is correctly drawn.....2 points
Its reversibility is correctly explained..... 1 point
6. The graph of the function $\ln(a/b) - t$ is correctly analyzed and drawn.....2 points
7. The graphical representation of the relation between the logarithm of the hydrolysis rate and the pH of the ethyl acetate solution is correctly given 1 point

Total: 14 points

