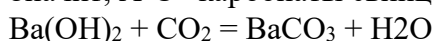


Решения

Задача 1

Найдем молярную массу газа: $1.8 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 44$ г/моль. Он дает осадок с баритовой водой ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), это углекислый газ CO_2 . Значит, вещества А-С – карбонаты (средние, кислые, основные). Рассчитаем молярную массу твердого остатка: $10.19 \cdot 0.5492 \cdot 0.4497 \cdot 0.5891 \cdot 10^{-21} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 4 = 223.1$ г/моль. При прокаливании карбоната получилось бинарное соединение, скорее всего оксид, по молярной массе подходит PbO . Значит, А-С – карбонаты свинца.



Сделаем расчеты для А:

$$n(\text{PbO}) = 0.8354 / 223.2 = 0.003743 \text{ моль}$$

$$n(\text{BaCO}_3) = n(\text{BaO}) = 0.7385 / 197.3 = 0.003743 \text{ моль}; m(\text{CO}_2) = 0.003743 \cdot 44 = 0.1647 \text{ г}$$

$$\text{Суммарная масса } 0.8354 + 0.1647 = 1.000 \text{ г.}$$

А – PbCO_3 (церуссит)



Расчеты для В:

$$n(\text{PbO}) = 0.8631 / 223.2 = 0.003867 \text{ моль}$$

$$n(\text{BaCO}_3) = n(\text{BaO}) = 0.5086 / 197.3 = 0.002578 \text{ моль}; m(\text{CO}_2) = 0.002578 \cdot 44 = 0.1134 \text{ г}$$

$$\text{Суммарная масса } 0.8631 + 0.1134 = 0.9765 \text{ г.}$$

Остаток массы $1.000 - 0.9765 = 0.0235$ г придется на воду.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0235 / 18 = 0.001306 \text{ моль.}$$

Соотношение оксидов 3:2:1. **В – $3\text{PbO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (гидроцеруссит)**



Расчеты для С:

$$n(\text{PbO}) = 0.8816 / 223.2 = 0.003950 \text{ моль}$$

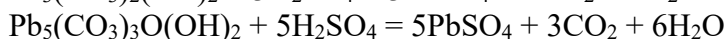
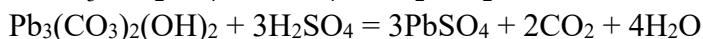
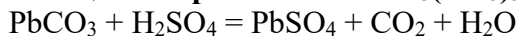
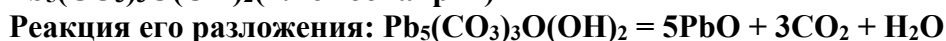
$$n(\text{BaCO}_3) = n(\text{BaO}) = 0.4676 / 197.3 = 0.002370 \text{ моль}; m(\text{CO}_2) = 0.002370 \cdot 44 = 0.1043 \text{ г}$$

$$\text{Суммарная масса } 0.8816 + 0.1043 = 0.9859 \text{ г.}$$

Остаток массы $1.000 - 0.9859 = 0.0141$ г придется на воду.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0141 / 18 = 0.000783 \text{ моль.}$$

Соотношение оксидов 5:3:1. **С – $5\text{PbO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$ (плюмбонакрит)**



Рембрандт намеренно добавлял в свои белила некий дополнительный ингредиент — поэтому плюмбонакрит и был обнаружен на трех полотнах, написанных в разное время. Этот ингредиент точно должен был быть щелочным (плюмбонакрит может образоваться из церусситов только в щелочной среде) и не должен был содержать никаких других металлов (иначе при анализе их бы тоже обнаружили). Наиболее подходящим кандидатом выглядит оксид свинца PbO . Вероятнее всего, художник добавлял его для создания нужной текстуры импасто. Дело в том, что оксид свинца ускоряет испарение масляной основы красок, поэтому импасто быстрее сохнет и его текстура не успевает нарушиться в процессе высыхания. Кроме того, оксид свинца, вероятно, вступал в реакцию с масляной основой красок — жирными кислотами, что могло влиять на вязкость пигмента и на текстуру финального импасто. А когда оксид свинца реагирует с церусситом и гидроцерусситом, они превращаются в плюмбонакрит. Вероятно, церуссит вступал в реакцию с оксидом свинца быстрее, чем более основной гидроцеруссит, поэтому его количество в конечном пигменте такое низкое.

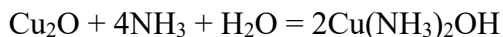
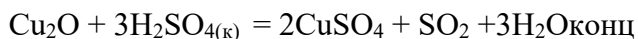
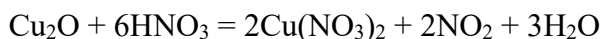
Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Подтверждение расчетом выделения CO_2 1 балл, подтверждение расчетом PbO 1 балл, | 2 балла |
| 2. Определение формул А, В, С – по 1.5 балла, | 4.5 балла |
| 3. Уравнения реакций 1-7 – по 0.5 балла | 3.5 балл |
| ИТОГО: | 10 баллов |

Задача 2

Красный порошок, образующий при взаимодействии с азотной кислотой (селитряным спиртом) голубой раствор с выделением бурого газа - или металлическая медь, или соединение меди (I). При пропускании бурого газа (NO_2) в смеси с воздухом через раствор щелочи происходит растворение диоксида азота с окислением и образованием нитрата калия.

Пересчитав изменения массы раствора гидроксида калия, получаем 0.06 моль диоксида азота. Проверим вариант, **А** - медь. Для такого количества NO_2 нужно 1.902г металлической меди. В случае **А** - Cu_2O масса красного порошка и количество диоксида азота совпадают.



Возможно несколько вариантов, например восстановление нитрата меди до хлорида меди (I), с последующей обработкой щелочью и аккуратным прокаливанием гидроксида до Cu_2O . Или последовательным прокаливанием нитрата, с образованием CuO , и последующим прокаливанием при 1100 градусах, и тд. Принимаются все разумные варианты с указанием условий.

В осадок в реакции с концентрированной серной кислотой выпадает безводный сульфат меди белого цвета.

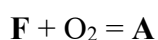
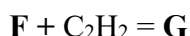
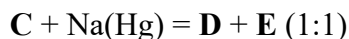
Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|------------|
| 1. выход на Cu_2O – 1.5 балла (если участник выходит на соединение меди, но не более - 0,5 балла) | 1.5 балла |
| 2. 9 реакций по 0,75 балла | 6.75 балла |
| 3. Получение Cu_2O 1 балл | 1 балл |
| 4. Объяснение цвета и вещества 0.75 балла | 0.75 балла |

ИТОГО: 10 баллов

Задача 3

Попробуем выстроить цепочку рассуждений, которая может привести к верному ответу. Хорошей тактикой является представление всей цепочки упомянутых химических превращений с веществами в зашифрованном виде:



Разумно предположить, что, кроме загаданного элемента Э, вещество **В** содержит фтор, а **С** – водород. Вещества **Д** и **Е** наверняка содержат натрий. По области применения **В** и **Д** и происходящим реакциям можно предположить, что **В** – BF_3 (каталитическая кислота Льюиса), а **Д** – известный восстановитель NaBH_4 . Тогда вся цепочка превращений легко восстанавливается. Исключение может составлять разве что поиск формулы **Г**, но для её отыскания можно использовать массовую долю бора в **Г**. После этого легко восстанавливается формула **Н** по подсказке об аналогичной структуре и изоэлектронности. Итого:

А	В	С	Д	Е	Г	Н
B_2O_3	BF_3	B_2H_6	$\text{Na[BH}_4\text{]}$	$\text{Na[B}_3\text{H}_8\text{]}$	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

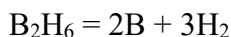
В задаче упомянуты следующие реакции:

- $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{BF}_3 + 3\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{BF}_3 + 6\text{NaNH} \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{NaF}$
- $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{Na[BH}_4\text{]} \rightarrow \text{Na[B}_3\text{H}_8\text{]} + \text{H}_2$
- $2\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na(Hg)} \rightarrow \text{Na[BH}_4\text{]} + \text{Na[B}_3\text{H}_8\text{]}$
- $5\text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{420\text{K}} \text{B}_{10}\text{H}_{14} + 8\text{H}_2$
- $5\text{Na[B}_3\text{H}_8\text{]} \xrightarrow[435\text{K в диглиме}]{\text{в диглиме}} \text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] + 3\text{Na[BH}_4\text{]} + 8\text{H}_2$
- $\text{B}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12} + 2\text{H}_2$
- $\text{B}_{10}\text{H}_{14} + 11\text{O}_2 \rightarrow 5\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

В действительности в реакции **6** образуется ряд солей натрия с анионами в виде *клозо*-боранов: $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $\text{Na}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$, $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, но *клозо*-додекаборан является преобладающим продуктом в соотношении: 15:2:1

Вещество **Г** относится к классу *карборанов*

Чистый аморфный бор можно получить, например, полным термическим разложением диборана (при 900K)



Можно, хотя и нежелательно использовать магнийтермическое выделение из B_2O_3 , т. к. в этом процессе образуются некоторые примеси. Но никак нельзя восстанавливать оксид бора углеродом, т. к. образуются карбиды бора.

Рекомендации к оцениванию:

1. Определен элемент Э 1 балл
2. За каждое вещество и реакцию по **0.5 балла**: 8 баллов
 $0.5 \cdot 8 = 4$ балла за вещества
 $0.5 \cdot 8 = 4$ балла за реакции
 За реакцию без коэффициентов ставится **0.1 балл**, за реакцию с неправильными (или недостающими) веществами – **0 баллов**.
3. Упоминание класса *карборанов* 0.5 балла
4. Любой разумный способ получения чистого бора из упомянутых веществ – **0.5 баллов**. Реакция « $B_2O_3 + C = B + \dots$ » оценивается в **0 баллов**.

ИТОГО: 10 баллов

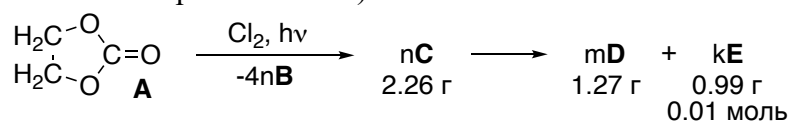
Основной источник: Housecroft C. E., Sharpe A. G., “Inorganic Chemistry”, 2012

Задача 4

1. Рассчитаем молекулярную массу **Е**:

$$Mr(E) = 2.475 \times 40 = 99$$

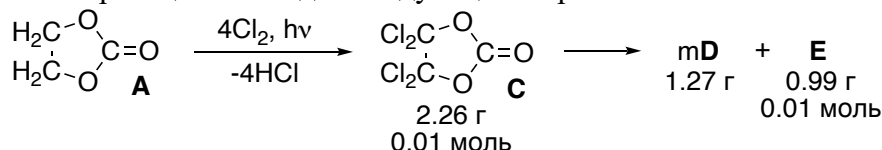
Представим первые две реакции в виде схемы для лучшей визуализации. Включим известную информацию о количестве веществ (“при разложении 2.26 г **С** получается 1.27 г соединения **Д** и 0.99 г **Е**”) и соотношении **В** и **С** (“в реакции получения смеси **В** и **С**, вещества **В** образовалось в 4 раза больше”):



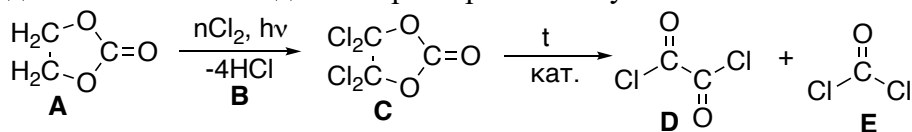
Где n, m, k – неизвестные коэффициенты реакции.

Логично предположить, что в реакции с хлором при облучении происходит радикальное галогенирование. В соединении **А** имеется 4 атома водорода, а в реакции галогенирования образуется смесь **В**:**С** в соотношении 4:1. Отсюда можно заключить, что произошло максимальное галогенирование этилен карбоната (**А**). Это также подтверждается тем, что **В** – это газ (в радикальном хлорировании образуется HCl как побочный продукт).

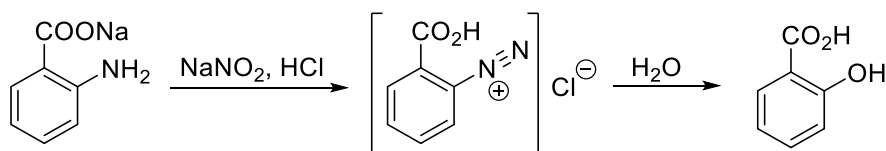
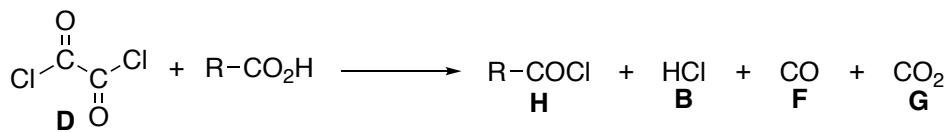
Обновленная схема реакций выглядит следующим образом:



Таким образом вещества **Д** и **Е** не содержат водород, так как исходное соединение **С** так же не содержит атомов водорода. Вещества **Д** и **Е** должны содержать хлор, так как из условия известно, что при реакции их с водой образуется **В** (HCl). В соответствии с молекулярной массой можно вывести брутто формулу **Е**: COCl_2 (фосген – это газ при нормальных условиях). Теперь из уравнения реакции можно высчитать простейшую формулу для вещества **Д**: $(\text{COCl})_{2m}$, где m – коэффициент из уравнения реакции. Если $m = 1$, то получаем $(\text{COCl})_2$ – оксалил хлорид или дихлорангидрид щавелевой кислоты, который представляет собой жидкость при нормальных условиях.



- 2) Напишем уравнения реакций, из которых найдем неизвестные вещества:



Литература:

Dess, D. B., & Martin, J. C. (1983). *Readily accessible 12-I-5 oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones. The Journal of Organic Chemistry*, 48(22), 4155–4156. doi:10.1021/jo00170a070

Boeckman, R. J., & George, K. M. (2009). *1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-one. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. doi:10.1002/047084289x.rt157m.pub2

Рекомендации к оцениванию:

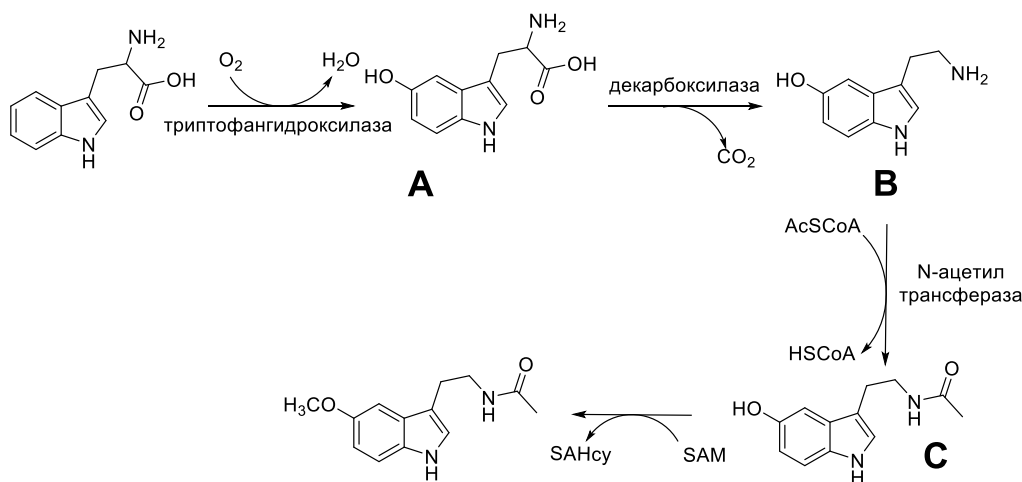
1. Структуры веществ **A-F** по 1 баллу 6 баллов
2. Продукты взаимодействия DMP со спиртами по 1 баллу 2 балла
3. Указание на разложение соли диазония со схемой реакции 1 балл
4. Указание на салициловую кислоту 1 балл

ИТОГО: 10 баллов

Задача 6

Решение

Структуры зашифрованных веществ представлены на схеме:



Триптофангидроксилаза будет гидроксилировать молекулу триптофана в положение 5 индольного фрагмента, после чего будет происходить отщепление карбоксильной группы с образованием молекулы **B** – серотонина, который вводят в реакцию ацилирования под действием ацетилкоэнзима-A. На последней стадии метильная группа из SAM будет замещать водород OH-группы.

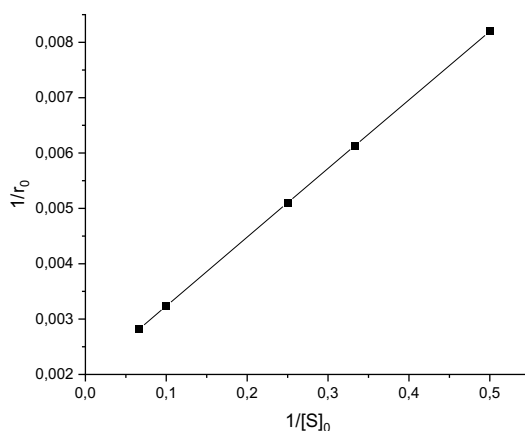
Врачи рекомендуют употреблять перед сном молоко, так как в нём содержится большое количество триптофана, из которого и синтезируется мелатонин в организме человека.

Приведём уравнение Михаэлиса-Ментен к зависимости $1/r_0$ от $1/S_0$ (двойные обратные координаты)

$$r_0 = \frac{r_m [S]_0}{[S]_0 + K_M} \Rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{[S]_0 + K_M}{r_m [S]_0} = \frac{1}{r_m} + \frac{K_M}{r_m} \frac{1}{[S]_0}$$

Исходя из экспериментальных данных график зависимости $1/r_0$ от $1/S_0$ будет подчиняться линейной зависимости и выглядеть следующим образом:

$1/[S]_0$, л/ммоль	0,50	0,33	0,25	0,10	0,067
$1/r_0$, (л*час)/мкг	0,0082	0,00613	0,0051	0,00324	0,00282



Вычислим K_M и r_m . Исходя из вида зависимости $1/r_0$ от $1/S_0$ можно заметить, что тангенс угла наклона будет показывать отношение K_M/r_m и будет равен $\operatorname{tg}\alpha = 0,0124$. Подставив в уравнение Михаэлиса-Ментен значение начальной скорости реакции при какой-то начальной концентрации субстрата (например, 3 ммоль/л), получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{K_M}{r_m} = 0.0124 \\ 163 = \frac{3r_m}{3 + K_M} \end{cases}$$

Тогда $K_M = 6,2 \pm 0,1$ ммоль/л, $r_m = 500 \pm 1$ мкг/(л*час) (погрешность в зависимости от округления при расчетах)

При добавлении ингибитора будет уменьшаться скорость образования комплекса субстрат-фермент, за счет того, что ингибитор будет связываться с активным сайтом фермента, тем самым, блокируя взаимодействие последнего с субстратом.

Рекомендации к оцениванию:

1. Структурные формулы А-С по 1 баллу 3 балла
2. Указание на серотонин и причину употребления молока перед сном по 0,25 балла, 0.5 балла
3. Вывод зависимости $1/r_0$ от $1/S_0$ 0.5 балла
4. График зависимости $1/r_0$ от $1/S_0$ 1 балл
5. Расчет K_M и r_m по 2 балла 4 балла
 - * Без указания размерности по 1 баллу
 - ** Без расчётов 0 баллов
6. Указание на ингибирование процесса образования комплекса фермент-субстрат и причину по 0,5 балла 1 балл

ИТОГО: 10 баллов