**Задание 1. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)**

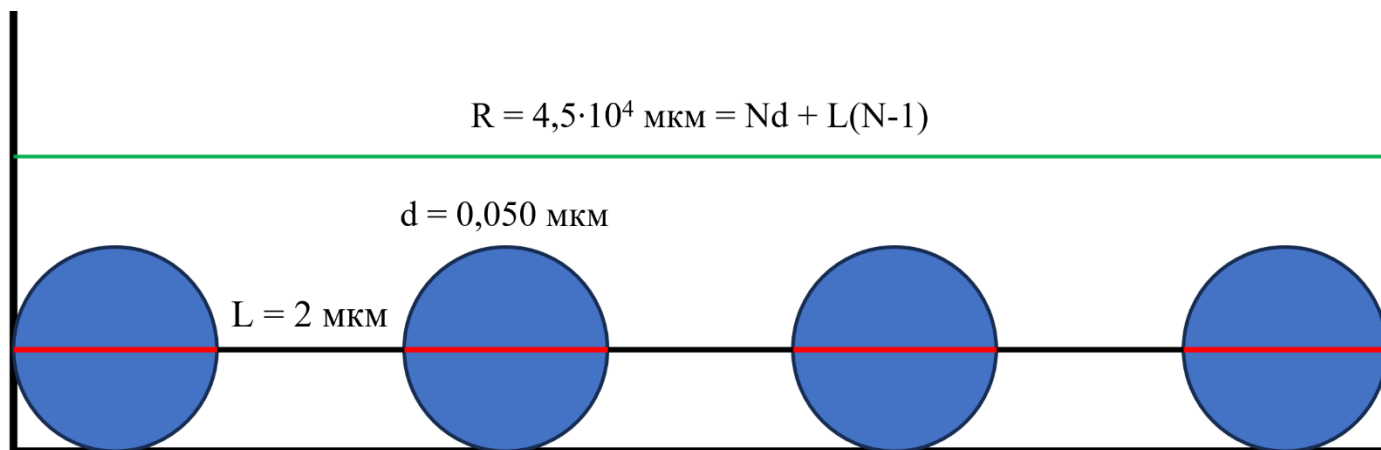
1. Тройка красного, зелёного и синего диодов называется «пиксель». Яркость каждого диода независима от другого, следовательно количество возможных цветов $N_{total} = N_{красн} \cdot N_{зелен} \cdot N_{син} = 256^3 = 2^{24} = 16777216$.

2. Судя по протеканию реакции азота с металлом, скорее всего **X** представляет собой нитрид неизвестного металла. С помощью рисунка фрагмента структуры **X** можно установить стехиометрию нитрида. Все малые атомы связаны только с большими, а все большие только с малыми и при этом КЧ у обоих атомов равно 4, поэтому отношение атомов равно 1:1. Также можно подсчитать число атомов в 1 элементарной ячейке. Четыре малых атома в верхней и нижней тупоугольной грани принадлежат элементарной ячейке на 1/6 своего объёма, в верхней и нижней остроугольной грани 6 малых атома принадлежат на 1/12 своего объёма и 1 малый атом полностью принадлежит элементарной ячейке. Тогда их число равно $4 \cdot 1/6 + 4 \cdot 1/12 + 1 = 2$ шт. Большие атомы лежащие на рёбрах с тупым углом принадлежит элементарной ячейке на 1/3 объёма, атомы лежащие на рёбрах с острым углом принадлежат элементарной ячейке на 1/6 своего объёма, тогда с учётом одного внутреннего большого атома их число равно $2 \cdot 1/3 + 2 \cdot 1/6 + 1 = 2$ шт. В итоге соотношение атомов в **X** равно $2:2 = 1:1$. Теперь воспользуемся массовым содержанием углерода в **Q**: $M(Q) = 12x/0,3130 = 38,33x$, где x – число атомов углерода в **Q**. При $x = 3$ получаем $M(Q) = 115$ г/моль, что за вычетом трех молярных масс CH_3 -групп дает 70 г/моль, что соответствует **M – Ga, Q – Ga(CH₃)₃, X – GaN**.

Уравнения реакций [1–4]: [1] $2Ga + 2NH_3 \xrightarrow{950^\circ C} 2GaN + 3H_2$; [2] $2Ga + N_2 \xrightarrow{t^\circ} 2GaN$;
[3] $Ga(CH_3)_3 + NH_3 \xrightarrow{1000^\circ C} GaN + 3CH_4$; [4] $2Ga + 3Hg(CH_3)_2 \xrightarrow{100^\circ C} 2Ga(CH_3)_3 + 3Hg$.

3. Средняя молярная масса смеси триметилгаллия (ТМГ) и аммиака равна $0,793 \cdot 22,4 = 17,76$ г/моль, а общее число моль газа в минуту равно $23,36 \cdot 10^3 / 22,4 = 1043$ мкмоль. По правилу «рычага» можно найти мольные доли газов в смеси: $\chi(TMG) = \frac{17,76-17}{115-17} = 0,7755\%$, $\chi(NH_3) = \frac{115-17,76}{115-17} = 99,22\%$. Тогда $n_t(TMG) = 0,007755 \cdot 1043 = 8,1$ мкмоль/мин, $n_t(NH_3) = 0,9922 \cdot 1043 = 1035$ мкмоль/мин.

4. Площадь подложки равна $(4,50 \text{ см})^2 = (4,50 \text{ см} \cdot 10^4 \text{ мкм/см})^2 = 2,03 \cdot 10^9 \text{ мкм}^2$. Заметим, что площадь, занимаемая кристаллами намного меньше, чем площадь подложки. На кристаллы приходится 7,9 мкг; рассчитаем число кристаллов, выросших на одной стороне подложки $4,50 \text{ см}$ ($4,50 \cdot 10^4 \text{ мкм}$), в это расстояние их умещается $4,50 \cdot 10^4 = N \cdot 50 \cdot 10^{-3} + 2(N-1) \rightarrow N = 21952$ шт. Участник Олимпиады может сделать приближение $2 \text{ мкм} \gg 0,050 \text{ мкм}$, $N \gg 1$ и тогда $N = 4,50 \cdot 10^4 / 2 = 22500$ шт. Это решение засчитывается полным баллом. В итоге на всю площадь подложки приходится $21952^2 = 4,82 \cdot 10^8$ штук. Тогда масса одного кристалла равна $7,9 / 4,82 \cdot 10^8 = 1,64 \cdot 10^{-8} \text{ мкг} = 1,64 \cdot 10^{-14} \text{ г}$, а его объём равен $1,64 \cdot 10^{-14} / 6,15 = 2,67 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$. Наконец, если принять кристалл за цилиндр, растущий из лунки, то площадь его основания $S = \pi R^2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$. На деле же диаметр кристаллов оказывается в два раза больше, чем диаметр лунок. Тогда высота одного кристалла равна $V/S = 1,36 \text{ мкм}$. Ниже приведен поясняющий расчёт числа кристаллов на подложке рисунок. Масштаб не соблюден.

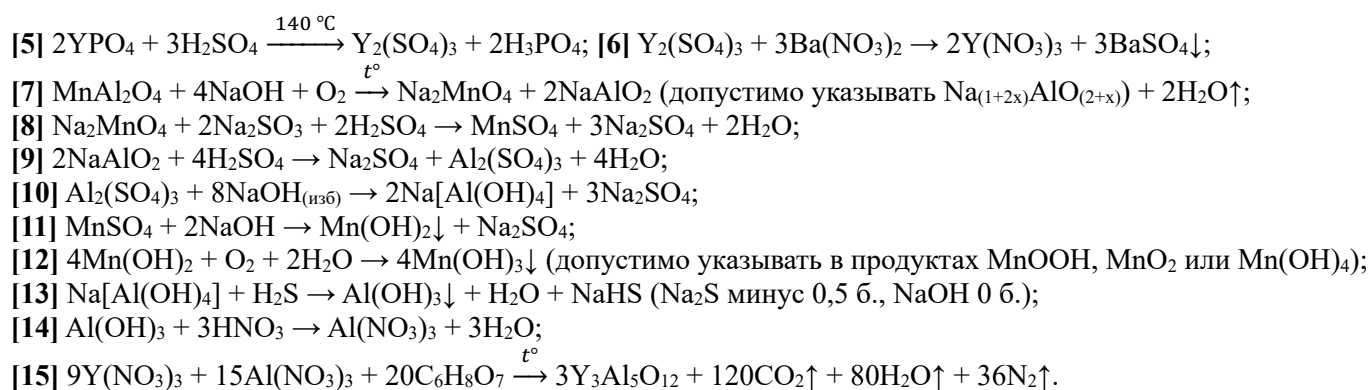


5. Рассчитаем молярную массу **Е** при условии, что из его фосфата образуется сульфат состава $E_2(SO_4)_3$: $M(E_2(SO_4)_3) = 5,000 \cdot 233 \cdot 3 / 7,500 = 466$ г/моль, что за вычетом трех молярных масс иона SO_4^{2-} и делением на 2 дает $M(E) = 89$ г/моль, а значит, **Е** – **иттрий Y**. Определим вещество **G**: $M(G) = 23x / 0,2788 = 82,5x \rightarrow x = 2$, $M(G) = 165$ г/моль. Зеленый цвет вещества **G** намекает на присутствие манганат-ионов в расплаве, что и подтверждается расчетом молярной массы, **G** – **Na₂MnO₄**. Значит **D** это не марганец, поскольку последний выпадает в осадок в виде гидроксида в реакции [11], а раствор содержит **D**. С помощью формулы вещества $Y_3D_5O_{12}$ можно установить степень окисления **D** = $(24 - 15) / 3 = +3$. Исходя из частой встречаемости **D** в минералах и тому, что этот металл – один из трёх самых распространённых элементов (а это O, Si, Al), можно сделать вывод о том, что **D** – **алюминий Al**. Из условия задачи можно предположить, что **L** представляет собой оксидный минерал состава $L - Al_2O_3 \cdot MnO_x$ и причем $1 \cdot 4 = 3 + x \Rightarrow x = 1$, **L** = **MnAl₂O₄**.

Зашифрованные в схеме вещества и элементы:

Шифр	D	E	F	G	H	I
Формула	Al	Y	$Y_2(SO_4)_3$	Na_2MnO_4	$Al_2(SO_4)_3$	NaAlO ₂ или $Na_{(1+2x)}AlO_{(2+x)}$
Шифр	K	L	N	O	T	W
Формула	$Y(NO_3)_3$	$MnAl_2O_4$	$Na[Al(OH)_4]$	$Al(OH)_3$	$MnSO_4$	$Al(NO_3)_3$

Уравнения реакций [5–15]:



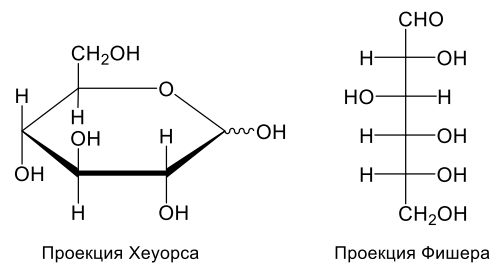
6. Искомая фраза – «Light of knowledge» (свет знаний).

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Пиксель, расчёт количества цветов – по 0,5 б. | 0,5+0,5 = 1 б. |
| 2. Вещества M , Q , X – по 1 б., уравнения реакций [1–4] – по 1 б. | 3·1+4·1 = 7 б. |
| 3. Расчёт скоростей $n_t(TMG)$ и $n_t(NH_3)$ – по 2 б. | 2·2 = 4 б. |
| 4. Площадь подложки – 1 б., кол-во кристаллов – 2 б., масса кристалла – 1 б., отношение V/S – 1 б. | 1+2+1+1 = 5 б. |
| 5. Символы элементов D , E , формулы веществ F – I , K , L , N , O , T , W и уравнения реакций [5–15] – по 1 б. | 12·1+11·1 = 23 б. |
| 6. Фраза со словами <i>Light</i> и <i>Knowledge</i> – 1 б. | 1 б. |
| Всего: | 41 балл |

Задание 2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Брожение используется в хлебопечении, виноделии, производстве кисломолочных продуктов и многих других областях пищевой промышленности. Жидкость, выделенная Бюхнером из дрожжей, представляет собой раствор ферментов. Уравнение сбраживания глюкозы: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$. Структурная формула глюкозы приведена справа.



2. Рассчитаем сначала количество вещества глюкозы и найдем теоретическое количество углекислого газа, а затем и выход реакции:

$n(C_6H_{12}O_6) = \frac{25,00 \cdot 0,93}{180} = 0,1292$ моль $\Rightarrow n_{\text{теор}}(CO_2) = 0,1292 \cdot 2 = 0,2584$ моль. $n_{\text{прак}}(CO_2) = n(BaCO_3) = \frac{41,98}{197} = 0,2131$ моль $\Rightarrow \eta = \frac{0,2131}{0,2584} = 82,5\%$. Найдем массу этанола и массу раствора для нахождения его массовой доли: $m(C_2H_5OH) = 0,2131 \cdot 46 = 9,803$ г, $m(CO_2) = 0,2131 \cdot 44 = 9,376$ г, $m(p - pa) = 25,00 + 150 - 9,376 = 165,6$ г $\Rightarrow \omega(C_2H_5OH) = \frac{9,803}{165,6} = 5,92\%$. Рассчитаем объём, который занимает 9,803 г чистого

этанола и отыщем его объёмную долю в растворе: $V(C_2H_5OH) = \frac{9,803}{0,789} = 12,42$ мл $\Rightarrow \varphi(C_2H_5OH) =$

$\frac{V_{C_2H_5OH}}{V_{C_2H_5OH} + V_{H_2O}} = \frac{12,42}{12,42 + 150} = 7,65\%$. Участник олимпиады может рассчитать объёмную долю этанола иначе:

$\varphi(C_2H_5OH) = \frac{12,42 \cdot 0,988}{165,6} = 7,41\%$, такой способ расчёта также принимается за правильный. Отметим, что на

самом деле последняя величина называется «объёмная концентрация» и выражает объём чистого вещества, который можно выделить из 100 мл раствора. По ГОСТ крепость спиртовых растворов выражают именно при помощи объёмной концентрации. Объёмная доля в свою очередь выражает объём чистого вещества V_1 , которое смешивали с объёмом V_2 других чистых веществ, причем $V_1 + V_2 = 100$ [V], для жидких растворов $V_1 + V_2 \neq V_{p-ра}$, поскольку разные молекулы в жидкости взаимодействуют друг с другом с различной энергией. Равенство $V_1 + V_2 = V_{p-ра}$ выполняется лишь для идеальных газов ($T \gg T_{кр}$, $P \ll P_{кр}$) и идеальных растворов, которых строго говоря не существует, но смеси многих веществ схожей химической природы (напр. метанол и изопропанол) могут быть очень близки к идеальным растворам и для них с хорошей точностью $V_1 + V_2 \approx V_{p-ра}$.

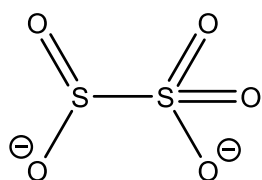
Более концентрированный раствор этанола можно получить при помощи перегонки (дистилляции) забродившей фракции. Бытовое название более концентрированного раствора этанола – самогон.

3. Эта деталь называется ректификационной колонной. С её помощью можно значительно повысить эффективность процесса дистилляции, за счёт непрерывного теплообмена между жидкой и паровой фазами внутри колонны. Собственное название получаемого продукта – спирт-ректификат. Однако, при помощи одной лишь дистилляции с ректификационной колонной при атмосферном давлении можно получить только азеотропный раствор (мольный состав раствора равен мольному составу паров) составом 95,57% спирта по массе. Практически безводный этанол можно получить при использовании химических осушителей, таких как безводный сульфат меди(II) или при помощи других химических реакций с водой, например путём добавления небольшого количества сложного эфира к спирту, а затем натрия, то можно добиться удаления воды, так как она будет затрачиваться на реакцию гидролиза сложного эфира. Наконец, можно использовать перегонку с ректификационной колонной при пониженном давлении, например ниже 70 мм. рт. ст. этанол не образует азеотропной смеси с водой. Безводный спирт называется абсолютным.

4. При нагревании виноградного сока с соляной кислотой происходит гидролиз олигосахаридов, в частности сахарозы: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (α -глюкоза) + $C_6H_{12}O_6$ (β -фруктоза). Сначала глюкозу окисляют иодом в щелочной среде: $R-CHO$ (или $C_6H_{12}O_6$) + I_2 + $3NaOH \rightarrow R-COONa$ (или $C_6H_{11}O_7Na$) + $2NaI$ + $2H_2O$. Одновременно с этим избыток иода диспропорционирует в щелочной среде: $6NaOH + 3I_2 \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$. При добавлении серной кислоты происходит обратный предыдущему процесс – сопропорционирование в кислой среде: $5NaI + NaIO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$. Наконец, иод, который не был восстановлен глюкозой, количественно вступает в реакцию с тиосульфатом натрия: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$. Рассчитаем количество вещества иода, ушедшего на окисление глюкозы: $n(I_2) = 25,00 \cdot 0,08250 - \frac{24,84 \cdot 0,1000}{2} = 0,8205$ ммоль. Тогда $C_m(C_6H_{12}O_6) = \frac{0,8205 \cdot 180}{1000} \cdot 100 = 14,77$ г/100 мл.

5. Ферменты – белковые молекулы, молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. От промышленных катализаторов они отличаются высокой специфичностью (подходят как правило только для одного субстрата) и эффективностью (быстрая конверсия), а также способностью работы только в очень ограниченном диапазоне внешних условий (температур, давлений и кислотности среды). При водно-термической обработке смеси крахмал подвергается ферментативному гидролизу с образованием олиго- и моносахаридов.

6. Оборудование может быть загрязнено различными микроорганизмами из окружающей среды, которые могут продуцировать в ходе брожения соединения, ухудшающие качество и безопасность итогового продукта.



пиросульфит-анион

Брутто-формулы компонентов Антиформина: хлорная известь – CaOCl_2 или $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$, кальцинированная сода – Na_2CO_3 , каустическая сода – NaOH . Для получения NaOH необходимо приготовить раствор поваренной соли в воде и провести электролиз с диафрагмой: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл-лиз}} 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. В этом процессе также образуется и хлор, который понадобится нам для синтеза хлорной извести при охлаждении по уравнению: $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{холод}} \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ (или CaOCl_2) + $2\text{H}_2\text{O}$. Ещё нужно синтезировать углекислый газ и гидроксид кальция из известняка,

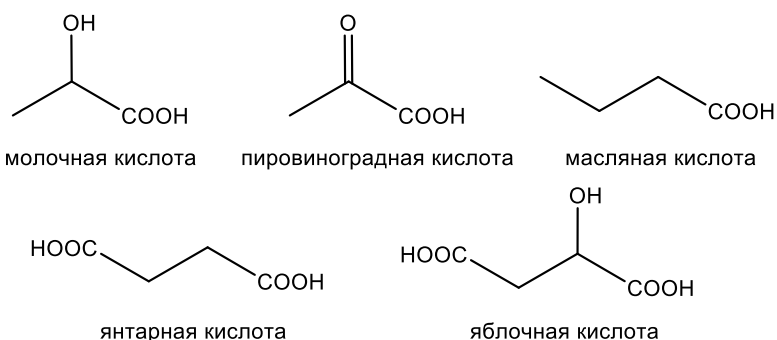
это можно осуществить его прокаливанием при высоких температурах: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + \text{CO}_2$. Гидроксид кальция образуется при взаимодействии негашеной извести с водой: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Получить кальцинированную соду можно двумя способами, взаимодействием $\text{NaOH}_{\text{тв}}$ и CO_2 с последующим нагреванием смеси для удаления воды: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (2-x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$. Второй способ заключается в пропускании избытка углекислого газа через водный раствор NaOH , так как недостаток CO_2 контролировать значительно труднее, нежели его избыток: $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$. Затем осуществляют «кальцинирование», то есть прокаливание полученной пищевой соды: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Данный способ является значительно более рациональным, чем первый, однако первый всё равно оценивается полным баллом. Определим формулу консерванта при помощи информации о массовых содержаниях серы и кислорода. Для этого определим соотношение этих элементов в данной соли: $n(\text{S}):n(\text{O}) = \frac{28,82}{32} : \frac{36,04}{16} = 0,9006:2,2525 = 2:5$. Предположим, что в состав консерванта входит два атома серы, тогда его молярная масса вычисляется по формуле: $M = \frac{32 \cdot 2}{0,2882} = 222 \text{ г/моль}$. Вычитая из молярной массы консерванта две молярные массы серы и пять молярных масс кислорода в остатке получаем 78 г/моль, что соответствует двум молярным массам калия $\Rightarrow$ **формула консерванта – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$** . Структурная формула аниона приведена на рисунке выше.

7. Структурные формулы кислот приведены справа. Уксусная кислота является одноосновной, поэтому со щелочью реагирует в соотношении 1 к 1, рассчитаем массовую концентрацию кислоты: $C_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{7,33 \cdot 0,0500 \cdot 60}{200} = 0,110 \text{ г/100 мл}$.

Для расчёта pH нам потребуется молярная концентрация уксусной кислоты: $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,110 \cdot 10}{60} = 0,01833 \text{ М}$. Пусть при диссоциации кислоты образуется x моль/л ионов водорода и x моль/л ацетат-ионов, тогда равновесная концентрация уксусной кислоты равна $0,01833 - x$.

Тогда исходя из известной константы кислотности уксусной кислоты отыщем x : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{x^2}{0,01833 - x}$. Поскольку $\frac{0,01833}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 1047 > 100$, то $0,01833 \gg x$, поэтому переменной в знаменателе можно пренебречь и решать квадратное уравнение с нулевыми коэффициентами b и c : $\frac{x^2}{0,01833 - x} \approx \frac{x^2}{0,01833} = 1,75 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 5,664 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Так как $x = [\text{H}^+]$, то отсюда получаем **pH = $-\log_{10}(5,664 \cdot 10^{-4}) = 3,25$** .

8. Образующиеся в ходе окисления железа(II) ионы железа(III), вследствие гидролиза, дают довольно интенсивную окраску раствора, что мешает определить конечную точку титрования вследствие наложения цвета индикатора и ионов железа(III). Добавление фосфорной кислоты позволяет связать железо(III) в бесцветные гидрофосфатные и дигидрофосфатные комплексы железа(III). В растворе индикатор находится в равновесии между окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формами: $\text{Ind}_{\text{Ox}} + x\text{e}^- = \text{Ind}_{\text{Red}}$, когда в растворе появляется избыток окислителя или восстановителя, происходит превращение одной формы индикатора в другую, что приводит к изменению окраски раствора. Напишем уравнения реакций окисления этанола и железа(II), которые протекают при титриметрических определениях: $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COOH} + 11\text{H}_2\text{O}$, $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем концентрации растворов дихромата калия и железа(II), которые использовались для титрований: $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{4,9392}{294 \cdot 1} = 0,01680 \text{ М}$, $C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,0168 \cdot 20,00 \cdot 6}{21,07} = 0,09568 \text{ М}$. Найдём массу навески соли Мора: $m((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,09568 \cdot 392}{2} = 18,75 \text{ г}$. Общее количество дихромата калия, взятое для обратного титрования равно $20,00 \cdot 0,0168 = 0,336 \text{ ммоль}$, а ушедшее на титрование железа(II) равно $\frac{18,94 \cdot 0,09568}{6} = 0,302 \text{ ммоль}$. Значит количество вещества дихромата калия, ушедшее на окисление этилового спирта равно $0,336 - 0,302 = 0,034$



ммоль, тогда в 1/25 части раствора массой 0,1547 г содержится $n(C_2H_5OH) = 0,034 \cdot \frac{6}{4} = 0,051$ ммоль.

Поскольку такая масса раствора занимает $\frac{0,1547}{0,94} = 0,1646$ мл, то объёмная концентрация этанола в его

концентрированном растворе находится по формуле: $\varphi(C_2H_5OH) = \frac{0,051 \cdot 46 \cdot 10^{-3}}{0,789 \cdot 0,1646} \cdot 25 = 45,16\%$. Поскольку

плотность этанолсодержащего остатка равняется плотности раствора из п.2, то объёмную концентрацию этанола в этом остатке можно принять равной тем же 7,41%. Тогда исходная забродившая фракция содержит

$230 \cdot 0,4516 + 3221 \cdot 0,0741 = 342,5$ мл этанола, а искомая объёмная доля спирта равна $\frac{342,5}{342,5+3128} = 9,87\%$

или $\frac{342,5}{3450} = 9,93\%$. Массовая доля этанола рассчитывается по уравнению: $\omega(C_2H_5OH) = \frac{342,5 \cdot 0,789}{3450 \cdot 0,985} = 7,95\%$.

Система оценивания:

1. Каждый продукт питания – по 1 б., указание на раствор ферментов – 1 б., уравнение сбраживания – 1 б., структурная формула глюкозы – 1 б. $2 \cdot 1 + 1 + 1 + 1 = 5$ б.
2. Выход реакции – 1 б., массовая и объёмная доли этанола по 1 б., указание на дистилляцию и самогон – по 1 б. $1 + 2 \cdot 1 + 1 + 1 = 5$ б.
3. Название детали, спирт-ректификат, способ получения ~100% спирта и его название – по 1 б. $1 + 1 + 1 + 1 = 4$ б.
4. Упоминание гидролиза олигосахаридов, уравнение гидролиза – по 1 б., 4 уравнения реакций – по 1 б., массовая концентрация глюкозы – 2 б. $1 + 1 + 4 \cdot 1 + 2 = 8$ б.
5. Определение фермента – 1 б., три отличия по 0,5 б., ферментативный гидролиз крахмала – 1 б. $1 + 3 \cdot 0,5 + 1 = 3,5$ б.
6. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности – по 0,5 б., брутто-формулы веществ – по 1 б., рациональные способы получения – по 2 б., если способ нерациональный – 1 б., если не указаны условия проведения реакции – минус 0,5 б за способ получения. Брутто- и структурная формула консерванта – по 1 б., расчёт – 0,5 б. $2 \cdot 0,5 + 3 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 0,5 = 12,5$ б.
7. Структурные формулы кислот – по 1 б., массовая концентрация уксусной кислоты и рН – по 1 б. $5 \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 7$ б.
8. Роль фосфорной кислоты – 1 б., механизм действия индикаторов – 1 б., уравнения реакций в ионной форме – по 2 б., масса навески соли Мора – 2 б., объёмная концентрация этанола в забродившей фракции – 5 б., массовая доля – 1 б. $1 + 1 + 2 \cdot 2 + 2 + 5 + 1 = 14$ б.

Всего:

59 баллов

Задание 3. (автор А.С. Романов)

1. Вещество С можно вычислить сразу, поскольку $m(C) = 2,24 - 1,12 = 1,12$ г, тогда $M(C) = 1,12/0,04 = 28$ г/моль, что соответствует $C = Si$. Ясно, что формулу вещества А можно представить в виде BSi_n , где В – элемент, которые образует простое вещества В, а n – дробное или целое число. Тогда индексы 1 : n соотносятся как $1,12/M(B) : 0,04 = 28n/M(B) : n \Rightarrow M(B) = 28n$. Подставляя $n = 2$, получаем $B = Fe$ и $A = FeSi_2$, дисилицид железа. Уравнение реакции: $[1] Fe + 2Si \rightarrow FeSi_2$.

2. Из массового содержания кислорода получим формулы для расчёта молярных масс веществ:

Шифр	D	E	F	G	H
М, г/моль	$35,33n$	$30n$	$33n$	$36,4n$	-

Оксид, который получают из Е это FeO , что можно подтвердить по массовому содержанию кислорода в нём. Молярная масса Е равна $18x/0,2000 = 90x = 30n$. Можно выбрать наименьшие целые x и n , при которых выполняется это равенство, это пара $x = 1$ и $n = 3$, но поскольку Е содержит железо, получается $90 - 56 - 48 < 0$, тогда подставляя $x = 2$, $n = 6$ получаем $M(E) = 180$ г/моль, за вычетом двух молекул воды, четырёх атомов кислорода и атома железа имеем 24 г/моль, что соответствует двум $(13 - 11)$ атомам углерода, тогда $E = FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Судя по условию задачи (аммиак в схемах [X], [Y], окисление катиона до азота), можно предположить, что катион из G является катионом аммония. Повышение рН почвы при добавлении этой кислой соли возможно только в том случае, если соль образована слабой многоосновной кислотой, что наводит мысль на фосфорную кислоту, которая является источником фосфора в удобрениях. В таком случае $F = (NH_4)_2HPO_4$. Синтез алмаза можно осуществить из графита $H = C_{(гр.)}$. Наконец, подставляя $n = 3$ для вещества D, получаем $M(D) = 106$ г/моль, за вычетом трёх атомов кислорода имеем 58 г/моль на оставшиеся 3 атома, несложным перебором (вспомнив, что в состав этого последнего вещества по условию задачи должен входить натрий) получаем $D = Na_2CO_3$. По массовому содержанию кислорода можно выйти на $G = V_2O_5$. Запишем уравнения реакций:

[2] $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \xrightarrow{\approx 1000^\circ\text{C}} 2\text{Na} + 3\text{CO}$; [3] $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$; [4] $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; [5] $\text{FeC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2$; [6] $2\text{NH}_4^+ - 6\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{H}^+$; [7] $\text{C}_{(\text{гр.})} \xrightarrow[\approx 2000^\circ\text{C}, 60000 \text{ атм}]{200^\circ\text{C}} \text{C}_{(\text{алм.})}$. Способ, по которому получили первые синтетические алмазы называется *взрывным*. Отметим, что в наше время алмазы получают в специальных прессах, используя в качестве катализатора реакции хлорид натрия.

3. Запишем схему реакции [X]: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{X} + 12\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 9\text{H}_2\text{O}$, ясно, что весь натрий, фосфор и ванадий содержатся в X. Предполагая, что весь фосфор перешёл в X в виде фосфата, получаем (учитывая, что X – четырехэлементное вещество) коэффициенты: справа 19 кислорода (если весь PO_4^{3-} находится в X, то весь кислород в нём обеспечивается за счёт $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), слева $3x + 5y = 19 \Rightarrow x < 6$; справа 7 углерода, слева $x + z = 7 \Rightarrow$ целое $y = 2$ получаем только при $x = 3 \Rightarrow z = 4$. Написав уравнение реакции, получаем $\text{X} = \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

[X] $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 4\text{C} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 12\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 9\text{H}_2\text{O}$.

Проведем аналогичные рассуждения для реакции [Y]: $0,78\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,22\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Y} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 1,22\text{CO} + 5,44\text{H}_2\text{O}$, справа водорода $12 + 5,44 \cdot 2$, слева водорода $4x + 18 = 22,88 \Rightarrow x = 1,22$. Справа углерода 3,22, слева $z + 2,44 = 3,22 \Rightarrow z = 0,78$. Записав уравнение реакции получаем $\text{Y} = \text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7$.

$0,78\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,22\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 1,22\text{CO} + 5,44\text{H}_2\text{O}$.

Для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ степень окисления ванадия вычисляется по уравнению электронейтральности: $3 + 2x - 9 = 0 \Rightarrow x = 3$; для $\text{Na}_{1,56}\text{Fe}_{1,22}\text{P}_2\text{O}_7$ можно поступить аналогично: $1,56 + 1,22x - 4 = 0 \Rightarrow x = 2$.

4. По обсуждению проблемы локализации и автолокализации химических реакций в твердой фазе можно понять, что топохимия – раздел химии, изучающий реакции с твердыми веществами, протекающими на границе раздела (локально) твердой фазы с другой фазой. Можно подумать, что все реакции с твердыми телами – топохимические, однако, не стоит забывать, что реакция может протекать и внутри фазы твердого тела, а также по всей поверхности (не локально) твердого тела. Кстати, типичным примером топохимической реакции является коррозия железных изделий на воздухе, которая начинается на поверхности в области (локально), где повреждена защитная плёнка оксида или где присутствует дефект кристаллической решетки. Возникнув в каком-то месте, реакция продолжается в соседних областях кристалла (автолокализация процесса).

Запишем соотношение $\text{M}(\text{NO}_x)/\text{M}(\text{NO}_y) = 1,47 = (14 + 16x)/(14 + 16y) \Rightarrow 6,58 = 16x - 23,52y$, простым перебором получаем NO и N_2O . Запишем уравнения реакций:

[8] $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$; [9] $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$; [10] $4\text{NH}_4\text{ClO}_4 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$; [11] $2\text{NH}_4\text{ClO}_4 \xrightarrow{380^\circ\text{C}} \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Отметим, что в качестве побочных продуктов в реакциях [10] и [11] образуются (в малых количествах) и ClO_2 , HCl, N_2 , NOCl, NO_2 .

Дорогие участники Олимпиады! Вы можете ознакомиться с упомянутыми в задаче работами по ссылкам:

Kosova, N. V. Perspective Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries / N. V. Kosova, D. O. Semykina // Chemistry for Sustainable Development. – 2021. – Vol. 29, No. 3. – P. 333-345. – DOI 10.15372/CSD2021311. – EDN IGVHCL.

Boldyrev, V. V. (2006). Thermal decomposition of ammonium perchlorate. Thermochimica Acta, 443(1), 1–36. doi:10.1016/j.tca.2005.11.038

Система оценивания:

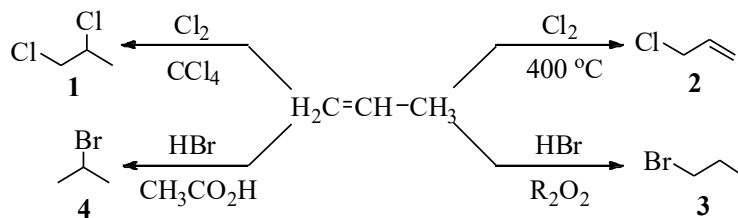
1. Формулы веществ A – C, уравнение реакции [1] и название вещества A – по 1 б. $3 \cdot 1 + 1 + 1 = 5 \text{ б.}$
2. Формулы веществ D – H, уравнения реакций [2] – [7], способ синтеза – по 1 б. $5 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 1 = 12 \text{ б.}$
3. Формулы веществ X, Y и уравнения реакций [X], [Y] – по 2 б., степени окисления ванадия и железа – по 1 б. $2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 10 \text{ б.}$
4. Определение топохимии – 4 б., уравнения реакций [8] – [11] по 1 б. $4 + 4 \cdot 1 = 8 \text{ б.}$

Всего:

35 баллов

Задание 4. (авторы Д.Е. Насохов, А.С. Чубаров, автор введения В.А. Емельянов).

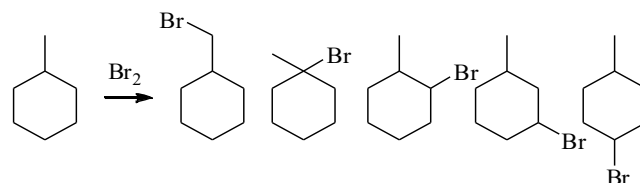
1. Хлор в растворе четырёххлористого углерода вступает в реакцию с алкенами по ионному механизму, в результате чего происходит присоединение хлора по кратной связи с образованием 1,2-дихлорпропана (1). При высоких температурах присоединение хлора по кратной связи становится обратимым, в тоже



время, при высоких температурах происходит гомолитический разрыв молекулы хлора, далее свободный радикал атакует молекулу пропена с образованием аллильного радикала. На следующей стадии цепного механизма происходит атака молекулы хлора и выделение 3-хлорпропена (2). В присутствии пероксидов бромоводород присоединяется к двойной связи против правила Марковникова. Реакция протекает по радикальному механизму, и атакующей частицей выступает $\text{Br}^\cdot$, которая присоединяется к пропену с образованием более устойчивого вторичного радикала. Образующийся радикал атакует молекулу бромоводорода, что приводит к 1-бромпропану (3) и генерации радикала брома. В растворе уксусной кислоты молекула HBr присоединяется по электрофильному механизму, на первой стадии образуется изопропилный карбокатион, который в дальнейшем реагирует с бромид анионом, превращаясь в 2-бромпропан (4).

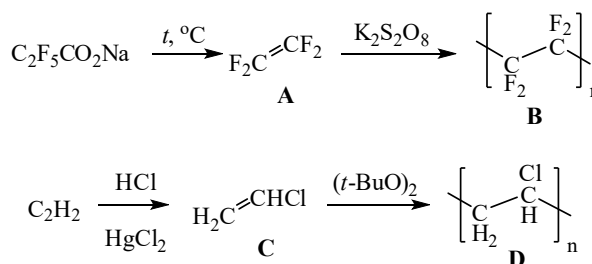
2. Диссоциация молекулярного хлора приводит к образованию атомарного хлора. Поскольку атом является электронейтральной частицей, заряд радикала хлора будет равен нулю. К гомолитическому распаду молекулы может также приводить облучение светом, однако, из всех галогенов хлор является наиболее прочной молекулой, поэтому, для этого требуется использовать УФ-излучение.

3. Радикальное бромирование метилциклогексана приводит к образованию пяти монобромпроизводных (если не учитывать образование оптических изомеров). Соотношение атомов водорода, соответствующих различным продуктам бромирования в молекуле субстрата равно 3:1:4:4:2. Таким образом, соотношение



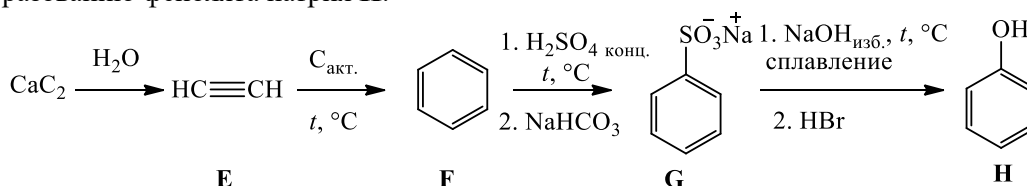
продуктов монобромирования будет равно $(3 \cdot 1) : (1 \cdot 1600) : (4 \cdot 100) : (4 \cdot 100) : (2 \cdot 100)$. Перемножив, получим 3:1600:400:400:200. Следовательно, **основной** продукт данной реакции галогенирования 1-бром-1-метилциклогексан. Его мольная доля в смеси продуктов равна: $\frac{1600}{3+1600+400+400+200} \cdot 100\% \approx 62\%$.

4. Пиролиз натриевой соли пентафторпропионовой кислоты приводит к образованию тетрафторэтилена А, формулу которого можно получить простым вычитанием CO_2 и NaF из формулы исходного соединения. Свободнорадикальная полимеризация А даёт тефлон В. В присутствии HgCl_2 , как катализатора, хлороводород присоединяется к ацетилену, давая при этом винилхлорид С. Дальнейшая полимеризация приводит к образованию поливинилхлорида (ПВХ) D.



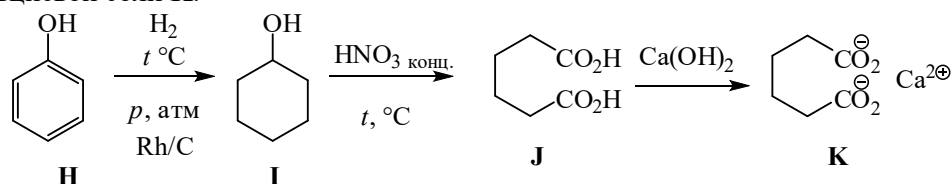
5. Магнитно-резонансная томография (МРТ) — способ получения томографических (послойных) изображений для медицинского исследования внутренних органов и тканей с использованием явления ядерного магнитного резонанса. Контрастное вещество — это особое вещество позволяющее наблюдать очаги поражения или патологии на фоне окружающих тканей, в идеале как «огонь в ночи». МРТ томографы имеют в своей основе мощный магнит и все хорошо магнитящийся металлы (например, железные изделия) будут к нему притягиваться. По этой причине запрещено проносить металлические изделия на анализ МРТ.

6. При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен Е. Тримеризация ацетилена в присутствии активированного угля приводит к образованию бензола F. В присутствии серной кислоты бензол сульфuriруется по электрофильному механизму с образованием бензолсульфоновой кислоты, нейтрализация которой гидрокарбонатом натрия приводит к образованию соли G. Дальнейшее сплавление с избытком щёлочи приводит к образованию фенолята натрия H.

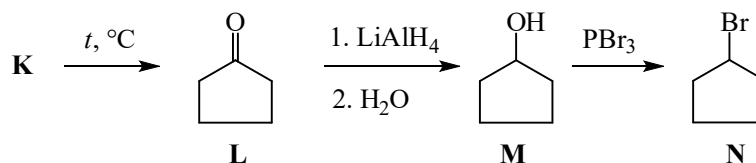


Фенол в присутствии катализаторов на основе платиновых элементов вступает в гидрирование с образованием циклогексанола I. Дальнейшее окисление азотной кислотой приводит к разрыву цикла и получению адипиновой кислоты J. Взаимодействие адипиновой кислоты с гидроксидом кальция приводит к

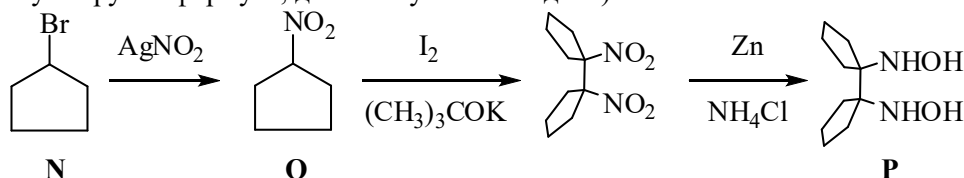
образованию кальциевой соли **K**.



Пиролиз кальциевой соли сопровождается декарбоксилированием с образованием циклопентанона **L**. Обработка тетрагидридоалюминатом лития является классической лабораторной методикой восстановления карбонильных соединений до спиртов, таким образом, вещество **M** – циклогексанол. Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора приводит к замещению гидроксильной группы на галоген, следовательно, вещество **N** – циклопентилбромид. Добавлении нитрита серебра к галогенпроизводному приводит к тому, что ион серебра «связывает» галогенид-анион, а нитрит ион нуклеофильно атакует субстрат, следовательно, вещество **O** это нитроциклопентан.



Нитропроизводные вступают в анион-радикальную димеризацию в присутствии оснований, которым в данном случае является *трет*-бутилат калия. Цинковая пыль в растворе хлорида аммония является мягким восстановителем, позволяющим провести неполное восстановление нитрогруппы до *N*-алкилгидроксиламинов, что используется в синтезе соединения **P** (о том, что восстановление протекает не до аминов свидетельствует брутто-формула, данная в условии задачи).



Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений 1-4 по 1,5б.
2. Заряд радикала 0,5б., облучение 0,5б.
3. Основной продукт бромирования 1,5б., расчёт мольной доли 1,5б.
4. Структуры соединений **A-D** и названия полимеров по 1,5 б.
5. МРТ 1б., контраст 1б., опасность МРТ при наличии металла 1б.
6. Структуры соединений **E-P** по 1,5 б.

Всего:

$$\begin{aligned}
 1,5 \cdot 4 &= 6 \text{ б.} \\
 0,5 + 0,5 &= 1 \text{ б.} \\
 1,5 + 1,5 &= 3 \text{ б.} \\
 1,5 \cdot 6 &= 9 \text{ б.} \\
 1 + 1 + 1 &= 3 \text{ б.} \\
 1,5 \cdot 12 &= 18 \text{ б.} \\
 \hline
 &40 \text{ баллов}
 \end{aligned}$$