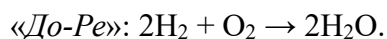
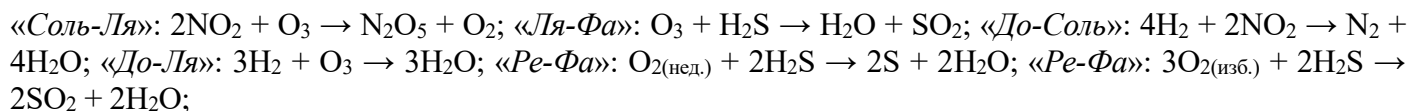
**Задание 1. (автор А.С. Романов)**

1. Основные компоненты воздуха (земной атмосферы) это N_2 и O_2 , при этом молярная масса диоксида азота делится на 16, давая 2 г/моль, что соответствует водороду. Тогда «До» – H_2 , «Ре» – O_2 . Обычно «лающий» звук издает пробирка, наполненная смесью водорода и кислорода, а звук «Па!» издается, когда поджигают чистый водород в пробирке. Уравнение реакции:

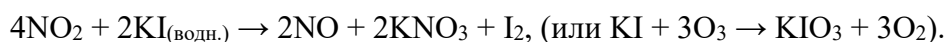
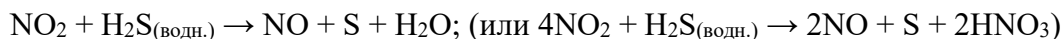
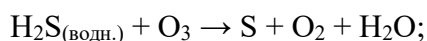
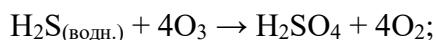
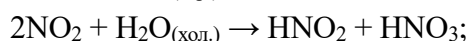
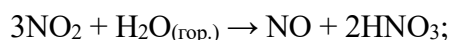


2. Заметим, что «Ля» получают из O_2 , при этом не используя другие вещества. Тогда «Ля» в своём составе содержит только атомы кислорода и единственный вариант «Ля» – O_3 . Поскольку «Ми» получается при реакции O_3 и H_2 , то «Ми» – H_2O . Получим формулу для расчёта молярной массы «Фа». В 100,0 г H_2O содержится 11,11 г водорода, тогда в 100,0 г «Фа» содержится $11,11/1,889 = 5,881$ г водорода, тогда $M(\text{«Фа»}) = 100,0x/5,881 = 17x$, где x – число атомов водорода в формульной единице «Фа». При $x = 1$ получаем «Фа» = OH , что не соответствует химическому смыслу, однако при $x = 2$ получаем «Фа» = H_2S . Второй вариант «Фа» = H_2O_2 не подходит, поскольку пероксид водорода не реагирует с кислородом. Молярная масса газа «Соль» лежит в интервале от 34 до 48 г/моль, что существенно сужает круг поиска. Единственным окрашенным газом с подходящей молярной массой является «Соль» = NO_2 . Уравнения реакций:

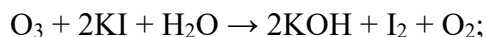
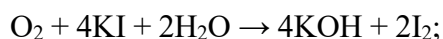


3. Черное-фиолетовое простое вещество, которое является одним из продуктов реакций, не может быть получено из веществ «До» – «Ля», а значит его источником служит бинарная калийная соль «Си» = KI . Одни из возможных 10 химических реакций:

Интервалы:



Аккорды:



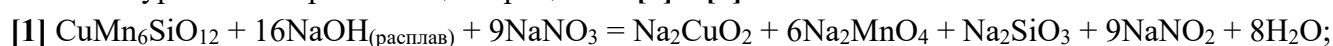
Система оценивания:

1.	Указание на H_2 и O_2 , уравнение реакции – по 1 б., объяснение – 0,5 б.,	$1 \cdot 2 + 1 + 0,5 = 3,5 \text{ б.}$
2.	Формулы «Ми» – «Ля» по 1 б., уравнения реакций – по 1 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 6 = 10 \text{ б.}$
3.	Формула «Си» и уравнения реакций – по 1 б.	$1 + 1 \cdot 10 = 11 \text{ б.}$
	Всего:	24,5 балла

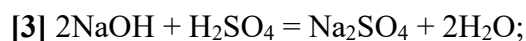
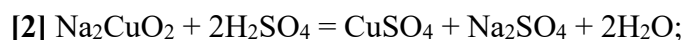
Задание 2. (автор И.А. Гаркуль)

1. Сначала определим формулу Абсвюрмбахита. Так как хлорид в формулах, будучи анионом, записывается в конце, то помимо кислорода вторым неметаллом может быть Se или Si, поскольку неметалла с двухбуквенным символом, начинающимся на «М», не существует. По химическим превращениям [8] и [9] (выпадение белого осадка в кислой среде, впоследствии растворяющегося в плавиковой кислоте с образованием комплексной кислоты) выбор определяется в пользу кремния. Далее необходимо определиться с металлами, символы которых состоят из двух букв, причем первый металл начинается на «С», а второй – на «М». Возможные варианты на «С»: Ca, Cr, Co, Cu, Cd, Cs, Ce. Возможные варианты на «М»: Mg, Mn, Mo. Элементы, не имеющие стабильных изотопов (Cn, Cf, Md, Mt, Mc), рассматривать в данном случае нецелесообразно, поскольку эти элементы даже не встречаются в природе. Образование голубого раствора при обработке плава разбавленной соляной кислотой наводит на мысль о присутствии меди, поскольку только ее акваион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ из упомянутых вариантов придает голубую окраску водному раствору (наличие в минерале очень сильного восстановителя Cr^{2+} , который также мог бы давать небесно-голубую окраску раствора, крайне маловероятно). Тогда по условию нахождения металлов в одном периоде, вторым металлом является марганец, тогда формула Абсвюрмбахита – $\text{CuMn}_6\text{SiO}_{12}$.

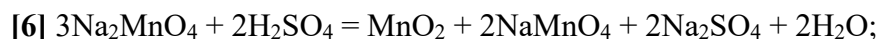
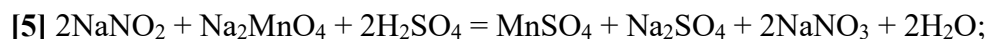
Запишем уравнения протекающих процессов [1] – [9]:



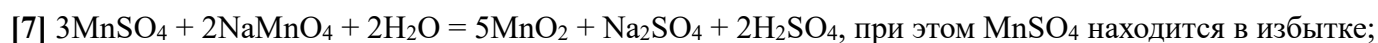
Далее, к смеси NaOH , Na_2SiO_3 , NaNO_3 , Na_2CuO_2 и $6\text{Na}_2\text{MnO}_4 + 9\text{NaNO}_2$ добавляют избыток разбавленной серной кислоты. При этом первые 4 компонента не взаимодействуют с остальными и реагируют (кроме NaNO_3) с H_2SO_4 по отдельности:



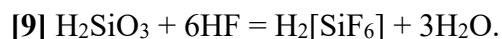
В кислой среде нитрит натрия окисляется манганатом(VI) натрия, при этом по стехиометрии реакции на 1 моль Na_2MnO_4 требуется 2 моль NaNO_2 , значит Na_2MnO_4 находится в избытке (в смеси молярное отношение этих веществ равно 1 к 1,5) и будет диспропорционировать в кислой среде с образованием MnO_2 и NaMnO_4 :



Заметим, что в продуктах реакций [5], [6] присутствуют MnSO_4 и NaMnO_4 соответственно, которые в кислой среде сопропорционируют с образованием MnO_2 :



Суммарно при соотношении $\text{Na}_2\text{MnO}_4 : \text{NaNO}_2 = 1 : 1,5 = 2 : 3$ имеем:



Далее необходимо определить состав Бахчисарайцевита. Два s-элемента из 3 периода это Na и Mg, и скорее всего их общее количество равно количеству кристаллизационной воды. Подсказка о простом веществе, и множестве аллотропных модификаций, позволяет догадаться о наличии в минерале фосфора, а чаще всего фосфор в минералах встречается в виде ортофосфат-иона. Промежуточная формула в соответствии с условием: $\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_4 \cdot (x+y)\text{H}_2\text{O}$. При нагревании Бахчисарайцевита масса уменьшается на 18,7% из-за удаления воды, откуда можем составить уравнение:

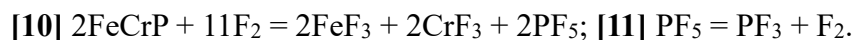
$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \text{M}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (x+y) / \text{M}[\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_4 \cdot (x+y)\text{H}_2\text{O}] = 18(x+y) / [23x + 24y + 95 \cdot 4 + 18(x+y)] = 0,187.$$

При упрощении получаем $10,333x + 10,146y = 71,06$. Из условия электронейтральности частицы можно составить уравнение $xZ(\text{Na}^+) + yZ(\text{Mg}^{2+}) = 4Z(\text{PO}_4^{3-})$, дающее $x + 2y = 12$. Далее решая систему из двух линейных уравнений, получаем ответ $y = 5$ и $x = 2$, откуда формула Бахчисарайцевита – $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При конденсации паров фосфора образуется белый фосфор Р₄.

2. Определение формулы Андрейивановита целесообразно начать с металлов, присутствующих в хромированной стали. Основную часть любой стали составляет железо, а в хромистой стали также

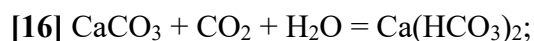
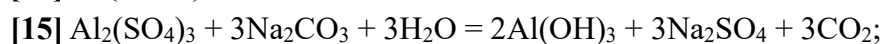
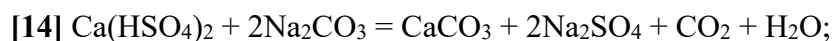
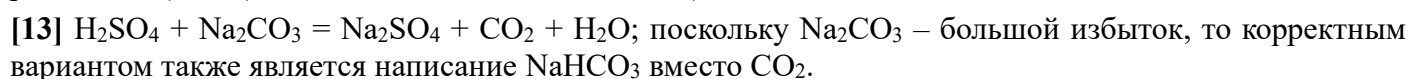
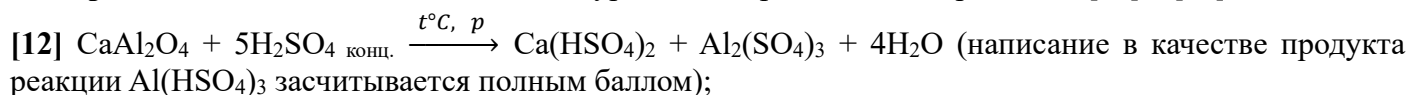
присутствует хром. Таким образом, это Fe и Cr (подтверждается условием о том, что в ПСХЭ их разделяет всего один элемент). Для нахождения третьего элемента обратимся к условию образования, при сгорании минерала в атмосфере фтора, летучего соединения с плотностью по воздуху равной 4,35. Молярная масса такого соединения составляет $M \approx 4,35 \cdot 29 \approx 126$ г/моль. Если из этой массы последовательно вычитать атомную массу фтора, то при наличии 5 атомов фтора остаток составит 31 г/моль, что соответствует фосфору. Таким образом, речь идет о соединении PF_5 , которое при разложении образует PF_3 и F_2 , что подтверждается расчетом: $M(PF_5)/M(PF_3) = 126/88 = 1.43$.

Поскольку в Андрейивановите атомы всех элементов находятся в равном мольном соотношении, то **Андрейивановит – $FeCrP$** . Запишем уравнения протекающих процессов [10], [11]:



Отличие хромированной стали от хромистой в том, что хромированная сталь – это сталь с покрытием из хрома, а хромистая сталь – это легированная хромом сталь.

3. В Дмитрийивановите по условию содержится 3 элемента, один из которых кислород, массовая доля которого достаточно велика (40,49%). Тогда логичнее всего искать металлы с небольшой молярной массой. Так как все элементы находятся в разных периодах, то 2 период не рассматриваем. Остаются 3 и 4 периоды, так как дальше масса металлов уже будет сильно больше для разумного решения. Вспомним про условие об одной общей букве в символах металлов, а также то, что они находятся в разных группах. При нейтрализации кислого раствора карбонатом натрия выпадает два осадка, значит в исходном минерале должны находиться два металла, катионы которых осаждаются карбонат-ионом, следовательно, натрий не подходит. Тогда возможны следующие варианты: Mg-Ga, Al-Ca. В обоих случаях будет происходить выпадение осадков при добавлении карбоната натрия, причем один из осадков будет растворяться при пропускании углекислого газа ($Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$), а второй будет растворяться в избытке щелочи ($Na[Al(OH)_4]$ и $Na[Ga(OH)_4]$). По массовой доле кислорода подходит вариант с 4 атомами кислорода (получается целая молярная масса), тогда молярная масса составит $16 \cdot 4 / 0.4049 \approx 158$ г/моль, а за вычетом четырех молярных масс кислорода $158 - 16 \cdot 4 = 94$ г/моль, что соответствует молярным массам (Mg+Ga) и (Ca+2Al), однако по заряду соединение « $MgGaO_4$ » невозможно при степени окисления кислорода «-2», а формула $CaAl_2O_4$ химически корректна. Подытоживая все вышеперечисленное, истинная формула **Дмитрийивановита – $CaAl_2O_4$** . Запишем уравнения протекающих процессов [12] – [17]:



Примечание: действительно, при избытке карбонат-ионов даже в присутствии сульфат-ионов образуется именно $CaCO_3$, поскольку $K_s(CaCO_3)/K_s(CaSO_4) = 1,52 \cdot 10^{-4}$. Андрейивановит назван в честь доктора геолого-минералогических наук Андрея Валерьевича Иванова. Дмитрийивановит назван в честь Дмитрия Андреевича Иванова, русского геолога, минералога и петролога. Название у последнего минерала – Владимиривановит, в честь минералога Владимира Георгиевича Иванова.

Система оценивания:

1.	Формулы Абсвюрмбахита и Бахчисарайцевита – по 1 б., уравнения реакций [1] – [9] по 1 б. Формула и название белого фосфора – по 0,5 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 9 + 0,5 \cdot 2 = 12$ б.
2.	Формула Андрейивановита – 1 б., уравнения реакций [10], [11] по 1 б. Отличие сталей – 0,5 б.	$1 + 1 \cdot 2 + 0,5 = 3,5$ б.
3.	Формула Дмитрийивановита – 1 б., уравнения реакций [12] – [17] по 1 б., название минерала – 0,5 б, имена и фамилии ученых – по 0,5 б.	$1 + 1 \cdot 6 + 0,5 + 0,5 + 0,5 = 8,5$ б.
Всего:		24 балла

Задание 3. (автор М.Е. Жежера)

1. Молярная масса белого фосфора (P_4) составляет 124 г/моль. Следовательно, молярная масса **A** равна $124 / 4 = 31$ г/моль, что соответствует **красному фосфору**.

Зарядовое число фосфора – 15. Элемент с зарядовым числом на 1 больше – это сера (16). Таким образом, спички назывались **серными**.

Коробок модифицировали: на одну из его сторон **нанесли абразив**. При трении головки спички (содержащей в основном бертолетову соль и восстановитель) о такую поверхность, смесь разогревается и воспламеняется. Ранее пропитка красным фосфором и такая модификация не требовались, поскольку зажигательная смесь на основе белого фосфора воспламеняется даже от слабого трения, например о стену здания или о подошву ботинка.

2. Основным компонентом сжиженного углеводородного газа в зажигалках является **бутан (C_4H_{10})**. Структурная формула этого углеводорода: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

3. Из фразы “розовое окрашивание водного раствора фенолфталеина” несложно определить, что газ образует щелочную среду в водном растворе. Такой газ может получиться только из **Q** – двухэлементного катиона – и единственный вариант, удовлетворяющий условию об образовании газообразного продукта, это аммиак (**D**), тогда $Q = NH_4^+$.

Рассчитаем молярную массу элемента **Me**. Для этого нам понадобится молярная масса соединения **B**: $M(B) = 2 \cdot M(NH_4) + M(Me) + 3 \cdot M(SO_4) + 4 \cdot M(H_2O) = 2 \cdot 18 + M(Me) + 3 \cdot 96 + 4 \cdot 18 = 36 + M(Me) + 288 + 72 = M(Me) + 396$. При этом массовая доля элемента **Me** в **B** равна: $\omega(Me) = M(Me)/M(B) = 0,2612$. Объединяя эти два уравнения, получаем: $M(Me) + 396 = 3,8285 \cdot M(Me) \Rightarrow M(Me) = 140$ г/моль, что соответствует **Me – Ce**, и тогда **B – $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$** .

В ходе прокаливании потеря массы составляет 67,9 масс.%, то есть $M(C)/M(B) = 1 - 0,679 = 0,321$; $M(C) = 0,321 \cdot (396 + 140) = 172$ г/моль. Поскольку у церия стабильными степенями окисления являются +3 и +4, то могли образоваться либо Ce_2O_3 , либо CeO_2 . $M(Ce_2O_3) = 328$ г/моль, $M(CeO_2) = 172$ г/моль. Значит **C – CeO_2** .

Уравнение реакции [1]: $2(NH_4)_2Ce(SO_4)_3 \cdot 4H_2O \rightarrow 2CeO_2 + 4NH_3 + 6SO_2 + 3O_2 + 10H_2O$, газ **D – NH_3** .

Формулу нестехиометрического оксида **E** можно определить, написав формулу оксида церия с учётом соотношения Ce^{+3} и Ce^{+4} : $Ce^{+3}_4Ce^{+4}_3O^{2-}_x$, записав уравнение электронейтральности получаем $x = (4 \cdot 3 + 3 \cdot 4)/2 = 12 \Rightarrow E - Ce_7O_{12}$. Тогда, [2]: $7CeO_2 \rightleftharpoons Ce_7O_{12} + O_2$; [3] $7CeO_2 + 2CO \rightleftharpoons Ce_7O_{12} + 2CO_2$.

Учитывая состав (церий и железо), этот сплав также называют **ферроцерий**.

4. При электролизе расплава хлорида на катоде выделяется металл, на аноде – **хлор** (газ **G** с резким запахом). В условии задачи указано, что у церия две стабильных степени окисления – +3 и +4. Предположим, что **F – $CeCl_4$** , тогда уравнение электролиза: $CeCl_4(\text{расплав}) \rightarrow Ce(\text{катод}) + 2Cl_2(\text{анод})$.

Сделаем расчёт выхода электролиза: $m_{\text{теор}} = \left(\frac{It}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) = \left(\frac{10000 \cdot 3600}{96485}\right) \left(\frac{140}{4}\right) = 13059 \text{ г} \approx 13 \text{ кг}$. Масса выделившегося металла составила 14,0 кг, то есть выход $\eta \approx 14,0/13 \cdot 100\% \approx 107,7\%$, что невозможно. Значит, **F – $CeCl_3$** , тогда уравнение электролиза: [4]: $2CeCl_3(\text{расплав}) \rightarrow 2Ce(\text{катод}) + 3Cl_2(\text{анод})$.

$m_{\text{теор}} = \left(\frac{It}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) = \left(\frac{10000 \cdot 3600}{96485}\right) \left(\frac{140}{3}\right) = 17412 \text{ г} \approx 17,41 \text{ кг}$, и выход $\eta = 14,0/17,41 \cdot 100\% \approx 80,4\%$.

5. При спекании карбоната бария с оксидом титана(IV) образуется **титанат бария $BaTiO_3$ (H)**.

[5]: $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$. $V = m/\rho = 0,0166 \text{ см}^3$, так как кристалл кубический, то (пусть a – ребро куба) $V = a^3 \rightarrow a \approx 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. $\sigma = F/S$, $S = a^2 = 6,50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, $\rightarrow \sigma = 100/(6,50 \cdot 10^{-6}) \approx 1,538 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Тогда из пьезоэлектрического уравнения $1,77 \cdot 10^{-8} \cdot E_{\text{эл}} = d \cdot \sigma$ следует, что $E_{\text{эл}} = \frac{1,538 \cdot 10^7 \cdot 190 \cdot 10^{-12}}{1,77 \cdot 10^{-8}} \approx 1,651 \cdot 10^5 \text{ В/м}$, и $U = E_{\text{эл}} \cdot h = E_{\text{эл}} \cdot a = 1,651 \cdot 10^5 \cdot 2,55 \cdot 10^{-3} = 421 \text{ В}$. Получим выражение $U = f(m)$:

$U = E_{\text{эл}} h = \frac{dh\sigma}{1,77 \cdot 10^{-8}} = \frac{daF}{1,77 \cdot 10^{-8} S} = \frac{d \cdot F}{1,77 \cdot 10^{-8} \cdot a} = \frac{dF}{1,77 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V}} = \frac{dF^3 \sqrt[3]{\rho}}{1,77 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{m}} \sim m^{-1/3} \rightarrow U \sim m^{-1/3} \rightarrow$ при переходе от m к $2m$, напряжение, возникающее на его гранях, уменьшится в $2^{1/3} = 1,26$ раз.

Система оценивания:

1.	Название вещества A , заполнение пропуска, описание модификации коробка, объяснение – по 0,5 б.	0,5+0,5+0,5+0,5 = 2 б.
2.	Структурная формула и название алкана – по 0,5 б.	0,5+0,5 = 1 б.
3.	Формулы B , C , D , E – по 1 б.; уравнения реакций [1] – [3] – по 1 б., название сплава – 0,5 б.	1·4+1·3+0,5 = 7,5 б.
4.	Формулы G , F и уравнение электролиза [4] – по 1 б., расчёт выхода – 2 б., указание электродов – по 1 б.	1·2+1+2+1·2 = 7 б.
5.	Формула вещества H , уравнение реакции [5] – по 1 б., расчёт напряжения и вывод формулы зависимости – по 2 б., анализ изменения напряжения – 1 б.	1·2+2·2+1 = 7 б.
	Всего:	24,5 балла

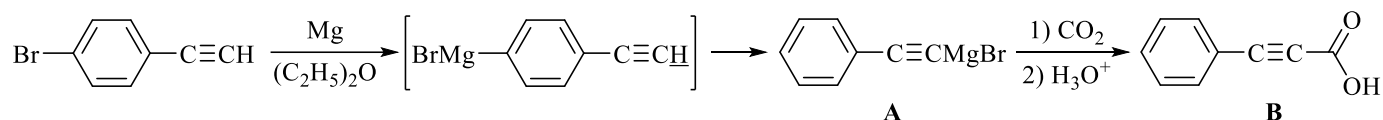
Задание 4. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

1. Выход целевого соединения в ходе многостадийного синтеза определяется произведением выходов отдельных стадий: $\eta = \prod_i \eta_i$. Обозначим символом α произведение выходов всех стадий, кроме обсуждаемой, и найдем увеличение выхода при использовании защитной группы:

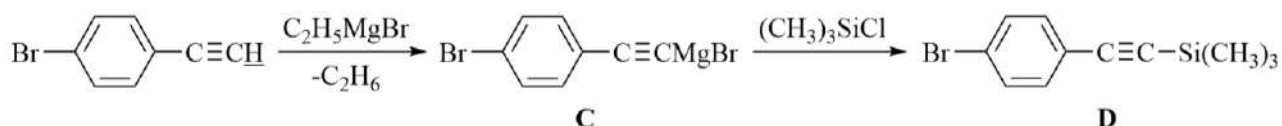
$$\text{увеличение выхода} = \frac{\eta_{\text{с защитой}}}{\eta_{\text{без защиты}}} = \frac{\alpha \cdot 0,75 \cdot 0,85^2}{\alpha \cdot 0,25} = 2,17$$

Выход целевого соединения увеличивается в 2,17 раза при использовании защитной группы.

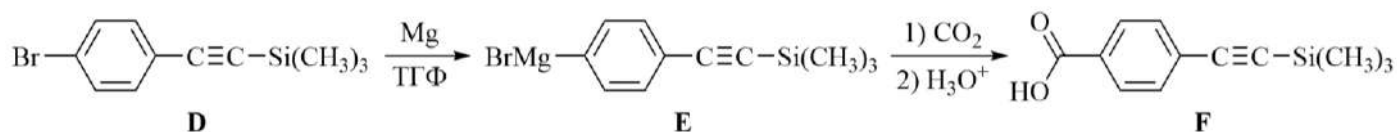
2. При взаимодействии (4-бромфенил)ацетилен и магния в диэтиловом эфире образуется реактив Йоичи (магнийорганическое соединение терминального алкина) **A**; это происходит из-за того, что изначально образующийся интермедиат (обозначен в квадратных скобках) содержит как металлорганический фрагмент, так и кислый протон, который и замещает фрагмент —MgBr при взаимодействии двух частиц интермедиата. Далее реактив Йоичи **A** подвергают карбоксилированию с образованием фенилпропиоловой кислоты **B**.



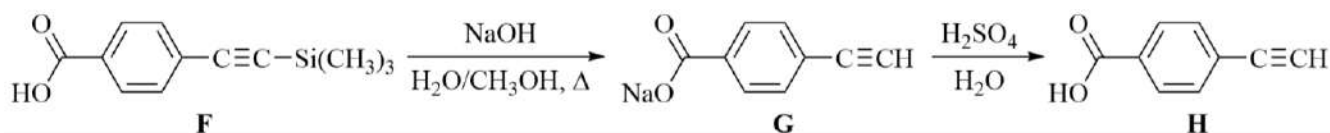
Для получения вещества **H** (его структурную формулу можно установить по названию) на (4-бромфенил)ацетилен действуют этилмагнийбромидом в среде тетрагидрофурана. По аналогии с вышеописанной изомеризацией интермедиата в **A**, этилмагнийбромид депротонирует (4-бромфенил)ацетилен с образованием реактива Йоичи **C**. При действии триметилсилилхлорида на **C** происходит реакция нуклеофильного замещения с образованием защищённого соединения **D** и MgBrCl в качестве побочного продукта.



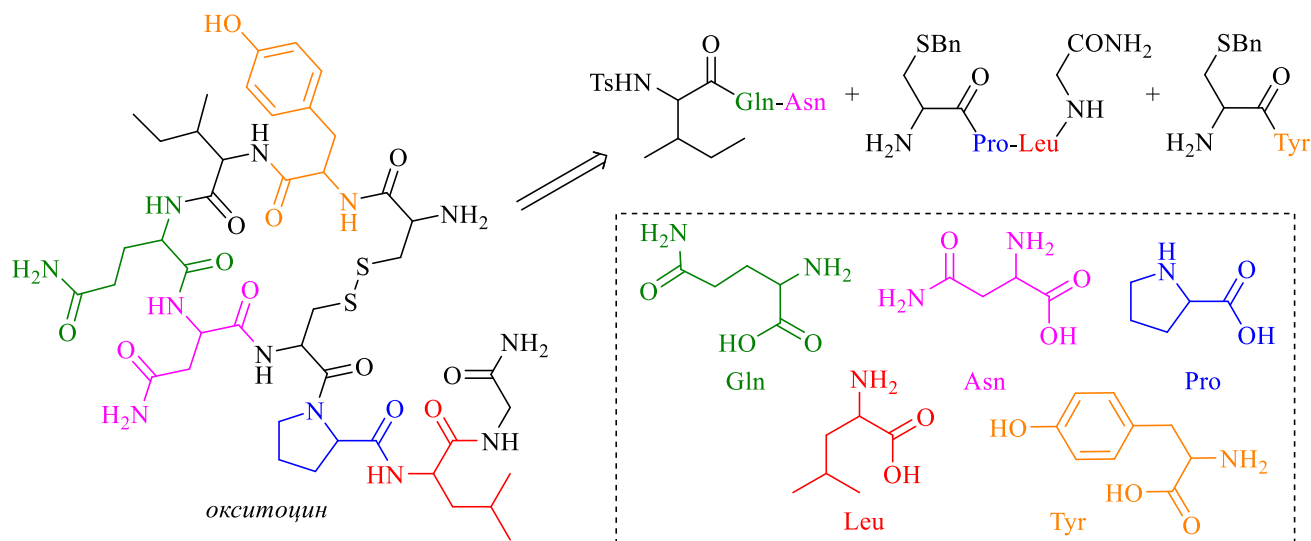
Из защищённого соединения **D** можно спокойно получать реактив Гриньяра, избегая побочных процессов. Так получается соединение **E**, при действии которым на сухой лёд (твёрдый CO_2) и последующим подкислением получается защищённая карбоновая кислота **F**.



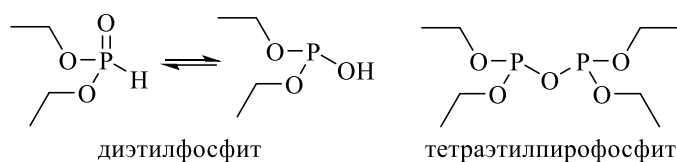
Наконец, при действии водно-метанольным раствором гидроксида натрия на **F** при нагревании происходит снятие триметилсилильной защитной группы. В этих щелочных условиях также депротонируется карбоксильная группа, в результате чего образуется натриевая соль **G**, которая при подкислении превращается в соответствующую кислоту **H**.



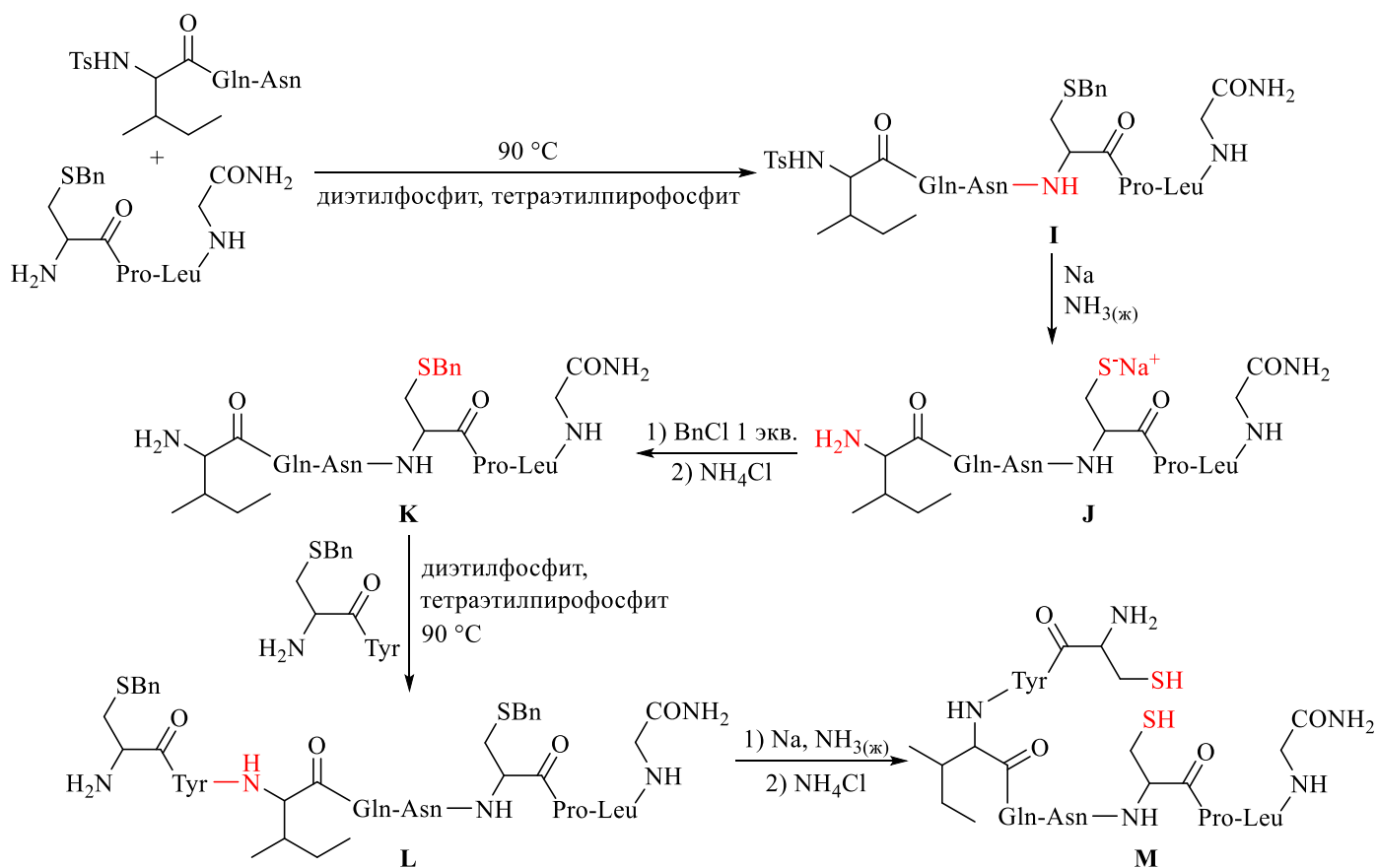
3. Путём анализа приведённой в условии структурной формулы *окситоцина* можно выделить открытые фрагменты (на схеме ниже выделены чёрным цветом) и фрагменты, соответствующие зашифрованным аминокислотам. Тогда Gln – это глутамин (выделен зелёным), Asn – это аспарагин (выделен маджентой), Pro – это пролин (выделен синим цветом), Leu – это лейцин (выделен красным) и Tyr – это тирозин (выделен оранжевым).



Также ниже приведены структурные формулы диэтилфосфита и тетраэтилпирофосфита.



4. На первой стадии синтеза *окситоцина* по дю Виньо происходит реакция конденсации с образованием гептапептида **I**. При действии на него натрием в жидком аммиаке происходит снятие тозилльной и бензильной защитных групп с образованием **J**; однако защитная группа в цистеиновом фрагменте нам всё ещё требуется, поэтому на стадии **J** → **K** её ставят обратно. Затем проводят вторую реакцию конденсации с образованием защищённого ациклического нонапептида **L**, с которого затем по аналогии с ранее описанной процедурой снимают бензильные защитные группы, получая вещество **M**. Незащищённые тиольные группы на воздухе медленно окисляются, приводя к образованию внутримолекулярного дисульфидного мостика между двумя цистеиновыми фрагментами в *окситоцине*.



Система оценивания:

1.	Расчёт повышения эффективности синтеза – 0,5 б.	0,5 б.
2.	Структурные формулы веществ А–Н – по 1,5 б.	1,5·8 = 12 б.
3.	Структурные формулы Gln, Asn, Pro, Leu, Tyr, диэтилфосфита и тетраэтилпирофосфита – по 1 б.	1·7 = 7 б.
4.	Структурные формулы веществ I–M – по 1,5 б.	1,5·5 = 7,5 б.
	Всего:	27 баллов