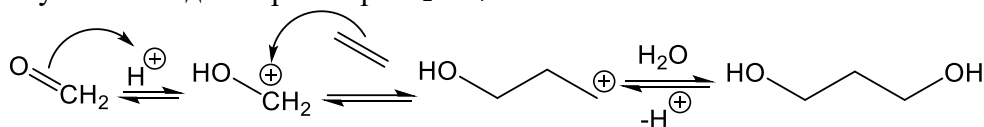


Межрегиональная олимпиада школьников
«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ» 2025/26 уч.г.
ОЧНЫЙ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ТУР. *Время выполнения 180 минут*

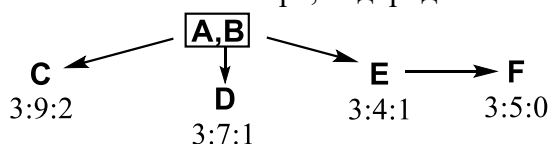
10 класс

Задача 10-1

Пропандиол-1,3 получают по известной реакции электрофильного присоединения метанала к этилену в присутствии водного раствора H_2SO_4 :



Приведенный механизм поможет разгадать, как взаимодействием веществ **A** и **B** в присутствии водного раствора H_2SO_4 различной концентрации могут быть получены соединения **C-F**, для которых указано соотношение числа атомов хлора, водорода и кислорода в молекулах:



Известно, что молекула жидкого вещества **A** содержит по 1 атому водорода и кислорода, углерод с массовой долей 16.27 %, остальное – галоген. Газообразный при обычных условиях углеводород **B** содержит 85.714 % углерода, плотность его по азоту равна 1.5.

Расшифруйте схемы превращения, запишите уравнения реакций, нарисуйте строение веществ **A-E**. Определите количество геометрических или оптических изомеров у веществ **C-F**.

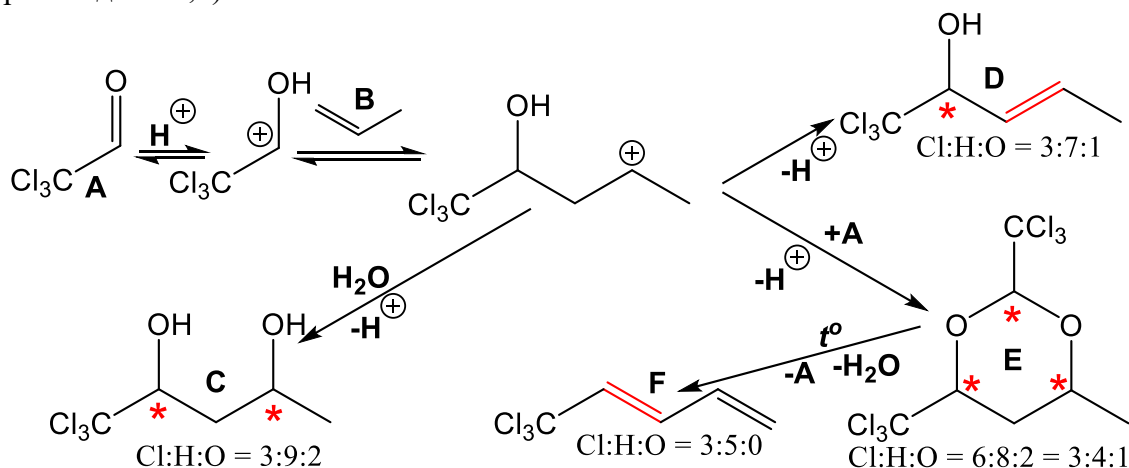
Решение

Задача посвящена реакции Принса. Первая схема в условии задачи позволяет предположить, что **A** и **B** – это карбонильное соединение и алкен.

Из данных по соотношению числа атомов Cl, H, O на второй схеме можно предположить, что **A** содержит 3 атома хлора. Пусть формула вещества **A** $\text{C}_x\text{HCl}_3\text{O}$. Тогда молярная масса его $M = 12x + 123.5$. Значит $0.1627 = 12x / (12x + 123.5)$, отсюда $x = 2$. **A** – это **трихлорэтаналь CCl_3CHO (хлораль)**.

Определим вещество **B**. $n(\text{C}):n(\text{H}) = 85.714/12:14.286 = 7.143:14.286 = 1:2$. Простейшая формула C_nH_{2n} . Молярная масса **B** равна $28 \cdot 1.5 = 42$. **B** – это **пропен $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$** .

Приведем механизм образования продуктов: **C** (1,1,1-трихлорпентандиол-2,4), **D** (1,1,1-трихлорпентен-3-ол-2), **E** (4-метил-2,6-бис-трихлорметилдиоксан-1,3), **F** (5,5,5-трихлорпентадиен-1,3).



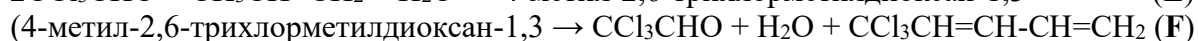
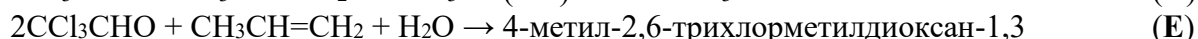
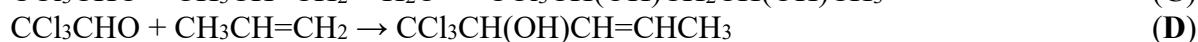
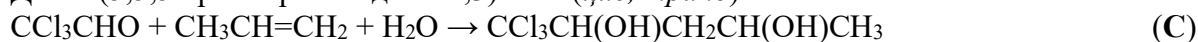
На схеме асимметрические атомы углерода и центры геометрической изомерии отмечены цветом. Число геометрических и оптических изомеров у продуктов $N = 2^n$, где n – число центров изомерии):

Для **C** (1,1,1-трихлорпентандиол-2,4) $N=4$ (*RR*, *RS*, *SR*, *SS*).

Для **D** (1,1,1-трихлорпентен-3-ол-2) $N=4$ (*R-цис*, *R-транс*, *S-цис*, *S-транс*).

Для **E** (4-метил-2,6-трихлорметилдиоксан-1,3) $N=8$ (*RRR*, *RRS*, *RSR*, *RSS*, *SRR*, *SRS*, *SSR*, *SSS*).

Для **F** (5,5,5-трихлорпентадиен-1,3) $N=2$ (*цис*, *транс*).



Разбалловка

За правильное определение **A** (хлораль) и **B** (пропен) по 2.5 б. 5 б.

За определение 4 веществ **C-F** и полные уравнения или механизм их образования по 2.5 б. 10 б.

За верное число изомеров у продуктов **C-F** по 2.5 б. 10 б.

Всего 25 б.

Задача 10-2

Оксид углерода(II) был впервые получен французским химиком Жаком де Лассоном 250 лет назад. Спустя 20 лет он, несмотря на токсичность, уже применялся в виде водяного газа для лечения ряда легочных заболеваний, а в настоящее время считается важным эндогенным газом, вырабатываемым клетками организма животных и выполняющим важную физиологическую роль.

Водяной газ получили в определенных условиях взаимодействием угля и водяного пара, и он имел плотность 146.295 г/куб. м при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 1000 °С. Его сжали до 100 атм, охладили до 300 °С, добавили высокоселективный медно-хромовый оксидный катализатор и выдержали в реакторе при постоянном давлении для прохождения обратимой реакции, выход которой составил 66.67 %. При этом водяной газ обогатился парами одного органического вещества, в котором массовая доля кислорода превышает массовую долю водорода в 4 раза, и данное вещество не способно к гидрированию на Pt катализаторе.

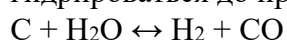
1. Определите формулу полученного органического вещества. 2. Составьте уравнения описанных реакций. 3. Определите массовую долю CO в предварительно полученном водяном газе. 4. Определите мольную долю органического продукта в конечной газовой смеси. 5. Вычислите парциальные давления в атмосферах для всех газообразных веществ в конечной газовой смеси и по ним значение константы равновесия K_p данной обратимой реакции. Парциальное давление газа — это давление, которое оказывал бы отдельный газ в смеси газов, если бы он один занимал весь объем при той же температуре.

Решение

Пусть формула органического продукта $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. По условию $16z/y = 4$, значит $y/z = 4$. $\text{C}_x\text{H}_4\text{O}$. Вариант 1. CH_4O подходит **метанол**.

Вариант 2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (этаналь, этиленоксид) не подходят, они могут гидрироваться до этанола.

Вариант 3. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (пропеналь, пропиол, циклопропанон) не подходят, они могут гидрироваться до пропанола. Другие варианты тоже не подойдут.



Водяной газ может содержать H_2 , CO и пары непрореагировавшей воды. Для определения средней молярной массы газовой смеси используем уравнение Менделеева-Клапейрона. $PV = nRT = mRT/M$. $PM = \rho RT$ $M = \rho RT/P = 0.146295 \cdot 0.082 \cdot 1273/1 = 15.2711$ г/моль. Пусть мольная доля $\chi(\text{CO}) = x$, тогда $\chi(\text{H}_2) = \chi(\text{CO}) = x$, $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1-2x$.

$M = 15.2711 = 28x + 2x + 18(1-2x) = 30x + 18 - 36x = -6x + 18$. Отсюда $x = 2.7289/6 = 0.4548$
 $\chi(\text{CO}) = \chi(\text{H}_2) = 0.4548$, $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0.0904$.
 Определим $\omega(\text{CO})$: $28 \cdot 0.4548 / 15.2711 = 0.834$ (**83.4 %**).

Предположим, что в синтезе метанола использовали 1 моль водяного газа, то есть смесь 0.4548 моль CO и H₂, 0.0904 H₂O.

	CO	+	2H ₂	$\leftrightarrow$	CH ₃ OH	
Было:	0.4548		0.4548		0	Всего: 0.9096 + 0.0904 = 1
Прореагировало:	x		2x		-	
Выделилось	-		-		x	
Стало:	0.4548-x		0.4548-2x		x	Всего: 0.9096-2x + 0.0904

Определим x исходя из известного выхода реакции 66.67 %. Считаем по H₂, который в недостатке: $0.6667 = 2x/0.4548$. $x = 0.1516$.

Состав конечной смеси:

$n(\text{CH}_3\text{OH}) = x = 0.1516$ моль,
 $n(\text{CO}) = 0.4548 - x = 0.3032$ моль,
 $n(\text{H}_2) = 0.4548 - 2x = 0.1516$ моль,
 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0904$ моль. Всего 0.6968 моль.

Мольные доли газов:

$\chi(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.1516/0.6968 = 0.2176$ (21.76 %).
 $\chi(\text{CO}) = 0.3032/0.6968 = 0.4351$,
 $\chi(\text{H}_2) = 0.1516/0.6968 = 0.2176$,
 $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0.0904/0.6968 = 0.1297$. Проверка: сумма мольных долей равна 1, как и должно быть.

Для определения Kp вычислим парциальные давления газов:

$p(\text{CH}_3\text{OH}) = 100 \cdot 0.2176 = 21.76$ атм,
 $p(\text{CO}) = 100 \cdot 0.4351 = 43.51$ атм,
 $p(\text{H}_2) = 21.76$ атм.
 $Kp = p(\text{CH}_3\text{OH})/[p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)^2] = 21.76/(43.51 \cdot 21.76^2) = 0.001056$.

Ответ: 1) CH₃OH. 2) $\omega(\text{CO}) = 83.4$ %. 3) $\chi(\text{CH}_3\text{OH}) = (21.76 \text{ %})$. 4) $Kp = 0.001056$.

Разбалловка

За определение метанола	5 б.
За два уравнения по 2.5 б.	5 б.
За расчет массовой доли CO = 83.4 %	5 б.
За расчет мольной доли метанола = 21.76 %	5 б.
За расчет $Kp = 0.001056$	5 б.
Всего	25 б.

Задача 10-3

Держать все нити в своих руках.

Русская народная пословица

В пословице зашифровано неорганическое соединение XY переходных элементов 4 периода. Соединение XY весьма широко применяется в медицине, промышленности, электронике. Элемент X был открыт в конце XVIII века и исторически получил название меначин (от минерала менаконита), однако лучше прижилось его название, данное Мартином Клапротом. При взаимодействии 1 моля XY с избытком хлора образуется смесь галогенидов X и Y, причем число атомов хлора в хлориде X в два раза больше, чем в хлориде Y. При окислении кислородом X образует диоксид с устойчивой степенью окисления +4, а Y в зависимости от температуры может проявлять различную степень окисления в оксидах от +2 до +4. При растворении XY в концентрированной азотной кислоте X образует моногидрат диоксида $\text{XO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а Y переходит в динитрат. На 1 моль

XY при этом выделяется 6 моль диоксида азота NO_2 . Сплавление XY со стехиометрическим количеством гидроксида натрия в инертной атмосфере приводит к выделению газа с плотностью по кислороду 0.0625, а масса исходного соединения составляет 53.23 % от массы твёрдого продукта, образовавшегося в результате реакции.

1. Установите элементы X, Y и формулу XY.
2. Подтвердите рассуждения расчётами.
3. Запишите уравнения всех указанных реакций.
4. Какие физико-химические свойства XY сделали его таким привлекательным для применения в стоматологии, хирургии, электронике? Приведите три примера с пояснениями, уравнениями реакций (если это необходимо) и конкретными применениями.

Решение

1. Начнем анализ с мнемонической подсказки. В пословице ключевое слово «нити», что практически напрямую указывает на два металла – никель и титан (NiTi). Проверим эту гипотезу.

Меначин – это историческое наименование титана, при этом исходный минерал получил название менаконит. Клапроту удалось выделить чистый титан, но назвал он его в честь древних мифических обитателей земли.

Элемент Y образует оксиды с валентностью от 2 до 4, при взаимодействии с азотной кислотой дает двухвалентный нитрат. С учетом мнемонической подсказки («нити») рассмотрим вариант никель (Ni). Для него характерны указанные валентности и степени окисления: NiO (+2), Ni_2O_3 (+3), NiO_2 (+4). Тогда XY = NiTi (никелид титана, нитинол), что согласуется с областями применения.

Проверим гипотезу, основываясь на химических свойствах.

Реакция с хлором: $\text{NiTi} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{NiCl}_2$

Атомы Cl: в TiCl_4 (4), в NiCl_2 (2) $\rightarrow$ отношение 4:2 = 2:1. Подходит.

Реакция с HNO_3 : $\text{NiTi} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Образуется 6 моль диоксида азота. Подходит.

Реакция с гидроксидом натрия: в инертной атмосфере нет окислителя, значит реакция идёт с выделением H_2 за счёт окисления Ti водой (из гидроксида или кристаллизационной воды NaOH). NaOH при сплавлении содержит следы воды.

$\text{Ti} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$ при нагревании.

Ni с NaOH в инертной атмосфере не реагирует, следовательно остаётся в металлической форме.

Тогда газ это H_2 , $M = 2$ г/моль, $D(\text{O}_2) = 2/32 = 0.0625$. Подходит.

2. Расчёт массового процента

Запишем еще раз реакцию сплавления со щелочью:

$\text{Ti} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$.

Пусть в реакцию вступило 1 моль соединения, тогда $m(\text{NiTi}) = 48 + 59 = 107$ г.

$m(\text{Na}_2\text{TiO}_3) = 142$ г. Масса остатка будет складываться из массы непрореагировавшего никеля и титаната натрия $m_{\text{остатка}} = 142 + 59 = 201$ г.

Тогда отношение массы соединения к массе остатка составит: $m(\text{NiTi}) / m_{\text{остатка}} = 0.5323$, что согласуется с условием задачи.

Таким образом XY – это никелид титана, или нитинол.

4. NiTi является уникальным материалом для медицины благодаря сочетанию механических, биологических и функциональных свойств, многие из которых напрямую связаны с его обратимым фазовым превращением и поверхностной пассивацией.

1) Нитинол обладает эффектом памяти формы, т.е. способностью восстанавливать исходную форму после деформации при нагреве выше температуры аустенитного превращения (обычно близкой к температуре тела). Свойство обусловлено фазовым превращением:

Мартенсит (деформированный) $\rightarrow$ Аустенит (исходная форма)

Это свойство применяют в саморасширяющихся стентах (стент сжимают, вводят в сосуд, при 37°C он расширяется до запрограммированного диаметра), ортодонтических дугах (дуге

придают форму зубного ряда, охлаждают, деформируют, устанавливают; во рту она медленно возвращается к исходной форме, перемещая зубы).

- 2) Также нитинол обладает высокой биосовместимостью и коррозионной стойкостью за счет пассивации поверхности NiTi оксидным слоем (преимущественно за счет TiO₂), который предотвращает выделение ионов никеля и обеспечивает инертность в биологических средах:



Применяют в имплантах (костные пластины, винты), кардиологических устройствах.

- 3) Нитинол немагнитен (слабый парамагнетик), что позволяет безопасно проводить МРТ-исследования у пациентов с имплантатами.

Разбалловка

За расшифровку X, Y, XY (3 по 3 б.)	9 б.
Уравнения реакций (3 по 3 б.)	9 б.
Подтверждение расчетом	1 б.
Примеры применения с подробными объяснениями (3 по 2 б.)	6 б.
Всего	25 б.

Задача 10-4

Ацетилцистеин (АЦЦ) – лекарственное вещество, применяемое при заболеваниях дыхательных путей. Он помогает разжижать мокроту, облегчает её отхождение, а также обладает выраженными антиоксидантными свойствами.

При полном сгорании 326.0 мг образца чистого ацетилцистеина получено 162.0 мг H₂O и газовая смесь, содержащая диоксид углерода, диоксид серы и 22.4 мл газа А с плотностью по воздуху 0.9655. При пропускании газовой смеси через раствор гидроксида натрия 22.4 мл (н.у.) газа остались непоглощенными, а полученный раствор содержал только кислые соли общей массой 1048 мг. Количество углекислого газа в 5 раз больше количества диоксида серы.

- 1) Установите молекулярную формулу ацетилцистеина, если известно, что его молярная масса находится в диапазоне 150–170 г/моль.
- 2) Изобразите структурную формулу ацетилцистеина, если это α-аминокислота, в которой один атом водорода аминогруппы замещен на ацетил CH₃C(O), также она содержит тиогруппу SH.
- 3) Запишите уравнения реакций образования кислых солей и реакции горения ацетилцистеина в кислороде.
- 4) На основе данных, представленных в таблице, определите стандартную энтальпию сгорания АЦЦ.

Энергия связи в кДж/моль

C – H	412	O = O	497	N – H	388	S – H	338
C = O	743	C – O	360	N – C	305	S – C	259
C – C	348	O – H	463	N≡N	946	S = O	531

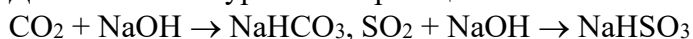
Решение

- 1) Установим природу непоглощенного газа.

$M(A) = D_{\text{воз}} \cdot 29 = 0.9655 \cdot 29 = 27.9995 \approx 28$ г/моль. Это N₂, поскольку речь идет о лекарственном веществе. Азот не поглощается щелочью. Это не может быть CO, поскольку сгорание полное. Объем N₂ = 22.4 мл = 0.0224 л при н.у., отсюда $n(\text{N}_2) = 0.0224/22.4 = 0.001$ моль и $n(\text{N}) = 0.002$ моль.

Найдем количество водорода: $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.1620/18 = 0.009$ моль и $n(\text{H}) = 0.018$ моль.

Далее запишем уравнения реакций CO₂ и SO₂ со щелочью:



Пусть $n(\text{SO}_2) = x$ моль, тогда $n(\text{CO}_2) = 5x$ моль.

Масса солей (г) составит: $84 \cdot 5x + 104x = 524x$, а по условию $524x = 1.048$, тогда $x = 0.002$ моль.

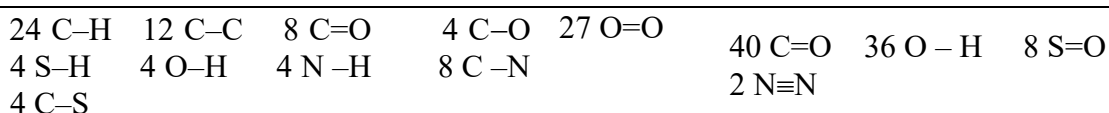
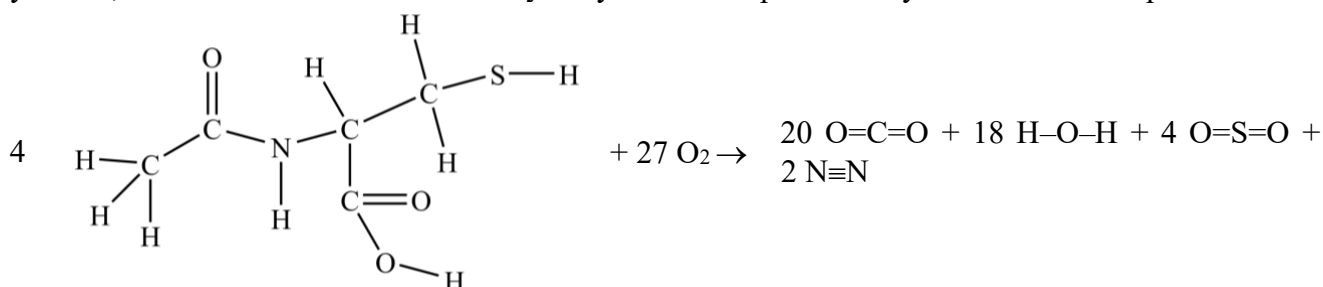
Т.е. $n(\text{SO}_2) = 0.002$ моль, $n(\text{S}) = 0.002$ моль, $n(\text{CO}_2) = 0.01$ моль, $n(\text{C}) = 0.01$ моль.

Найдем массу кислорода в навеске: $m(\text{O}) = 0.326 - 12 \cdot 0.01 - 0.018 \cdot 1 - 0.002 \cdot 14 - 0.002 \cdot 32 = 0.096$ г.
Тогда количество кислорода составит $n(\text{O}) = 0.096/16 = 0.006$ моль.

Найдем соотношения количеств веществ: $0.01:0.018:0.002:0.002:0.006$, поделим на 0.002 и получим 5:9:1:1:3

Простейшая формула: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$, молярная масса вещества составит: $M_{\text{АЦЦ}} = 5 \cdot 12 + 9 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16 + 32 = 163$ г/моль, что попадает в диапазон 150–170 г/моль, значит молекулярная формула совпадает с найденной простейшей.

2) Уравнение реакции сгорания: $4\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S} + 27\text{O}_2 \rightarrow 20\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 4\text{SO}_2$
Запишем уравнение реакции сгорания развернуто, используя структурную формулу АЦЦ, и укажем, какие связи имеются в молекулах участников реакции с учетом стехиометрии:



В соответствии с третьим следствием из закона Гесса $\Delta_r H^\circ = [24 E(\text{C-H}) + 12E(\text{C-C}) + 8E(\text{C=O}) + 4E(\text{C-O}) + 4E(\text{S-H}) + 4E(\text{O-H}) + 4E(\text{N-H}) + 8 E(\text{C-N}) + 4 E(\text{C-S}) + 27 E(\text{O=O})] - 40E(\text{C=O}) - 36E(\text{O-H}) - 8E(\text{S=O}) - 2E(\text{N}\equiv\text{N}) = [24 E(\text{C-H}) + 12E(\text{C-C}) + 4E(\text{C-O}) + 4E(\text{S-H}) + 4E(\text{N-H}) + 8 E(\text{C-N}) + 4 E(\text{C-S}) + 27E(\text{O=O})] - 32E(\text{C=O}) - 32E(\text{O-H}) - 8E(\text{S=O}) - 2E(\text{N}\equiv\text{N}) = [24 \cdot 412 + 12 \cdot 348 + 4 \cdot 360 + 4 \cdot 338 + 4 \cdot 388 + 8 \cdot 305 + 4 \cdot 259 + 27 \cdot 497] - 32 \cdot 743 - 32 \cdot 463 - 8 \cdot 531 - 2 \cdot 946 = -9429$ кДж/моль

Разбалловка

Молекулярная формула	4 б.
Структурная формула	2 б.
Уравнения реакций 2 по 1 б. и 2 б.	4 б.
Верное определение числа связей (14 по 0.5 б.)	7 б.
Энтальпия сгорания (при неверной цифре или знаке штраф 50 %)	8 б.
Всего	25 б.