

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

11 класс

Задача 11-1

Вещество **A** содержит водород с массовой долей 8.824 % и мольной долей 75.00 %. Вещество **B** также содержит водород, массовая доля его 6.667 %, а мольная доля 50.00 %. Соединения **A** и **B** участвуют в цепочке превращений в присутствии HCl:



Соединение **C** имеет 3 типа атомов водорода с различным окружением (дает 3 сигнала в спектре протонного ядерного магнитного резонанса - важнейшего метода изучения органических соединений). Продукт **F** содержит 25.197 % углерода по массе. При выдерживании вещества **E** с добавкой 1 мольного эквивалента воды и каталитического количества NaOH (0.002 эквивалента) при комнатной температуре в отсутствие воздуха прошла некоторая реакция с выходом 50.00 %, выделился газ, а масса оставшейся жидкой смеси трех веществ получилась на 0.7038 % меньше, чем была у исходной смеси. Вещество **E** при действии водного раствора 1 эквивалента гидросульфита натрия превращается в продукт **D**. Расшифруйте цепочку превращения **A** в **F**, изобразите структуры веществ **A-F**. Запишите также уравнения двух описанных реакций вещества **E** с водой и гидросульфитом натрия.

Решение

Исходя из мольной доли водорода 75.00 % в веществе **A** примем простейшую формулу его за H_3X , тогда $3/(M_{\text{X}}+3) = 0.08824$, отсюда $M_{\text{X}} = 31$, **A** – это фосфин **PH₃**.

Аналогично из мольной доли водорода 50.00 % в веществе **B** примем простейшую формулу его за H_2X , тогда $2/(M_{\text{X}}+1) = 0.06667$, отсюда $X = 14$, но нет такого одновалентного элемента.

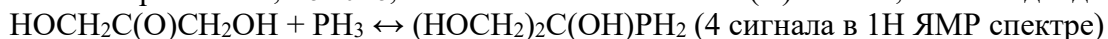
Вариант №2, предположим формулу H_2X_2 . Значит $2/(2M_{\text{X}}+2) = 0.06667$, отсюда $2M_{\text{X}} = 28$, но вещество H_2N_2 не существует.

Вариант №3, предположим формулу H_2XY . Значит $2/(M_{\text{X}}+M_{\text{Y}}+2) = 0.06667$, отсюда $M_{\text{X}}+M_{\text{Y}} = 28$, вещество **B** – это **CH₂O** (метаналь). Он способен нуклеофильно присоединять фосфин по C=O связи с образованием гидроксиметилфосфина, имеющего 3 сигнала в 1H ЯМР: $\text{PH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCH}_2\text{PH}_2$

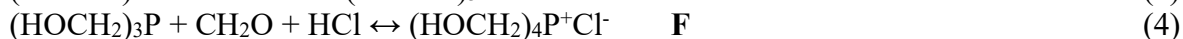
Вариант №4, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, это могут быть CH_3COOH или HOCH_2CHO . Оба вещества могут присоединять PH_3 , но не подходят по данным ЯМР:



Вариант №5, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, это может быть $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$, он не подходит:



Варианты другие также не подходят.



В продукте **F** по условию $\omega(\text{C}) = 0.25197$. С учетом того, что соединение включает 4 атома углерода найдем $M(\text{F}) = 48/0.25197 = 190.499 \approx 190.5$, значит молекула содержит атом хлора $M(\text{Cl}) = 35.5$. Формула **F** $(\text{HOCH}_2)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$.

Три(гидроксиметил)фосфин способен окисляться водой в присутствии щелочи до производного **P(V)** с выделением водорода:



Это уравнение можно вывести расчетным путем. Если взять 1 моль **E**, то масса реакционной смеси составила $m[(\text{HOCH}_2)_3\text{P}] + m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaOH}) = 124 + 18 + 0.08 = 142.08 \text{ г}$. При указанном выходе реакции 50.00 % $m(\text{газа})$ составила $142.08 \cdot 0.007038 = 1 \text{ г}$.

Значит при выходе 100% масса была бы 2 г. Такая малая масса может быть только у газообразного водорода. Значит $n(\text{H}_2) = 1$ моль при полном протекании реакции. Второй продукт - три(гидроксиметил)фосфороксид. Три вещества в жидкой смеси после протекания реакции на 50 % - это $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}$ (0.5 экв.), H_2O (0.5 экв.) и $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ (0.5 экв.).

При действии гидросульфита натрия происходит диссоциация $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}$ на $(\text{HOCH}_2)_2\text{PH}$ и CH_2O , а последний присоединяет NaHSO_3 с образованием гидроксиметилсульфоната натрия $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (качественная реакция на альдегиды и кетоны):
 $(\text{HOCH}_2)_3\text{P} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow (\text{HOCH}_2)_2\text{PH} + \text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (6)

Разбалловка

За правильное определение A и B по 2.5 б.	5 б.
За определение 4 веществ C-F и уравнения их образования 1-4 по 2.5 б.	10 б.
За уравнения реакций 5 и 6 по 5 б.	10 б.
Всего	25 б.

Задача 11-2

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 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 значение константы равновесия K_p реакции образования органического продукта через парциальные давления газов в атмосферах.

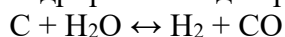
Решение

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.

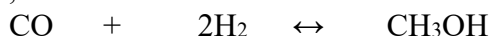
Вариант 3. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (пропеналь, пропинол, циклопропанон) не подходят, они могут гидрироваться до пропанола. Другие варианты тоже не подойдут.



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 H_2 , 0.0904 H_2O .



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 H_2 , который в недостатке: $0.6667 = 2x/0.4548$. $x = 0.1516$. Состав конечной смеси:

$n(CH_3OH) = x = 0.1516$ моль,

$n(CO) = 0.4548 - x = 0.3032$ моль,

$n(H_2) = 0.4548 - 2x = 0.1516$ моль,

$n(H_2O) = 0.0904$ моль. Всего 0.6968 моль.

Мольные доли газов:

$\chi(CH_3OH) = 0.1516/0.6968 = 0.2176$ (21.76 %).

$\chi(CO) = 0.3032/0.6968 = 0.4351$,

$\chi(H_2) = 0.1516/0.6968 = 0.2176$,

$\chi(H_2O) = 0.0904/0.6968 = 0.1297$. Проверка: сумма мольных долей равна 1, как и должно быть.

Для определения Kp вычислим парциальные давления газов:

$p(CH_3OH) = 100 \cdot 0.2176 = 21.76$ атм,

$p(CO) = 100 \cdot 0.4351 = 43.51$ атм,

$p(H_2) = 21.76$ атм.

$Kp = p(CH_3OH)/[p(CO) \cdot p(H_2)^2] = 21.76/(43.51 \cdot 21.76^2) = 0.001056$.

Ответ: 1) CH_3OH . 2) $\omega(CO) = 83.4$ %. 3) $\chi(CH_3OH) = (21.76 \text{ %})$. 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 11-3

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 $HO_2 \cdot H_2O$, 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 твердого 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 ХУ 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), Ni₂O₃ (+3), NiO₂ (+4). Тогда ХУ = 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 TiCl₄ (4), в NiCl₂ (2) → отношение 4:2 = 2:1. Подходит.

Реакция с HNO₃: $\text{NiTi} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Образуется 6 моль диоксида азота. Подходит.

Реакция с гидроксидом натрия: в инертной атмосфере нет окислителя, значит реакция идёт с выделением H₂ 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 H₂, M = 2 г/моль, D(O₂) = 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(NiTi) = 48 + 59 = 107 г.

m(Na₂TiO₃) = 142 г. Масса остатка будет складываться из массы непрореагировавшего никеля и титаната натрия m_{остатка} = 142 + 59 = 201 г.

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

Таким образом ХУ – 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) → 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:

$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

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 11-4

Ацетилцистеин (АЦЦ, $C_5H_9NO_3S$) – муколитик и антиоксидант, содержит свободную тиольную группу ($-SH$), которая разрывает дисульфидные связи гликопротеинов мокроты.

Для ингаляций используют лиофилизированный порошок АЦЦ. Содержимое одного флакона (1.206 г АЦЦ) растворяют в 6.00 мл воды для инъекций. Пациенту назначено 0.00380 моль АЦЦ на одну процедуру. Ингаляцию проводят с помощью небулайзера со скоростью распыления 5.00 мкл/с. При распылении 85.0 % объема раствора переходит в аэрозоль, средний диаметр частиц аэрозоля – 6.00 мкм.

1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, полученного из одного флакона (моль/л). Объемом лиофилизата пренебречь.

2. Определите объем раствора (мл), необходимый для одной ингаляции, и продолжительность одной ингаляции (мин).

3. Оцените число частиц аэрозоля, образующихся за одну процедуру.

4. Оцените число молекул АЦЦ в одной частице аэрозоля.

5. Рассчитайте суммарную площадь поверхности дыхательных путей, которую покроют все частицы аэрозоля за одну процедуру (если считать, что они не перекрываются и укладываются в один слой). Приведите два обоснования, почему предположение о том, что распределение аэрозоля в дыхательных путях будет равномерным монослоем, ошибочно.

6. Аэрозоль – это дисперсная система с жидкой дисперсной фазой и газообразной дисперсионной средой. Приведите по одному примеру других дисперсных систем, встречающихся в природе, медицине, быту. Ответ представьте в виде таблицы:

Тип дисперсной системы	Пример	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда
Аэрозоль	Туман, облака	Жидкая	Газообразная
1.			
2.			
3.			

Примечание для участников

Для расчёта молярной массы ацетилцистеина используйте значения атомных масс из таблицы Менделеева, округляя их до целых чисел.

Все вычисления проводите с точностью до трёх значащих цифр, если не указано иное.

Для вычисления объема сферы воспользуйтесь формулой $V = (\pi d^3)/6$.

Наличие пропуска хотя бы в одной ячейке таблицы обнуляет всю строку. Отсутствие таблицы обнуляет результат по данному пункту.

Решение

1) Найдем количество вещества АЦЦ в растворе, полученном при растворении содержимого одного флакона в воде для инъекций $n = 1.206/163 = 0.00740$ моль. Тогда молярная концентрация АЦЦ составит: $C = 0.0074/0.006 = 1.23$ моль/л.

2) Переведем скорость распыления в л/с: $= 5 \text{ мкл/с} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ л/с}$.

На одну ингаляцию нужно $n = 0.0038$ моль вещества. Молярная концентрация раствора известна, тогда: $V_{\text{р-ра}} = 0.0038/1.23 \approx 3.09$ мл. Продолжительность ингаляции найдем как частное

общего объема раствора и скорости распыления: $t = V_{\text{р-ра}} / v = 3.09 \cdot 10^{-3} \text{ л} / 5 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \approx 618 \text{ с} \approx 10.3 \text{ мин.}$

3) Для определения числа частиц аэрозоля, образующихся за время ингаляции, найдем объем раствора, переходящий в аэрозоль: $V_{\text{аэр}} = 0.85 \cdot 3.09 = 2.63 \text{ мл} = 2.63 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Объем одной частицы (сфера): $V_{\text{частицы}} = \pi d^3 / 6 = 3.142 / 6 \cdot (6.00 \cdot 10^{-6} \text{ м})^3 = 1.13 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$.

Число частиц: $N_{\text{частиц}} = V_{\text{аэр}} / V_{\text{частицы}} = 2.63 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 1.13 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 = 2.33 \cdot 10^{10}$.

4) Для определения числа молекул АЦЦ в одной частице сначала найдем число молекул АЦЦ во всем аэрозоле: $N_{\text{АЦЦ}} = 0.00380 \text{ моль} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2.29 \cdot 10^{21}$.

Это общее число молекул АЦЦ в растворе для ингаляции, но в аэрозоль переходит 85 % объема, а значит и 85 % молекул (поскольку концентрация равномерна).

$N_{\text{АЦЦ в аэр}} = 0.85 \cdot 2.29 \cdot 10^{21} = 1.95 \cdot 10^{21}$.

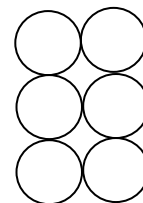
Число молекул в одной частице составит $N_{\text{в част}} = N_{\text{АЦЦ в аэр}} / N_{\text{частиц}} = 1.95 \cdot 10^{21} / 2.33 \cdot 10^{10} = 8.37 \cdot 10^{10}$.

5) Суммарная площадь поверхности неразрывного покрытия будет равна сумме площадей поверхностей кругов, соприкасающихся диаметрами (см. рис.).

Площадь одной частицы составит: $\pi d^2 / 4 = 3.142 \cdot (6.00 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 / 4 \approx 0.2825 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$.

Чтобы найти общую площадь необходимо число частиц аэрозоля, найденное ранее, умножить на площадь круга, проецируемого одной частицей:

$S_{\text{общая}} = N_{\text{частиц}} \cdot S_{\text{част}} = (2.33 \cdot 10^{10}) \cdot (0.2825 \cdot 10^{-10}) = 0.66 \text{ м}^2$.



В действительности идеальная картина, изображенная на рисунке, не реализуется на практике ввиду физико-химических, физиологических и аэродинамических причин:

- любой аэрозоль содержит частицы разного размера, т.е. будет некоторое распределение частиц по размерам (полидисперсность), что ведёт к разной скорости осаждения в дыхательных путях (крупные частицы оседают в верхних отделах, мелкие проникают глубже);
- турбулентность потока воздуха – при вдохе возникают завихрения, особенно в местах разветвления бронхов, что вызывает неравномерное осаждение частиц;
- коалесценция и агрегация частиц – частицы при движении сталкиваются, сливаются, меняя размер и распределение, а также прилипают к влажной слизистой не дискретно, а образуя локальные скопления жидкости;
- неровность поверхности дыхательных путей;
- заряд частиц и электростатические эффекты приводят к искажению формы, слипанию, отталкиванию и т.д.

6)	Тип дисперсной системы	Пример	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда
	Аэрозоль	Туман, облака	Жидкая	Газообразная
	1. Аэрозоль	Дым, смог	Твердая	Газообразная
	2. Эмульсия	Молоко, майонез	Жидкая	Жидкая
	3. Золь	Краски, лаки	Твердая	Жидкая

Разбалловка

Молярная концентрация	2 б.
Объем раствора на одну ингаляцию и продолжительность по 1.5 б.	3 б.
Число частиц аэрозоля	4 б.
Число молекул АЦЦ	4 б.
Площадь поверхности	5 б.
Обоснования (любые 2 по 2 б.)	4 б.
За полностью и правильно заполненную строку таблицы 1 б (3 по 1 б)	3 б.
Всего	25 б.