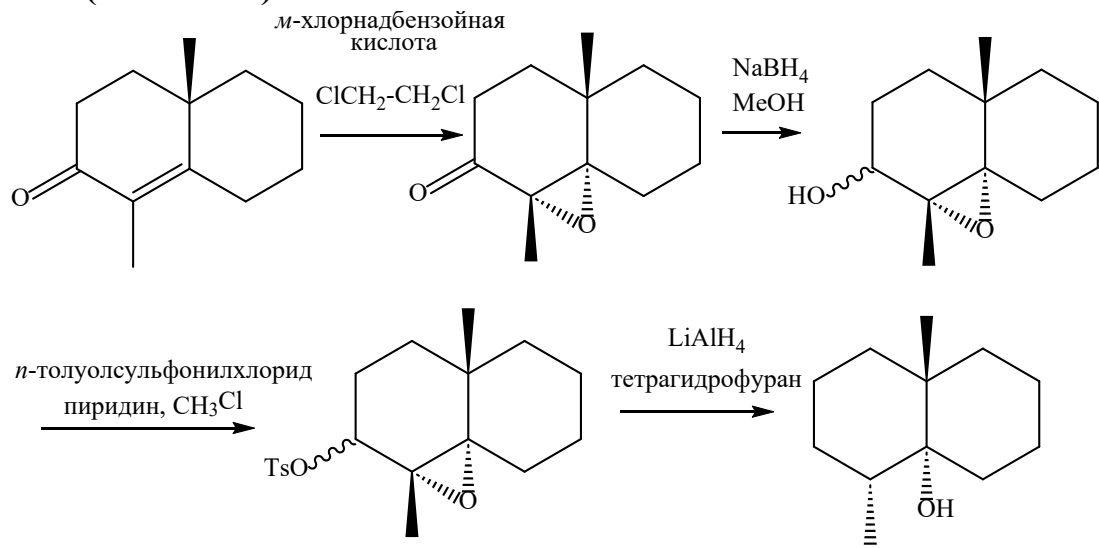


# Заключительный этап

## 10-й класс

### Задача 1 (20 баллов).



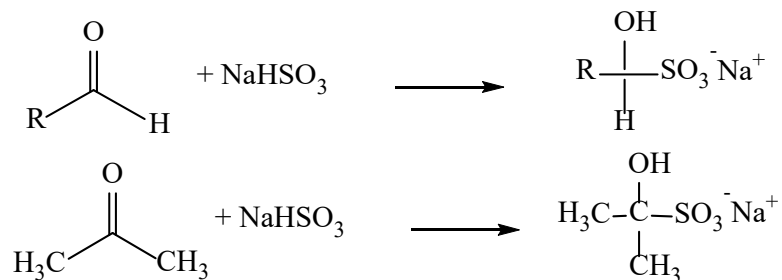
Критерии:

Написание четырёх реакций (по 5 баллов)	4·5 = 20
Итого	20 баллов

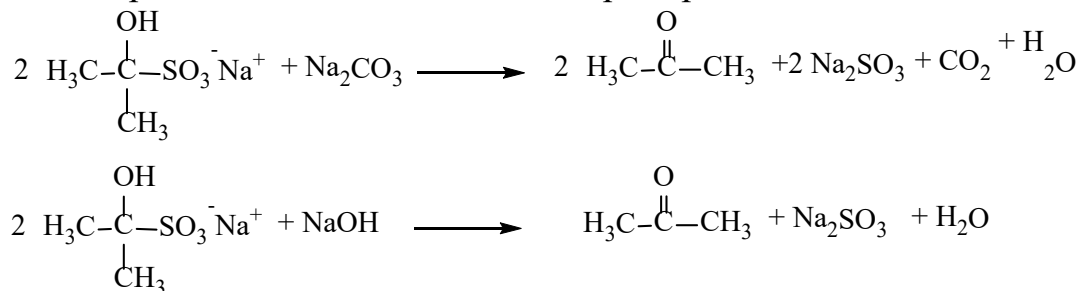
### Задача 2 (20 баллов).

1. Встряхивание с безводным сульфатом меди, приводящее к медленному появлению голубого оттенка последнего, указывает на присутствие в жидкости воды в незначительных концентрациях (до 10 %). Голубой цвет изначально безводного сульфата меди обусловлен образованием кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

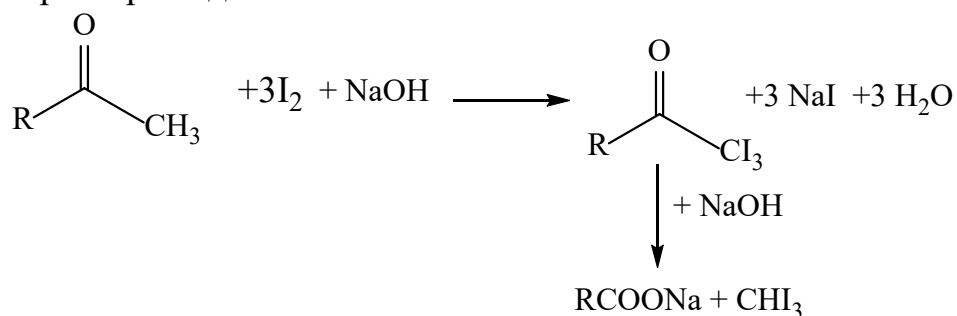
2. Проба с гидросульфитом натрия указывает на присутствие карбонильных соединений: альдегидов или метилкетонов:



В кислой или щелочной среде сульфокислоты разрушаются с выделением исходного карбонильного соединения, например:



3. Эффект реакции с раствором иода указывает на образование иодоформа: реакция, характерная для метилкетонов:



Исчезновение окраски иода обусловлено диспропорционированием:



4. Можно сделать предположение, что в ёмкости находится самый очевидный диметилкетон = ацетон, содержащий примесь воды. В этом случае становится понятно назначение жидкости: она используется для сушки посуды (промывание ацетоном влажной посуды для удаления остатков воды).

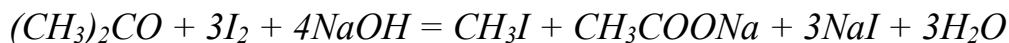
Содержание исходной надписи:

«Ацетон»

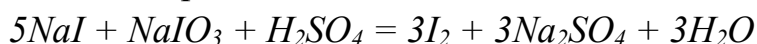
«для сушки»

«посуды»

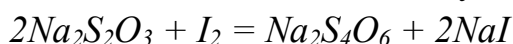
5. Количественный анализ ацетона в смеси с водой основан на иодоформной реакции в избытке иода:



Избыток иода в щелочном растворе диспропорционирует, при добавлении избытка серной кислоты вновь выделяется:



Избыток иода взаимодействует с тиосульфатом натрия по реакции:



- Расчёт количества избыточного иода:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,011 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 1,1 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{I}_2)_{\text{изб}} = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,55 \text{ ммоль}$$

- Расчёт исходного количества иода:

$$n(\text{I}_2)_{\text{исх}} = 0,01 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 1,0 \text{ ммоль}$$

- Вступило в реакцию с ацетоном:

$$n(\text{I}_2)_{\text{реак}} = n(\text{I}_2)_{\text{исх}} - n(\text{I}_2)_{\text{изб}} = 1,0 - 0,55 = 0,45 \text{ ммоль}$$

- Количество ацетона, вступившего в реакцию (в аликвоте 10 мл):

$$n(\text{ацетон}) = n(\text{I}_2)_{\text{исх}} / 3 = 0,15 \text{ ммоль}$$

Соответственно, в 1000 мл раствора в мерной колбе — 15 ммоль => 0,87 г

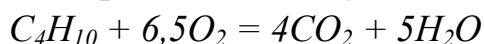
Навеска = 1,00 г => в исходной жидкости 87 % ацетона, 13 % воды.

Критерии:

Определение состава	10
Написание химических реакций (по 1 баллу)	9·1 = 9
Указание стёртых надписей	1
Итого	20 баллов

### Задача 3 (20 баллов).

Составим уравнение реакции сгорания веществ с формулой  $C_4H_{10}$ . Так как в задаче сфокусировано влияние только на одном классе — на алканах, то подвергаются анализу только изомеры бутана.



Обращаем внимание, что в уравнении должен быть указан 1 моль органического вещества.

1. Найдём изменение энтальпии реакции горения веществ X и Y:

$$\Delta H_x = [4 \cdot (-393,51) + 5 \cdot (-285,80)] - [6,5 \cdot 0 + 1 \cdot (-126,15)] = -2876,89 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_y = [4 \cdot (-393,51) + 5 \cdot (-285,80)] - [6,5 \cdot 0 + 1 \cdot (-134,52)] = -2868,49 \text{ кДж/моль}$$

Теплотворная способность вещества X больше согласно расчётам выше.

2. Изменение энтальпии и внутренней энергии системы связано следующим уравнением:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT$$

$\Delta n$  — разность молей продуктов и реагентов реакций (только газообразные)

$$\Delta n = 4 - (1+6,5) = -3,5 \text{ моль}$$

Тогда для вещества X и Y изменение внутренней энергии будет равно соответственно:

$$\Delta U_x = -2387,19 \cdot 1000 - (-3,5) \cdot 8,31 \cdot 298 = -2868,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta U_y = -2378,82 \cdot 1000 - (-3,5) \cdot 8,31 \cdot 298 = -2859,8 \text{ кДж/моль}$$

3. Для определения качественного состава используем информацию из условия задачи. Вещества X и Y это изомеры бутана: бутан и 2-метилпропан. Температура кипения 2-метилпропана ниже, чем бутана вследствие разветвлённой цепочки углеводорода. Следовательно, X — бутан, Y — 2-метилпропан. Это и подтверждается анализом  $^1H$  ЯМР спектра.

Количественный состав найдём, решив систему уравнений. Общее количество вещества это  $20/22,4 = 0,893$  моль. Пусть  $a$  — количество моль вещества X,  $b$  — количество моль вещества Y. Тогда получится следующая система:

$$\begin{cases} 2387,19a + 2378,82b = 2564,17; \\ a + b = 0,893. \end{cases}$$

Решив систему уравнений, получаем:

$$a = 0,311 \text{ моль бутана}$$

$$b = 0,582 \text{ моль 2-метилпропана}$$

4. Найдём концентрацию каждого вещества в состоянии равновесия:

$$4,6 = \frac{0,4 + x}{0,8 - x}$$

$$x = 0,59$$

Тогда равновесный состав будет:

2-метилпропан — 0,99 моль/л

бутан — 0,21 моль/л

Найдём количество вещества каждого компонента и его мольную долю:

$$n(\text{бутан}) = 0,21 \cdot 20 = 4,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{2-метилпропан}) = 0,99 \cdot 20 = 19,8 \text{ моль}$$

$$\chi(\text{бутан}) = 0,175$$

$$\chi(\text{2-метилпропан}) = 0,825$$

Тогда удельная теплота сгорания смеси будет:

$$\Delta H_{\text{смеси}} = 0,175 \cdot (-2876,89) + 0,825 \cdot (-2868,49) = -2869,96 \text{ кДж/моль}$$

Критерии:

Расчёт теплового эффекта в изобарно-изотермических условиях	4
Расчёт теплового эффекта в изохорно-изотермических условиях	4
Установление качественного и количественного состава смеси	4
Установление равновесного состава смеси	4
Расчёт удельной теплоты сгорания	4
Итого	20 баллов

#### Задача 4 (20 баллов).

1. Вещество Y — ацетонитрил, следовательно, элюент, содержащий ацетонитрил, будет вносить огромный вклад в анализ. Ацетонитрил находит широкое применение в хроматографии, органическом синтезе, экстракции и других областях. Элемент X — это азот, так как определяемые вещества амины, а ацетонитрил содержит атом азота. Значит на хроматограмме у второго специалиста будет только шум, без пиков. Элюент подавляет все вещества на детекторе.

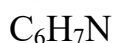
Вещество А:

$$m(C) = 12 \cdot 13,73/44 = 3,74 \text{ г}$$

$$m(H) = 2 \cdot 3,28/18 = 0,36 \text{ г}$$

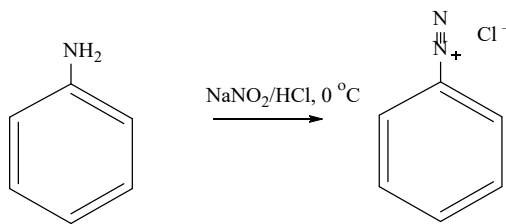
$$m(N) = 4,8 - 3,74 - 0,36 = 0,7 \text{ г}$$

$$n(C):n(H):n(N) = 3,74/12 : 0,36/1 : 0,7/14 = 0,31:0,36:0,05 = 6,2:7,2:1$$



В условии задачи сказано, что вещество А — амин и реагирует с азотистой кислотой с образованием соли диазония. Это типичное свойство ароматических первичных аминов. Следовательно, вещество А — анилин или бензоламин.

Реакция 1:



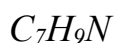
Вещество Б:

$$n(\text{C}) = 78,46/12 = 6,54$$

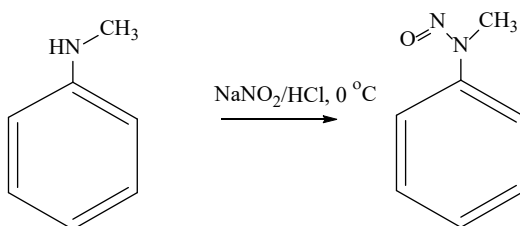
$$n(\text{H}) = 8,47/1 = 8,47$$

$$n(\text{N}) = 13,07/14 = 0,93$$

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}) = 6,54:8,47:0,93 = 7:9:1$$



В условии задачи сказано, что вещество Б амин и реагирует с азотистой кислотой с образованием нитрозоамина. Это типичное свойства вторичных аминов. Следовательно, вещество Б — ароматический вторичный амин. Это *N*-метиланилин



2. Второй специалист взял в качестве элюента раствор вещества, которое содержит атом азота. В то же время на ВЭЖХ стоял хемолуминесцентный детектор на азот, и появление такого вещества в огромном избытке привело к подавлению сигналов определяемых веществ. Первый специалист использовал тетрагидрофуран в качестве элюента (в структуре вещества нет азота), и его результат анализа был удовлетворительным.

3. Так как анализ удалось провести только на первом хроматографе, то нужны первые две градуировочные зависимости. Таким образом, концентрация вещества А в образце:

$$480 = 2,368 \cdot C + 0,004$$

$$C = 202,7 \text{ мкг/л}$$

Молярная концентрация вещества А в образце:

$$C = \frac{202,7 \cdot 10^{-6}}{93} = 2,18 \text{ мкмоль/л}$$

Концентрация вещества Б в образце:

$$650 = 3,108 \cdot C + 0,002$$

$$C = 209,1 \text{ мкг/л}$$

Молярная концентрация вещества Б в образце:

$$C = \frac{209,1 \cdot 10^{-6}}{107} = 1,95 \text{ мкмоль/л}$$

$$m(\text{p-ра}) = 500 \cdot 0,96 = 480 \text{ г}$$

$$m(\text{ТГФ}) = 480 \cdot 0,5 = 240 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 480 - 240 = 240 \text{ г}$$

Количество вещества ТГФ:

$$n(\text{ТГФ}) = 240/72 = 3,33 \text{ моль}$$

Молярная концентрация:

$$C = 3,33/0,5 = 6,66 \text{ моль/л}$$

4. По условию задачи неподвижная фаза является неполярной. Согласно принципу «подобное растворяется в подобном», на неподвижной фазе будут сильнее удерживаться менее полярные соединения. *N*-метиланилин — это замещённый анилин, следовательно, лишняя метильная группа уменьшит полярность анилина. Следовательно, первым будет выходить более полярное вещество — анилин. А потом будет выходить *N*-метиланилин.

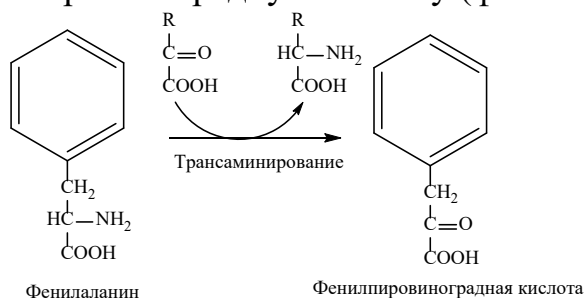
Критерии:

Определение структурных формул А и Б (по 1 баллу), написание названий (по 1 баллу)	2·1 + 2·1 = 4
Определение элемента X и вещества Y (по 1 баллу)	2·1 = 2
Объяснение п. 2	2
Определение молярной концентрации	5
Решение п. 4	5
Решение п. 5	2
Итого	20 баллов

### Задача 5 (20 баллов).

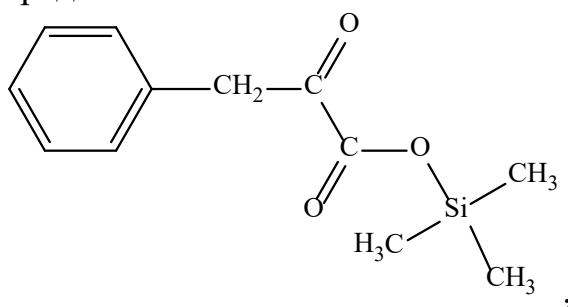
Диагноз — фенилкетонурия или гиперфенилаланинемия.

При этом в крови будет повышаться аминокислота фенилаланин, имеющая массу 165, но поскольку при ионизации методом электроспрея в кислой среде будут идентифицироваться протонированные формы, то отношение массы к заряду будет 166. При этом избыток фенилаланина будет подвергаться в организме окислительному дезаминированию, или трансаминированию превращаясь в фенилпировиноградную кислоту (фенилпируват), по реакции:



Фенилпировиноградная кислота будет концентрироваться в моче и выводиться с ней. При этом при сильном закислении органические кислоты переходят в молекулярную форму и при высаливании будут экстрагироваться в полярный апротонный растворитель, в то время как аминокислоты, при попадании в мочу, в случае большого избытка перейдут в кислоте в катионную форму и не будут экстрагироваться.

Далее в ходе осушки удаляется вода и при нагревании с *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамидом в присутствии пиридина происходит реакция силилирования (перенос триметилсилильной группы) на гидроксильные группы во всех компонентах смеси с образованием триметилсилильных эфиров. Соответственно, фенилпироват превращается в триметилсилильный эфир фенилпировиноградной кислоты



который имеет молекулярную массу 236, характерную также и для молекулярного иона, полученного ионизацией методом электронного удара, поскольку в данном случае соединение теряет только один электрон.

Критерии:

Указание диагноза	3
Написание химических реакций (по 1 баллу)	2·1 = 2
Указание соединений (по 3 балла)	5·3 = 15
Итого	20 баллов