

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.
И. П. ПАВЛОВА (2024/2025 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

10 класс

Задача 1

Одним из распространённых методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) является химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Он заключается в пропускании паров углеродсодержащих веществ, например, этанола, над разными катализаторами с помощью инертного газа-носителя. Среди катализаторов роста УНТ особую популярность набирают металлсодержащие катализаторы с высокой площадью поверхности.

Например, в недавнем исследовании использовали катализаторы на основе диоксида кремния, на поверхности которого были хемосорбированы ионы металлов из соответствующих аммиакатов методом ионного обмена при $\text{pH} = 9,0$. Для определения содержания металлов в катализаторе использовали атомно-абсорбционную спектроскопию с предварительной экстракцией металлов из катализатора в концентрированную азотную кислоту. Для этого брали навеску катализатора массой $0,2000$ г и добавляли 7 мл концентрированной азотной кислоты. Полученную систему поставили на водяную баню и нагревали при температуре 40 °С в течение 10 минут (частичным концентрированием пробы пренебречь). При этом окраска раствора изменялась в соответствии с катионом металла, обуславливающего его цвет. Затем полученные экстракты были разбавлены в 100 раз и отправлены на анализ. Градуировочная зависимость подчиняется уравнению в диапазоне $0,1\text{--}20$ мг/дм³:

$$I = 0.324 \cdot x + 0.002, \text{ где:}$$

I — интенсивность сигнала;

x — концентрация металла, мг/ дм³.

УНТ синтезировали следующим образом. Брали навеску катализатора массой $2,20$ грамма, помещали в кварцевую трубу. Пропускали в течении 30 минут газ-носитель – водород при температуре 600 °С. Затем пропускали газовую смесь из паров этанола и водорода при той же температуре (Рис. 1).

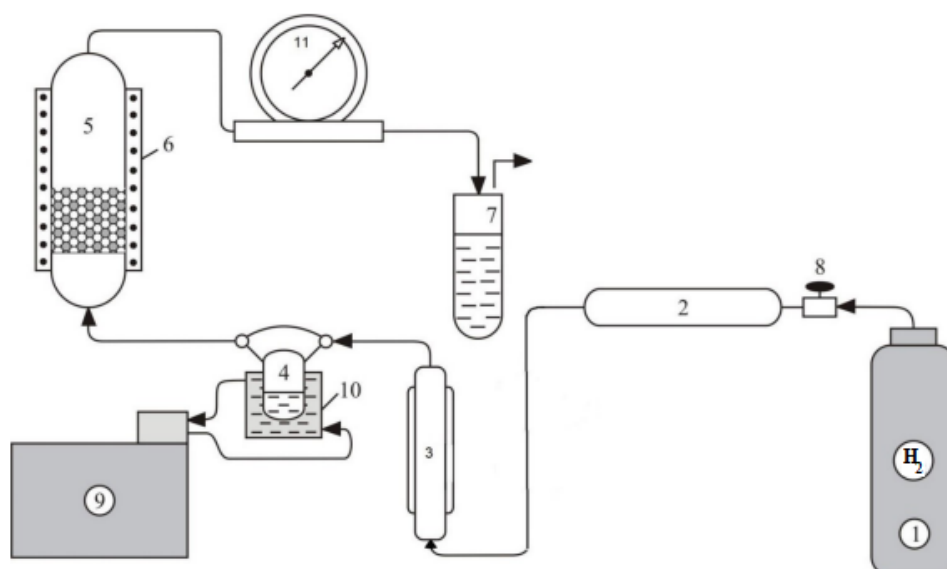


Рис. 1. Схема установки для синтеза УНТ. 1.Балон с водородом; 2. Цеолиты; 3. Реометр; 4. «Гусёк» с этанолом; 5. Реактор; 6. Нагревательный элемент; 7. Сосуд с водой; 8. Регулировочный кран; 9. Термостат; 10. Ячейка для термостатирования; 11. Счётчик газа.

После этого продукт синтеза растворяли в смеси кислот **X** и **Y** для удаления катализатора. Результаты количественного анализа и масса УНТ в результате синтеза приведены в Табл. 1. Фотография УНТ, полученная на просвечивающем электронном микроскопе представлена на Рис. 2.

Табл. 1. Синтез УНТ на металлсодержащих катализаторах методом ХОГФ и результаты количественного анализа.

Катализатор	Интенсивность сигнала в анализе	Масса УНТ, мг
SiO ₂ -Cu	2,623	18.8
SiO ₂ -Ni	1,528	4.2
SiO ₂ -Co	3,663	84.2
SiO ₂ -Zn	4,570	13.6
SiO ₂ -Ag	0,355	17.0

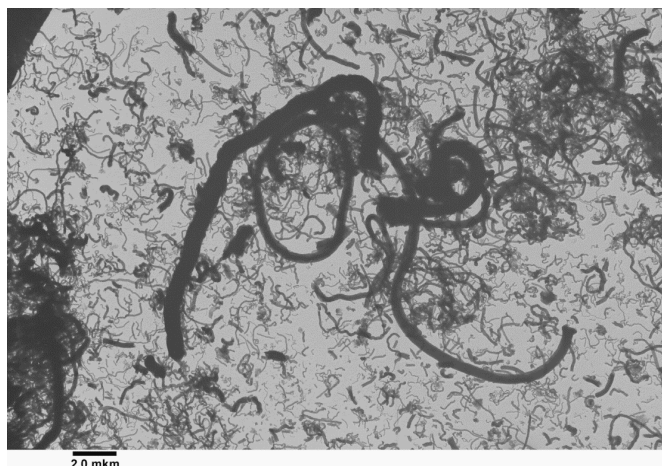


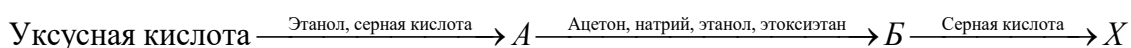
Рис. 2. ПЭМ-фотография УНТ.

Задания:

1. Приведите как минимум 4 другие аллотропные модификации углерода помимо углеродных нанотрубок. Изобразите их простейшую кристаллическую решётку. Какие ещё элементы способны проявлять аллотропию?
2. Какие функциональные группы диоксида кремния взаимодействуют с аммиакатами металлов для производства металлосодержащих катализаторов, приведённых в условии задачи? Какая схема такой реакции?
3. Определите массовую долю каждого металла в исходном катализаторе (в процентах)? Какой металл лучше всего адсорбируется на SiO_2 ? Какой хуже всего? Подтвердите расчётом.
4. Зачем пропускали водород над катализатором в начале синтеза УНТ? Определите формулы неорганических кислот **X** и **Y**, при этом **X** содержит кислород и массовая доля одного из химических элементов 22,2 %, а **Y** не содержит кислород.
5. Определите выход УНТ (в процентах) как отношение массы УНТ к массе металла, содержащегося в катализаторе? Какой металл обеспечивает наибольший выход УНТ?

Задача 2

Соединение **X** — это органическое вещество, которое служит промежуточным продуктом в химической промышленности. Его используют при производстве лекарств, красителей, пищевых добавок и ароматизаторов, а также в качестве реагента в аналитической химии. Схема синтеза вещества **X** приведена ниже:



Известно, что массовая доля углерода и водорода в соединении X составляют 60 и 8 % соответственно.

Задания:

1. Приведите структурную формулу вещества X.
2. Приведите уравнения химических реакций
3. Вещество X является слабой одноосновной кислотой ($K_a = 10^{-9}$). Напишите уравнение диссоциации данной кислоты. Рассчитайте pH 0,1-молярного водного раствора X.
4. Известно, что вещество X образует очень прочные комплексы с переходными металлами. Напишите реакции X с сульфатом меди(II) и с нитратом хрома(III) в водной среде, если известно, что комплекс X с хромом может иметь два изомера, а с медью — один. Приведите структурные формулы двух изомеров комплекса X с хромом и укажите геометрию комплексов. Объясните высокую прочность комплексов X с переходными металлами.

Задача 3

В 1960-х гг. в Японии произошла вспышка неизвестного заболевания, получившего название «итай-итай» (яп. «больно-больно»). Симптомы заболевания включали в себя почечную недостаточность и сильные боли в суставах и костях. Причиной заболевания, как вскоре выяснилось, оказалось отравление соединениями элемента Q.

Элемент Q был открыт в первой четверти XIX века. Этот элемент образует простое вещество-металл серебристо-белого цвета. Металлический Q растворяется в разбавленном растворе *купоросного масла* с образованием раствора соединения W; при этом выделяется лёгкий горючий газ E. При добавлении к раствору W раствора *едкого кали* выпадает белый осадок R. Если R прокалить, образуется белое вещество T и вода. При добавлении *муриевой кислоты* осадок R растворяется с образованием раствора вещества Y. R плохо растворяется в растворе *каустической соды*, но легко — в водном растворе аммиака; при этом образуется соединение U, имеющее следующий элементный состав:

Элемент	w, %
Q	45,21
N	33,79
H	8,13
O	12,87

Канареечно-жёлтое соединение I, содержащее 77,79 % элемента Q по массе, в XIX веке использовалось в живописи в качестве пигмента. Для получения этого соединения необходимо пропустить через раствор вещества Y газ O с запахом тухлых яиц. I можно синтезировать и по-другому: достаточно прилить раствор *сернистого натрия* к раствору соединения W.

1. Напишите формулы всех веществ, названия которых записаны *курсивом*.
2. Напишите формулы и названия загаданных веществ **Q, W, E, R, T, Y, U, I** и **O**.
3. Напишите уравнения всех описанных реакций.

Задача 4

В одном городе зимой в санитарно-защитной зоне аэропорта наблюдалось массовая смертность многих представителей фауны. Выяснилось, что основная причина смерти была острая почечная недостаточность. При анализе органов погибших животных были выделены два вещества, которые оказались метаболитами исходного токсиканта. Первое вещество даёт реакцию серебряного зеркала и цветную реакцию с триптофаном в присутствии серной кислоты. Второе вещество при нагревании образует смесь эквимолярных количеств моно- и диоксида углерода и воды, а при окислении перманганатом калия в кислой среде не образует органических продуктов окисления. Для объяснения и устранения причины отравления экологами была выдвинута гипотеза, для подтверждения которой были отобраны пробы воды в местных водоёмах и доставлены в лабораторию.

В лаборатории из проб отобрали аликвоту 300 мкл образца, смешали её с 300 мкл концентрированной уксусной кислоты и 200 мкл концентрированной серной кислоты, закрыли в герметичную ампулу и поставили на 30 минут в термостат при 60 °С. После извлечения и охлаждения пробы экстрагировали хлористым метиленом. Метиленовый экстракт перенесли в новую ампулу, промыли дважды раствором бикарбоната натрия, далее добавили на дно ампулы безводный сульфат натрия и оставили на 30 минут. После раствор удалили, сконцентрировали и ввели 0,1 мкл в газовый квадрупольный хромато-масс-спектрометр с химической ионизацией. На получившейся масс-хроматограмме увидели отчётливый сигнал соединения с массой 147 ($M+H^+$), а также ионы 105 ($M+H^+$), что подтвердило гипотезу экологов.

Задания:

1. Какое соединение было обнаружено в местной воде?
2. Какие реакции лежали в основе процессов в ходе пробоподготовки?
3. Чему соответствуют полученные на масс-спектре молекулярные массы?
4. Какие продукты оказались метаболитами токсиканта?
5. Запишите уравнения реакции, описанные в задаче для этих метаболитов.

Задача 5

Лечение злокачественных опухолей — одна из важнейших задач современной медицины. Одним из способов является введение в организм человека специальных веществ, накапливающихся преимущественно в опухолевых клетках, после этого пациент подвергается облучению тепловыми нейтронами, что вызывает ядерную реакцию деления с выделением большого количества энергии, которая убивает клетку, в которой был накоплен препарат. Таким образом, уничтожаются в основном клетки опухоли, а не здоровые клетки пациента.

Сама по себе идея достаточно очевидна и была предложена уже через четыре года после открытия Чедвиком нейтрона, однако есть ряд требований, которые сильно ограничивают варианты для лекарственного препарата: само вещество должно быть не токсичным, при распаде не должны образовываться радиоактивные элементы, энергии должно выделяться достаточно для убийства клетки, но гаситься эта энергия должна быстро, чтобы не убить соседние клетки.

Этим условиям отвечает один из стабильных изотопов элемента **X**. В нем одинаковое количество протонов, нейтронов и электронов. При поглощении теплового нейтрона он распадается, выделяя альфа-частицу и элемент **Y**, в котором массовая доля нейтронов на 7,14 % больше, чем в **X**.

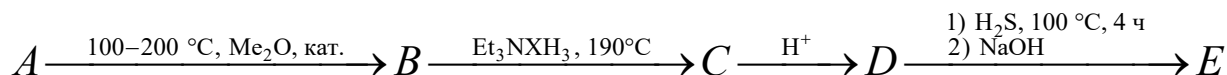
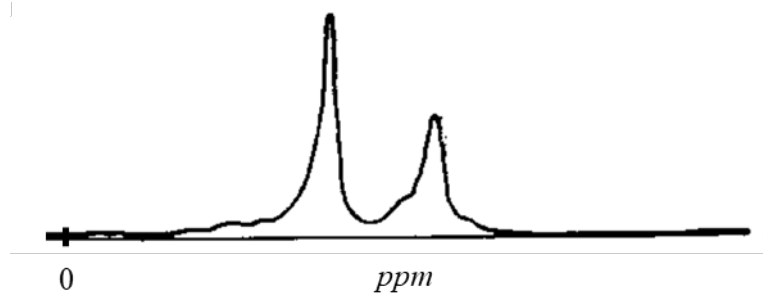
Задания:

1. Определите элементы **X** и **Y** с указанием изотопного состава, подтвердите расчётами. Напишите уравнение ядерной реакции превращения **X** в **Y**.

Одним из подходящих препаратов, содержащих элемент **X**, является вещество **E**. В качестве катиона в **E** выступает натрий. В основе трёхэлементной отрицательно заряженной частицы высокосимметричный правильный многогранник, имеющий 30 рёбер, 20 граней, 12 вершин. Анион является тиолом и имеет только 1 изомер. Массовая доля серы в **E** составляет 15,24 %.

2. Определите брутто-формулу вещества **E**.

Синтез вещества **E** начинают с газообразного бинарного вещества **A**, спектр ПМР которого, полученный при насыщении нужным изотопом элемента **X**, представлен ниже. Нагревание **A** в присутствии основания Льюиса, например, диметилового эфира, приводит к получению **B** с потерей массы 21,31 %. Обработка **B** амином без растворителей даёт **C**, являющиеся солью амина с анионом, формой очень похожей на форму аниона **E** (массовая доля углерода в **C** составляет 21,43 %). Взаимодействие с раствором кислоты ведёт к обменной реакции с выпадением пентагидрата (вещество **D**, массовая доля кислорода 43,08 %). Реакция с сероводородом при нагревании в течение четырёх часов с последующей обработкой натриевой щёлочью даёт целевой продукт **E**.



3. Определите вещества **A–D**.

Помимо элемента **X**, перспективным для данного вида лечения может быть использование элемента **Z**, хотя на людях он ещё не был протестирован. Простое вещество, образованное элементом **Z**, быстро реагирует с разбавленной серной кислотой, образуя катион с массовой долей **Z** равной 49,22 % (реакция 1) и геометрией трёхшапочной тригональной призмы. **Z** реагирует с галогеном **H₂**, образуя жёлтое соединение **F** (реакция 2), реакция которого с избытком **Z** даёт **G** (реакция 3), формулу которого лучше записывать $\{\text{Z}, 2\text{H}, \text{e}\}$. Известно, что изотоп **H**, имеющий атомную массу на 4 а. е. м. больше стабильного имеет отношение атомной массы к нейтронам $A_T / n = 1,68$ и активно используется в медицине при лечении диффузно-токсического зоба.

4. Определите элементы **Z** и **H**, подтвердите расчётом. Напишите реакции 1–3.

Примечание: для расчётов используйте атомные массы элементов с точностью до целых (для хлора 35,5).