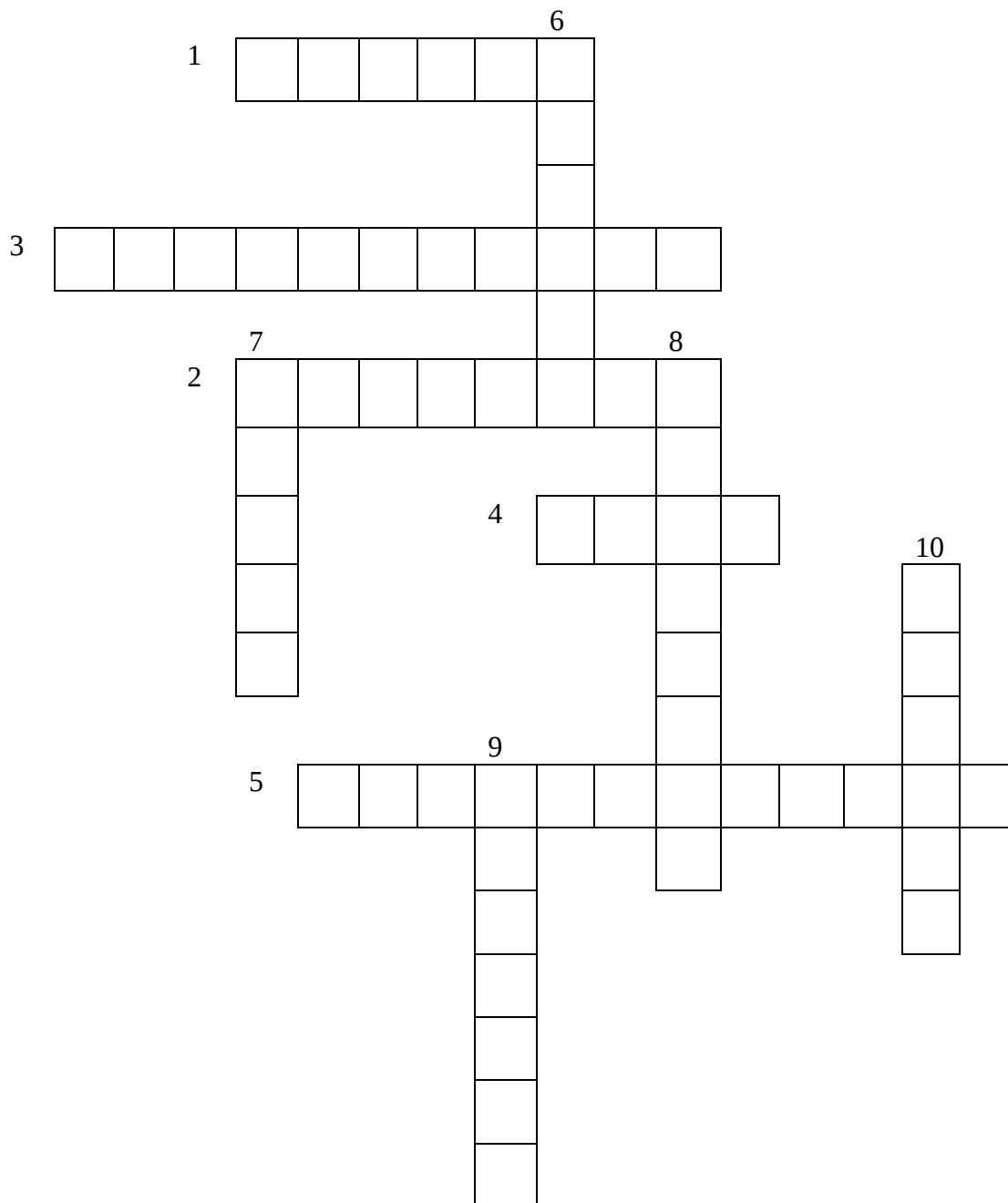


## Задача 1. Химический кроссворд

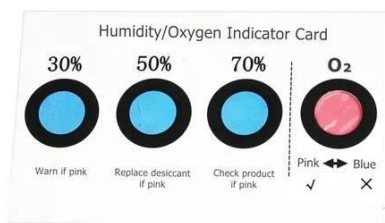
В этой задаче вам необходимо расшифровать кроссворд.



1. Это устройство, предназначенное для поддержки и удерживания различных лабораторных принадлежностей, таких как пробирки, колбы, бюретки и другие сосуды.
2. Самый распространенный элемент в земной коре.
3. Стеклоанное устройство, предназначенное для конденсации пара при перегонке.
4. Этот выпускник МФТИ получил Нобелевскую премию в 2010 году за открытие графена.

5. Реакция взаимодействия кислоты и спирта.
6. В честь этого ученого названа реакция мягкого окисления алкенов водным раствором перманганата калия.
7. Ионы этого металла окрашивают пламя спиртовки в фиолетовый цвет.
8. Изотоп водорода.
9. Этот элемент открыт русским химиком К. Клаусом и назван в честь России.
10. Класс ациклических непредельных углеводородов, содержащих одну тройную связь между атомами углерода.

## Задача 2. Соли кобальта для конкурса



МФТИ ежегодно проводит научно-техническую олимпиаду «Старт в науку» для школьников из России и других стран. Саша – одна из конкурсанток – решила посвятить свою работу солям кобальта. Соединения кобальта находят широкое применение в лечении анемии и других заболеваний, связанных с дефицитом витамина B12, в пищевой промышленности и активно используются в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Саша изготовила самодельный гигрометр – прибор для измерения влажности воздуха. Для этого она пропитала бумагу раствором хлорида **A**. При высокой влажности воздуха он поэтапно меняет окраску с синего на розовый, причем из 1,30 г синего **A** может образоваться 2,39 г розового кристаллогидрата **B**. Изучая литературу, Саша наткнулась на жутко интересную соль **C** и решила её синтезировать. Для этого она собрала электролизную ячейку, растворила в воде розово-красный порошок кристаллогидрата **D**, содержащего 20,97% масс. кобальта, и подвергла соль анодному окислению. **C** не может быть выделена в свободном виде, а её водные растворы медленно разлагаются, но вот из сернокислого раствора **C** можно вырастить голубовато-зелёные пластинчатые кристаллы **E**, содержащие 65,77 % масс. кислорода. В присутствии же сульфата калия из раствора можно получить темно-синие кристаллы **F**, содержащие 63,25 % и 4,74 % кислорода и водорода соответственно.

На заключительном этапе олимпиады Саша смогла посетить один из корпусов Физтеха, где её внимание привлек постер с конференции. Ученые МФТИ использовали метод импульсной лазерной абляции тонких пленок металла, позволяющий получать магнитные наночастицы вещества **G** в широком диапазоне размеров. Благодаря способности притягиваться к магниту, их можно использовать для адресной доставки лекарств и для создания высокочувствительных биосенсоров. Это особенно важно для онкологии, где точность доставки препаратов может существенно повысить эффективность лечения и снизить побочные эффекты.

У Саши родилась такая идея для синтеза бинарного вещества **G**: смешать растворы **A** и нитрата серебра, отфильтровать осадок, упарить фильтрат и полученную в остатке безводную соль **H** прокалить. Преимуществом **G** также является его биоинертность – оно не реагирует с водой, а в минеральных кислотах разлагается только при длительном кипячении, например, с раствором соляной кислотой оно образует **A** и ядовитый газ **I**.

1. Определите все неизвестные вещества, запишите их формулы.
2. К какому классу соединений относится **F**?

### Задача 3. Изотопологи

Хлор в газообразной форме при нормальных условиях существует в виде двухатомных молекул. В связи с тем, что существует два стабильных изотопа хлора —  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , возможны три типа таких молекул, отличающихся своим изотопным составом:  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ . Такие молекулы называются *изотопологами*. Поскольку структура электронных оболочек у изотопов одинакова, приближенно можно считать, что энергии связи во всех трёх молекулах одинаковы (небольшие отличия вызываются разницей в частотах колебаний атомных ядер, обусловленной различием их масс, однако в данном случае этими отличиями можно пренебречь). Между изотопологами молекулярного хлора возможна реакция изотопного обмена:



1. Рассчитайте стандартную молярную энтальпию  $\Delta_r H^\circ_{298,15}$  (в кДж/моль) этой реакции.

*В ответ укажите только число с точностью до сотых.*

Энтропия — мера упорядоченности (или неупорядоченности) термодинамической системы. Чем больше множества, значения из которых могут принимать параметры этой системы (например, координаты составляющих её молекул, их скорости, энергии и т.д.), тем меньше упорядоченности и больше хаоса в такой системе. Каждый конкретный набор значений параметров термодинамической системы характеризует её микросостояние. Таким образом, чем больше количество микросостояний  $W$ , тем больше энтропия. Эта связь описывается формулой Больцмана  $S = k_B \ln W$ , где  $S$  — энтропия в расчете на одну молекулу,  $W$  — число микросостояний этой молекулы,  $k_B$  — постоянная Больцмана, численно равная отношению универсальной газовой постоянной  $R$  и числа Авогадро  $N_A$ .

2. Рассчитайте количество микросостояний  $W$  для  $1s$ -электрона в атоме водорода с учетом того, что его спин может принимать только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ .

*В ответ укажите только число.*

3. Рассчитайте количество микросостояний  $W$  для системы  $s$ -электронов в атоме гелия. Учтите при этом, что электроны неразличимы между собой, они тождественны друг другу.

*В ответ укажите только число.*

4. Для сложных систем, например таких как молекула хлора, расчет числа микросостояний может быть довольно затруднителен. Однако благодаря соображениям о тождественности тех или иных составляющих этих систем, можно определить, во сколько раз число микросостояний одних систем больше или меньше, чем других. Соотнесите между собой числа микросостояний всех трёх изотопологов хлора, находящихся в одних и тех же условиях. Во сколько раз число микросостояний гетероядерного изотополога  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  больше числа микросостояний гомоядерного изотополога  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ ?

*В ответ укажите только число.*

5. Во сколько раз число микросостояний гетероядерного изотополога  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  больше числа микросостояний гомоядерного изотополога  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ?

*В ответ укажите только число.*

6. Используя формулу Больцмана, рассчитайте стандартную молярную энтропию  $\Delta_r S^{\circ}_{298,15}$  (в кДж/моль · К) реакции изотопного обмена между изотопологами хлора.

*В ответ укажите только число с точностью до сотых.*

7. Рассчитайте константу равновесия этой реакции.

*В ответ укажите только число с точностью до сотых.*

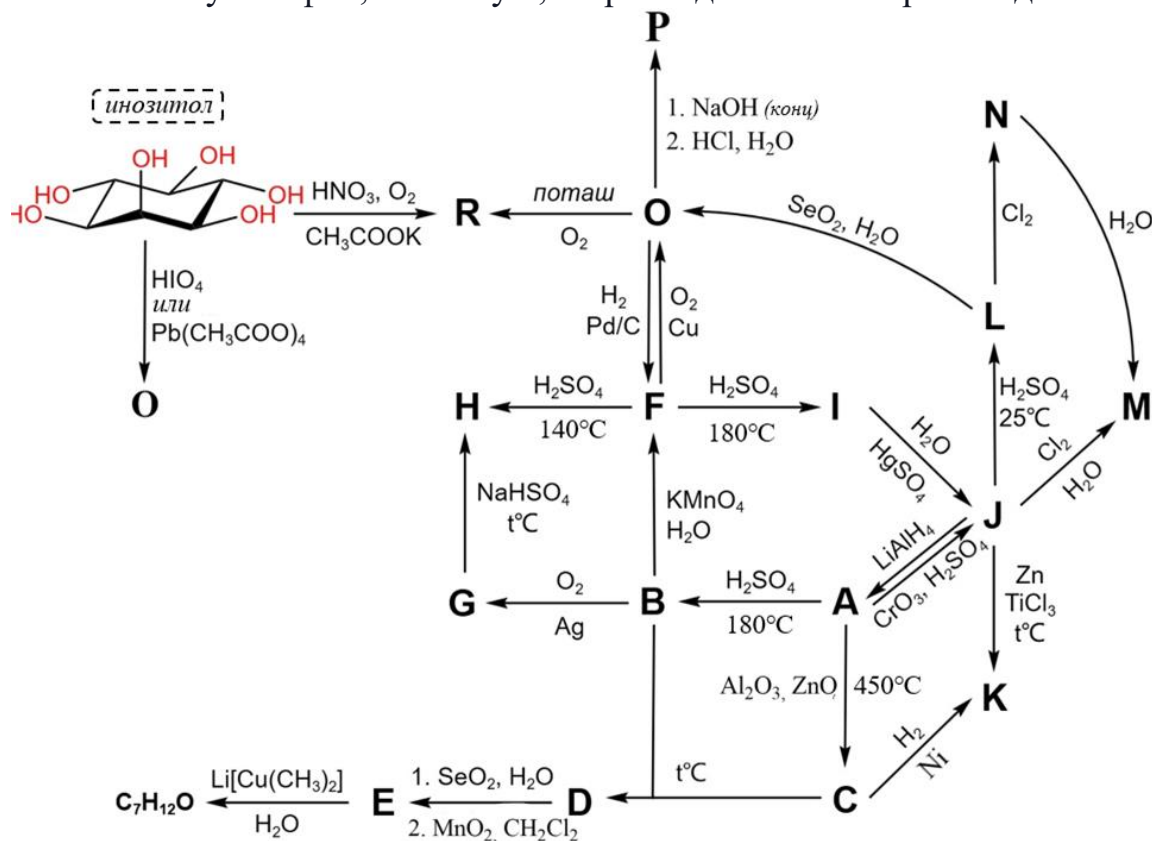
8. Определите долю (в %) гетероядерных изотопологов  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  в газообразном хлоре с естественным изотопным составом: 76 %  $^{35}\text{Cl}$  и 24 %  $^{37}\text{Cl}$ .

*В ответ укажите только число с точностью до сотых.*

#### Задача 4. Цепочка превращений.

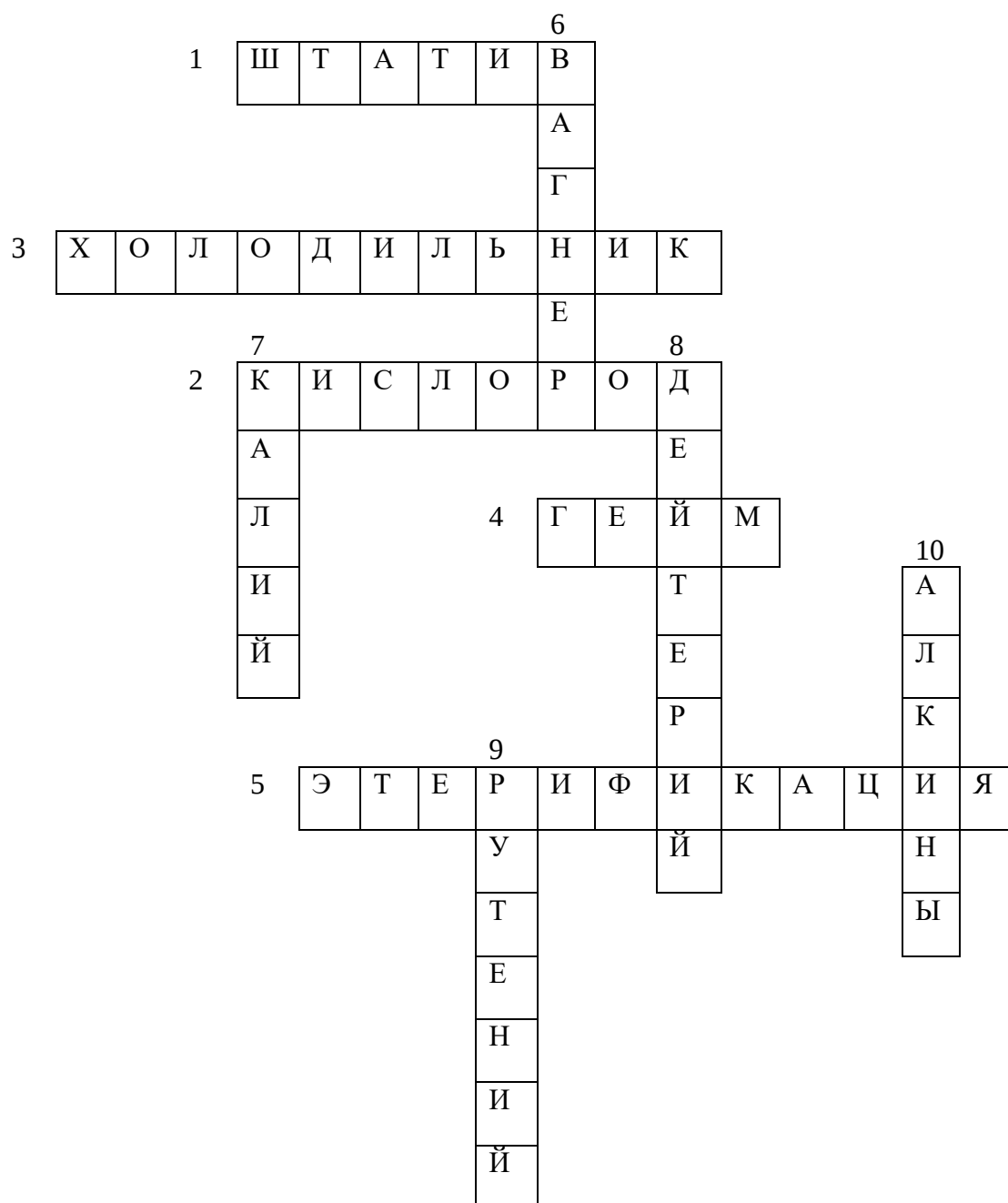
Студент в своей тетради изобразил цепочку превращений, но после долгой синтеза забыл все вещества. Однако некоторую информацию он всё же запомнил:

- Вещество **A** — довольно распространённый реагент, который почти всегда можно встретить в лаборатории. Помимо этого, оно широко используется в промышленности как сырьё для получения уксусной кислоты, а в быту — в составе чистящих, моющих средств и некоторых напитков.
- Соединение **L** — циклический тример **J**;
- В реакциях с хлором проходит максимально возможное галогенирование;
- **R** — средняя калийная соль родизоновой кислоты, в кислотном остатке которой 6 атомов кислорода и шестичленный цикл из атомов углерода.  $\omega(K) = 31,71\%$ ;
- В реакции получения  $C_7H_{12}O$  используется диметилкупрат лития — мягкий нуклеофил, поэтому 1,2-присоединения не происходит.



Помогите юному химику вспомнить все вещества: приведите структурные формулы **A–R**.

## Задача 1. Химический кроссворд



### Система оценивания:

1. Ответы по 1 баллу

10 баллов

**ИТОГО**

**10 баллов**

## Задача 2. Соли кобальта для конкурса

1. Кобальт присутствует в соединениях в степени окисления +3 и преимущественно +2.

Предположим, что А — это  $\text{CoCl}_2$ :

$\frac{1,3}{(58,93 + 35,5 \cdot 2)} = 0,01$  моль хлорида, тогда  $M(B) = \frac{2,39}{0,01} = 239$  г/моль. Так как в условии сказано, что образуется кристаллогидрат, следовательно количество молекул воды, входящей в кристаллогидрат равно:

$$\frac{239 - (58,93 + 35,5 \cdot 2)}{18} = 5.$$

Таким образом, соединение В —  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Так как при реакции С с сульфатом калия образуется только F, следовательно F это двойная соль вида  $\text{K}_w\text{Co}_x(\text{SO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от степени окисления кобальта.

Тогда для  $\text{Co}^{+2}$  D будет иметь вид  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot z_1\text{H}_2\text{O}$ , для  $\text{Co}^{+3}$   $\text{KCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot z_2\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, возможные соединения:

F<sub>1</sub> — отрицательные значения

F<sub>2</sub> —  $\text{KCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Следовательно, в С степень окисления кобальта +3. Тогда E —  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

По массовой доле кислорода находим количество молекул воды в E.

E —  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

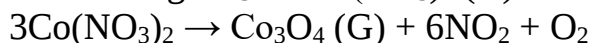
C —  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$

Если соль С была получена напрямую только из D, то анион будет тем же.

Таким образом D имеет вид:  $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Путем перебора значений n от 1 до 12, D —  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Так как G - двойной оксид по условию, следовательно это  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Разложение нитрата кобальта(II) приводит к образованию оксида G.



2. Квасцы.

### Система оценивания:

1. За каждую формулу 1 балл
2. За верный ответ

**9 баллов**

**1 балл**

**ИТОГО 10 баллов**

### Задача 3. Изотопологи

1. При прохождении реакции происходит разрыв связей  $^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ , а также образование двух связей  $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ . Поэтому по закону Гесса

$$\Delta_r H_{298,15}^0 = E(^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}) + E(^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) - 2E(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) \approx 0,$$

поскольку по условию  $E(^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}) \approx E(^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) \approx E(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})$ .

2. 1s-электрон атома водорода имеет всего два доступных микросостояния: состояние со спином  $+1/2$  и состояние со спином  $-1/2$ , поэтому количество микросостояний  $W = 2$ .
3. Атом гелия в основном состоянии обладает двумя s-электронами. Как и для s-электронов атома водорода, для каждого из s-электронов атома гелия по отдельности доступно два микросостояния: со спинами  $+1/2$  и  $-1/2$ . Однако в силу принципа Паули одновременно существовать на s-орбитали эти электроны смогут, только если их спины противоположны. Поскольку на s-орбитали может существовать не более двух электронов, то для электронной системы атома гелия в основном состоянии возможно только одно состояние, в котором его s-электроны спарены. Перестановка электронов местами в силу их тождественности друг другу не меняет физического состояния атома гелия, что приводит к невозможности обнаружить такую перестановку опытным путем – такие атомы неразличимы. Таким образом,  $W = 1$ .
- 4-5. Поскольку электронные конфигурации всех трех молекул изотопологов одинаковы, их числа микросостояний определяются возможностью размещения молекул в пространстве. С точностью до равенства масс изотопов можно считать, что количество способов, которым можно разместить молекулу  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  в трехмерном пространстве, равно аналогичному числу для молекулы  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ :  $W(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) \approx W(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$ . В случае гетероядерного изотополога  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  ситуация иная: каждому расположению (микросостоянию) молекулы  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  или  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  отвечает ровно два способа размещения молекулы  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ , отличающиеся взаимным расположением атомов хлора. Действительно, микросостояния гетероядерного изотополога, отличающиеся перестановкой атомов хлора местами ( $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ ), не являются тождественными друг другу и поэтому дают не одно, а два состояния. Таким образом, число микросостояний гетероядерных изотопологов практически вдвое превышает числа микросостояний гомоядерных изотопологов:

$$W(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) \approx 2W(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) \approx 2W(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}).$$

6. В соответствии с формулой Больцмана и с учетом результатов предыдущего пункта, имеем

$$\begin{aligned} S(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) &= k_B \ln W(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) \approx k_B \ln W(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) = S(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}); \\ S(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) &= k_B \ln W(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) \approx k_B \ln (2W(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl})) = k_B \ln 2 + k_B \ln 2 + \\ &\quad S(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}). \end{aligned}$$

Таким образом, в расчете на 1 моль частиц получим стандартную энтропию  $\Delta_r S_{298,15}^0$  реакции изотопного обмена между изотопологами хлора в виде

$$\Delta_r S_{298,15}^0 = 2N_A \cdot S(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) - N_A \cdot S(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) - N_A \cdot S(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) \approx 2N_A k_B \ln 2 = 2R \ln 2.$$

Численно  $\Delta_r S_{298,15}^0 \approx 11,526 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

7. Для константы равновесия  $K = \frac{[^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e^2}{[^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]_e [^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e}$  реакции изотопного обмена между изотопологами хлора, как и для всякой константы равновесия, справедливо равенство через стандартную молярную энергию Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$\Delta_r G_{298,15}^0 = -RT \ln K.$$

Поскольку  $\Delta_r G_{298,15}^0 = \Delta_r H_{298,15}^0 - T \Delta_r S_{298,15}^0$  и с учетом результатов пунктов 1 и 5, получим

$$-RT \ln K = \Delta_r H_{298,15}^0 - T \Delta_r S_{298,15}^0 \approx 0 - T \cdot 2R \ln 2 = -2RT \ln 2, \\ K \approx e^{2 \ln 2} = 4.$$

- 7-8. Пусть  $p = 0,24$  – доля атомов  $^{37}\text{Cl}$  при естественном изотопном составе;  $x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl})$ ,  $x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$  и  $x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$  – равновесные доли молекул соответствующих изотопологов в расчете от общего числа молекул в единице объема  $C$ . Тогда

$$[^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]_e = x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl})C, [^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e = x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})C, [^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e = x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})C;$$

$$K = \frac{[^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e^2}{[^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]_e [^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e} = \frac{(x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})C)^2}{x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl})C \cdot x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})C} \\ = \frac{(x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}))^2}{x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) \cdot x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})} \approx 4 \\ x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) + x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) + x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) = 1.$$

Каждая молекула  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  содержит два изотопа  $^{37}\text{Cl}$ , а каждая молекула  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  – только один. Поскольку всего атомов в единице объема содержится  $2C$ , получим

$$p = \frac{2[^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e + [^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]_e}{2C} = x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) + \frac{1}{2}x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$$

Получили три уравнения, содержащих три неизвестных. Исключая из них доли гомоядерных изотопологов благодаря последним двум уравнениям, получим

$$x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) = p - \frac{1}{2}x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}); \\ x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) = 1 - x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) - x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) = 1 - p - \frac{1}{2}x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}); \\ \frac{(x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}))^2}{x(^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) \cdot x(^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})} = \frac{(x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}))^2}{\left(1 - p - \frac{1}{2}x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})\right) \cdot \left(p - \frac{1}{2}x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})\right)} \approx 4$$

После преобразований получим  $x(^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) \approx 2p(1 - p) = 0,3648$ . Таким образом, при естественном изотопном составе гетероядерных изотопологов  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  в газообразном хлоре содержится приблизительно 36,48 %, гомоядерных: 57,76%  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  и 5,76%  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ .

**Система оценивания:**

|                                               |                |
|-----------------------------------------------|----------------|
| 1. Энтальпия                                  | <b>4 балла</b> |
| 2. Количество микросостояний в атоме водорода | <b>2 балла</b> |
| 3. Количество микросостояний в атоме гелия    | <b>1 балл</b>  |
| 4. Отношение                                  | <b>2 балла</b> |
| 5. Отношение                                  | <b>2 балла</b> |
| 6. Энтропия                                   | <b>3 балла</b> |
| 7. Константа равновесия                       | <b>3 балла</b> |
| 8. Доля                                       | <b>3 балла</b> |

**ИТОГО      20 баллов**

#### Задача 4. Цепочка превращений

В задаче сказано, что «вещество **A** – довольно распространённый реагент, который можно встретить не только в каждой лаборатории, но и на некоторых кухнях», из чего можно сделать несколько предположений – уксус, этанол, сахароза. Из того, что **A** реагирует с серной кислотой и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , следует, что это вещество – этанол. Очевидно, что **B** и **C** – этилен и бутадиен соответственно. Данные вещества вступают в реакцию Дильса-Альдера с образованием циклогексена (**D**).  $\text{SeO}_2$  – реагент для реакции окисления по Райли. Образовавшуюся смесь аллильных спирта и кетона доокисляют диоксидом марганца, чтобы избавиться от спирта.  $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2]$  – реактив Гилмана. Механизм реакции приведён ниже.

При мягком окислении этилена (реакция **B-F**) образуется этиленгликоль, дающая диоксан и ацетилен при дегидратации (**H** и **I** соответственно). Реакция этилена с кислородом на серебряном катализаторе – промышленный способ получения этоксирана. В присутствии гидросульфата натрия данный эпоксид димеризуется в этоксиран. Реакция Кучерова с ацетиленом дает **J** – ацетальдегид. **K** – бутен-2 – получают реакцией МакМарри с ацетальдегидом или неполным гидрированием бутадиена. В условии указано, что **L** – циклический тример соединения **J**. Логично предположить, что в кислой среде 3 эквивалента ацетальдегида образуют ацеталь – паральдегид. Его часто используют как безводный аналог ацетальдегида – так, при его хлорировании получают **N** – хлораль. С водой данное соединение образует один из немногих стабильных геминальных диолов – хлоральгидрат. Окислением этиленгликоли или паральдегида можно получить **O** – глиоксаль. В щелочной среде с ней происходит реакция диспропорционирования Канниццаро, образующая гликолевую кислоту. Поскольку известно, что в кислотном остатке **R** 6 атомов кислорода, можно догадаться, что при таких условиях инозитол окисляется до максимально возможной формы без разрыва C-C связей. Циклогексангексанон – гипотетическая молекула, которая не была обнаружена и не может образовывать соли. Тогда Родизоновая кислота (солью которой является соединение **R**) – 5,6-дигидроциклогекс-5-ен-1,2,3,4-тетранон.

#### Система оценивания:

Структуры соединений **A**, **J** и **R** по 2 балла

20 баллов

Структуры всех остальных соединений по 1 баллу

**ИТОГО 20 баллов**