

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет  
имени академика И. П. Павлова»  
Министерство здравоохранения РФ  
Кафедра общей и биорганической химии

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.  
И. П. ПАВЛОВА (2023/2024 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург  
РИЦ ПСПБГМУ  
2024**

Составители:

**С. В. Агеев, Г. М. Бердичевский, Н. Е. Биндас, А. Е. Градов,  
И. С. Кривошей, К. М. Ляпишев, О. В. Миколайчук, Б. В. Папонов,  
Е. А. Попова, А. В. Протас, А. А. Проявкин, К. Н. Семёнов  
(ответственный редактор), И. В. Слепцов, О. В. Стефанова,  
И. А. Прокопьев, В. Д. Хрипун, Е. Г. Чупахин, В. В. Шаройко,  
Г. О. Юрьев**

**Рецензент:**

К. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ *М. Ю. Скрипкин*

*Пособие утверждено на заседании Цикловой методической комиссии физиолого-химических дисциплин. Протокол № 4 от 02.04.2024 года.*

**Олимпиада школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2023/2024 учебный год): учеб.-метод. пособие / под ред. К. Н. Семёнова — СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2024. — 96 с.**

ISBN

Данное пособие посвящено разбору заданий отборочного и заключительного этапов Олимпиады школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2023/2024 учебный год). К каждому заданию обоих этапов даны условие и полный разбор с указанием баллов.

Издание предназначено для школьников при подготовке к Олимпиаде школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова.

ISBN

© РИЦ ПСПбГМУ, 2024

## **Оглавление**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>УСЛОВИЯ ЗАДАНИЙ</b> .....	11
Отборочный этап.....	11
8-й класс .....	11
9-й класс .....	13
10-й класс .....	16
11-й класс .....	20
Заключительный этап .....	24
8-й класс .....	24
9-й класс .....	27
10-й класс .....	31
11-й класс .....	37
<b>РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ</b> .....	47
Отборочный этап.....	47
8-й класс .....	47
9-й класс .....	49
10-й класс .....	52
11-й класс .....	57
Заключительный этап .....	61
8-й класс .....	61
9-й класс .....	70
10-й класс .....	77
11-й класс .....	84
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b> .....	94

## ВВЕДЕНИЕ

ПСПбГМУ им. И. П. Павлова — образовательное учреждение с богатыми историческими традициями, в котором ежегодно проходят обучение более 5000 учащихся. Обладая авторитетными научными школами и крупной клинической базой, Университет более века вносит свой вклад в развитие медицины и здравоохранения. Приоритетной задачей Университета является подготовка высококвалифицированных кадров, привлечение одарённых абитуриентов и работа с талантливыми молодыми учёными. С этой целью проводятся различные мероприятия: научные и научно-популярные лекции ведущих российских и зарубежных учёных («Лаборатория биомедицинского материаловедения: новые принципы создания «умных лекарств»», «Углеродные наноструктуры: построй свой собственный наномир», «Химические элементы биосферы» и др.), мастер-классы по подготовке к ЕГЭ, экскурсии по музеям Университета, конференции для школьников, Олимпиады. Университет активно участвует в организации и проведении различных всероссийских и международных акций и профориентационных мероприятий («Ночь музеев», «В музей сегодня — в науку завтра!», «Химическая лабораторная»).

Олимпиада по химии — важная часть профориентации школьников — долгое время проводилась в ПСПбГМУ им. И. П. Павлова в городском масштабе, а с 2021 года сменила статус на всероссийский и даже международный. Основной целью Олимпиады является поддержка школьников, глубоко интересующихся химией, а также их мотивация к дальнейшему изучению естественных наук. Олимпиадные задания имеют высокую степень оригинальности и охватывают все разделы школьного курса химии, включая цепочки химических превращений, расчётные задачи, задания на установление соответствий. Для подготовки олимпиадных заданий привлекаются ведущие школьные учителя и преподаватели профильных высших учебных заведений.

Организационный комитет Олимпиады включает ведущих учёных из крупнейших вузов и научно-исследовательских центров России и зарубежья. В 2023–2024 учебном году в состав Оргкомитета входят д. м. н., академик РАН Ю. С. Полушин (проректор по научной работе Университета), д. м. н., профессор А. И. Ярёмченко (проректор по учебной работе Университета), д. х. н., профессор И. В. Мурин (заведующий кафедрой химии твёрдого тела Института химии СПбГУ), д. х. н., член-корреспондент РАН В. В. Гусаров (заведующий лабораторией новых неорганических материалов ФТИ им. А. Ф. Иоффе), д. х. н., академик РАН В. Л. Столярова (профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ), д. т. н., профессор

И. В. Воротынцев (ректор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева), д. х. н., профессор, академик РАН  
В. М. Бузник (профессор кафедры общей и неорганической химии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина), д. х. н., профессор, академик РАН  
А. Б. Ярославцев (заведующий лабораторией ионики твёрдого тела Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН), д. т. н., доцент  
А. П. Шевчик (ректор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)), д. б. н., профессор, член-корреспондент РАН  
А. Н. Томилин (директор Института цитологии РАН), д. б. н., профессор, член-корреспондент РАН  
О. В. Шамова (заместитель директора по научной работе, заведующий отделом общей патологии и патофизиологии, заведующий лабораторией альтернативных антимикробных препаратов ИЭМ), д. х. н., профессор  
А. М. Тойкка (заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института химии СПбГУ), д. х. н., профессор  
В. А. Островский (профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота СПбГТИ(ТУ)), д. м. н., профессор  
Т. Д. Власов (декан лечебного факультета Университета), PhD  
Д. А. Нерух (профессор кафедры математики Астонского университета (Соединённое Королевство)), PhD  
О. В. Преждо (профессор Университета Южной Калифорнии (США)), д. х. н., член-корреспондент НАН Беларуси  
А. И. Иванец (министр образования Республики Беларусь), д. м. н.  
Л. В. Васина (заведующий кафедрой биологической химии Университета), д. х. н.  
К. Н. Семёнов (заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения Университета), д. х. н., доцент  
О. В. Альмяшева (заведующий кафедрой физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)),  
М. К. Топунова (директор ГБОУ гимназия № 631 Приморского района Санкт-Петербурга),  
Н. Е. Биндас и А. Р. Мухлиханов (обучающиеся первого курса Университета).  
В состав Оргкомитета входит представитель органов государственной власти Российской Федерации И. Ю. Ганус (первый заместитель председателя комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга).  
Председателем Оргкомитета является выдающийся учёный и врач, ректор Университета, д. м. н., академик РАН, профессор С. Ф. Багненко.

Председателем Методической комиссии является д. б. н., доктор медицины, доцент, профессор кафедры общей и биоорганической химии Университета В. В. Шаройко. В состав Методической комиссии входят ведущие преподаватели вузов Санкт-Петербурга (Институт химии СПбГУ, СПбГТИ(ТУ), РГПУ им. А. И. Герцена) и сотрудники кафедры общей и биоорганической химии Университета. Председателем Жюри является д. х. н.,

профессор кафедры общей и биорганической химии Университета Е. А. Попова.

Организатором Олимпиады по химии является одна из старейших кафедр Университета — кафедра общей и биорганической химии, основанная в 1897 году. На кафедре работали такие выдающиеся российские учёные как В. Е. Тищенко, Ю. С. Залькинд, А. А. Гринберг, К. П. Мищенко и др. С их именами неразрывно связана история развития химической науки в Университете. И в настоящее время на кафедре бережно хранят традиции и память о знаменитых предшественниках. Ведётся большая научная работа по нескольким направлениям, и студенты имеют возможность участвовать в исследованиях. Помимо основных курсов («Химия» и «Биологически активные соединения») для лечебного, педиатрического и стоматологического факультетов, на кафедре разработано 16 новых дисциплин для нового факультета фундаментальной медицины. Студенты этого факультета углублённо изучают химию и выполняют научную работу, получая специальности «врач-биохимик» и «врач-кибернетик». Эти новые специальности вызывают особый интерес у школьников, увлечённых химией и медициной. Для таких абитуриентов участие в Олимпиаде по химии — возможность проверить свои знания по химии и получить бонусы при поступлении в высшее учебное заведение.

С 1900 по 1915 годы кафедрой заведовал академик АН СССР В. Е. Тищенко. Среди наиболее значимых научных достижений В. Е. Тищенко следует отметить определение химической природы различных сортов нефти; создание рецептуры лабораторных стёкол; изобретение посуды для промывки, осушения и поглощения газов («склянка Тищенко»); разработку способа получения камфоры. Кроме того, академик В. Е. Тищенко является первым биографом Д. И. Менделеева («Д. И. Менделеев, его жизнь и деятельность»).

С 1923 по 1933 годы к руководству кафедрой неорганической химии был привлечён профессор Ю. С. Залькинд, специалист в области органической химии. Среди научных направлений Ю. С. Залькинда можно выделить следующее: исследования в области каталитического гидрирования ацетиленовых производных; изучение магнийорганических соединений; работы в области синтеза различных пластификаторов и пластмасс и др.

В период с 1933 по 1946 годы кафедрой руководил выдающийся химик, профессор А. А. Гринберг, автор большого числа научных работ и монографий, член-корреспондент, а впоследствии академик АН СССР. Научные работы А. А. Гринберга прежде всего были связаны с синтезом и изучением комплексных соединений. А. А. Гринберг исследовал строение и стереохимию комплексных соединений платины, в частности, предложил

новый метод определения строения геометрических изомеров (метод Гринберга), изучил кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений в растворах; применил метод меченых атомов для изучения строения и свойств комплексных соединений. Кроме того, академик А. А. Гринберг исследовал комплексные соединения урана, тория и других элементов. В 1925 году А. А. Гринберг был удостоен премии имени А. М. Бутлерова, в 1941 году — премии имени Л. В. Писаржевского, в 1946 году — Государственной премии СССР.

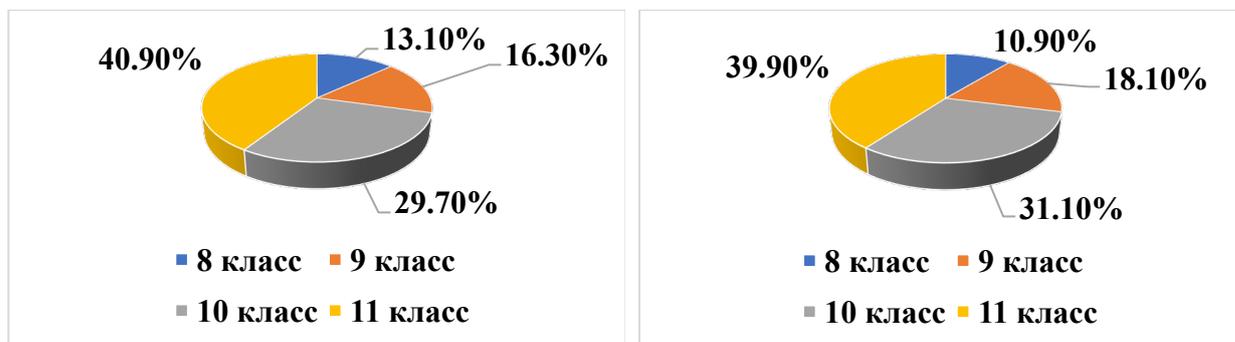
В 1942 году кафедрой заведовал профессор К. П. Мищенко, заслуженный деятель науки РСФСР, крупнейший специалист в области термодинамики и строения водных и неводных растворов.

С каждым годом интерес к Олимпиаде по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова растёт. В 2023–2024 учебном году в отборочном этапе Олимпиаде приняло участие 1055 человек из 73 регионов России и 20 иностранных государств (Ирана, Беларуси, Туркменистана, Китая, Казахстана, Узбекистана, Абхазии, Египта, Замбии, Йемена, Индии, Камеруна, Марокко, Монголии, Нигерии, Перу, Таджикистана, Танзании и Эквадора).



#### География участников отборочного этапа Олимпиады.

Участниками Олимпиады стали учащиеся 8–11 классов, при этом процент участников из невыпускных классов составил 59 % для отборочного этапа и 26 % для заключительного.



Распределение участников отборочного (слева) и заключительного (справа) этапов Олимпиады по классам.

В заключительный этап Олимпиады прошли 317 человек (33.2 %). Площадками для проведения заключительного этапа стали ПСПБГМУ им. И. П. Павлова (г. Санкт-Петербург), Лицей № 35 им. В. В. Буткова (г. Калининград), МАОУ «Центр образования № 40» (г. Уфа) и МБОУ Гимназия им. И. С. Никитина (г. Воронеж). Более 100 учащихся приняли участие в Олимпиаде в дистанционном формате с применением системы прокторинга. Победителями Олимпиады (диплом I степени) стали 4 человека, призёрами — 14 человек, из них дипломом II степени были награждены 4 человека, III степени — 10 человек. Стоит отметить, что победителями и призёрами Олимпиады стали учащиеся из различных регионов России и Беларуси: г. Санкт-Петербурга, Астраханской, Брянской, Вологодской, Нижегородской, Новосибирской, Ростовской, Челябинской областей, Республик Башкортостана и Татарстана, Краснодарского края, Ханты-Мансийского автономного округа — Югры, Ямало-Ненецкого автономного округа; Брестской и Витебской областей Республики Беларусь. Членами жюри были отмечены высокий уровень работ и мотивация участников к решению заданий повышенной сложности, большая часть которых носила междисциплинарный характер. Участники Олимпиады продемонстрировали не только знание формул и понимание основных закономерностей протекания химических процессов, но и умение логически и творчески мыслить и активно привлекать для решения задач знания из смежных областей: физики, биологии, математики.

### Критерии определения победителей и призёров

#### Отборочный этап

Победителями отборочного этапа Олимпиады школьников по химии признаются участники, набравшие 70 баллов и более из 100 возможных, но не более первых 8 % мест в рейтинговом списке участников. Призёрами отборочного этапа признаются участники, набравшие 30 баллов и более. Общее количество победителей и призёров отборочного этапа олимпиады не превышало 45 % от общего фактического числа участников этапа олимпиады.

### ***Заключительный этап***

Победителями Олимпиады признаются участники, набравшие 80 и более баллов из 100 возможных. При этом количество победителей не превышало 8 % от общего числа участников заключительного этапа Олимпиады. Призёрами Олимпиады признаются участники, набравшие 60 баллов и более. Второе место присуждалось участникам, набравшим от 70 до 79 баллов; третье место — от 60 до 69 баллов. При этом совокупное количество победителей и призёров заключительного этапа Олимпиады не превышало 25 % от общего числа участников заключительного этапа Олимпиады.

### **Победители и призёры Олимпиады школьников по химии (2023–2024 учебный год)**

#### ***8 класс***

1. Бунин Иван Андреевич (Кемеровская область) — диплом I степени.
2. Гребенщиков Иван Дмитриевич (Кемеровская область) — диплом III степени.
3. Сосновский Кирилл Юрьевич (Вологодская область) — диплом II степени.
4. Стенина Варвара Романовна (Республика Мордовия) — диплом III степени.

#### ***9 класс***

1. Еремейчик Виктория Дмитриевна (Республика Башкортостан) — диплом III степени.
2. Корнеенков Евгений Денисович (Краснодарский край) — диплом I степени.
3. Молчанов Вячеслав Андреевич (Вологодская область) — диплом I степени.
4. Хомякова Алиса Александровна (Краснодарский край) — диплом III степени.

#### ***11 класс***

1. Helia Zaghisaroukolaei (Исламская Республика Иран) — диплом III степени.
2. Ахмедов Эмиль Барат оглы (Красноярский край) — диплом III степени.
3. Дарсигова Амина Ахмедовна (Ростовская область) — диплом III степени.
4. Клименко Иван Сергеевич (Брянская область) — диплом III степени.
5. Юрьева София Юрьевна (Новосибирская область) — диплом II степени.



Участники церемонии награждения 30 марта 2024 года в ПСПбГМУ им.  
И. П. Павлова.

## УСЛОВИЯ ЗАДАНИЙ

### Отборочный этап

#### 8-й класс

##### Задача 1.

Растворимость (масса вещества, способного растворяться в 100 г растворителя) хромата калия зависит от  $t^\circ$ :

$t^\circ$	0 °С	20 °С	60 °С
$m$	60,0 г	63,4 г	70,8 г

Смешали 50 г насыщенного при 0 °С раствора и 100 г насыщенного при 60 °С раствора. Полученный раствор охладили до 20 °С. Какие массы разных фаз образовались?

##### Задача 2.

Смесь озона и кислорода имеет плотность по водороду 16,4. После разложения части озона плотность изменилась на 1,5 %. Какая часть озона разложилась?

##### Задача 3.

Ученику Игорю Петрову была выдана навеска 56 г неизвестного металла. Игорь нагревал этот металл в парах брома. После проведённой реакции масса продукта оказалась в 5,3 раза выше массы взятого Игорем металла. Какой метал был дан Игорю для эксперимента?

##### Задача 4.

Известно, что существуют вещества, меняющие свой окраску в кислом или щелочном растворах. Чай — один из растворов, цвет которого зависит от кислотности среды. Если добавить лимонный сок, то чай станет светлее, а если пищевую соду — темнее. Это и захотел проверить и доказать юный химик Василий. Лимон дома был, а вот соды не оказалось. Просто идти и покупать соду Василию было лень, к тому же ему была доступна огромная химическая лаборатория отца, в которой он мог осуществить любой процесс. Таким образом было решено и реакцию чая на соду проверить, и саму соду получить. В качестве исходных веществ были взяты углерод и NaOH. Соды требовалось получить 59,6 ммоль. Предложите метод синтеза пищевой соды в две стадии, укажите в граммах количества реагентов и соды (округлить до целого числа), а также количество атомов углерода, которое было использовано в синтезе.

##### Задача 5.

Как-то раз бояре попытались отравить царя Иоанна Грозного. Для этого они использовали белый мышьяк — бинарное соединение с массовой долей мышьяка равной 75,74 %. Но Иоанн Васильевич раскрыл их заговор, проведя реакцию белого мышьяка с ярь-медянкой, которую он получил, растворив кусочек малахита в уксусе. Сине-зелёная ярь-медянка при прокаливании теряет молекулу воды и превращается в порошок с массовой долей меди 35,16 %. В результате царь получил осадок вещества ярко-зелёного цвета с массовыми долями мышьяка и меди 44,38 % и 25,25 %, соответственно, и молекулярной массой 1014 г/моль, которое через 250 лет назовут парижской зеленью.

Приведите формулы белого мышьяка, ярь-медянки и парижской зелени и уравнения реакций.

## 9-й класс

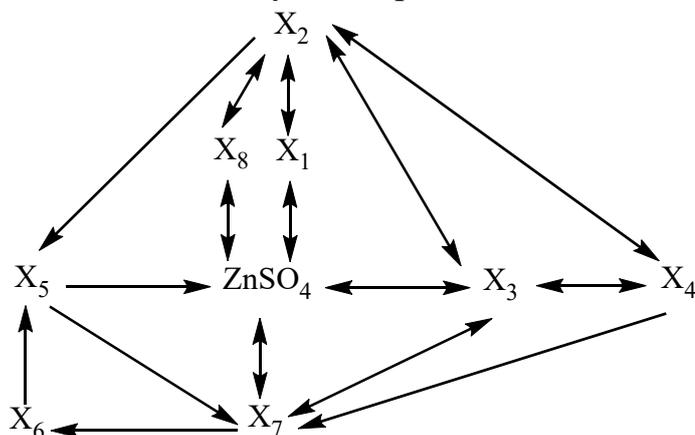
### Задача 1.

Элементы **X** и **Y** находятся в одном периоде Периодической системы Менделеева. Цвета **X** и **Y** близки к красно-оранжевому. В оксиде (**X**<sub>1</sub>) вещества **X** массовая доля кислорода относится к массовой доле **X**, как 1:4. При взаимодействии **X**<sub>1</sub> с угарным газом получится сложное вещество **X**<sub>2</sub> (реакция 1), при обработке которого стехиометрическим количеством подкисленного раствора перманганата калия наблюдается изменение окраски раствора (реакция 2). Новый цвет получается благодаря наличию вещества **X**<sub>3</sub> в смеси продуктов. Бинарное соединение **Y** с Al (**Y**<sub>1</sub>) вступает в реакцию с нитратом серебра (реакция 3) с образованием светло-жёлтого осадка **Y**<sub>2</sub>. Также это же бинарное соединение разлагается водой при кипячении до образования **Y**<sub>3</sub> и газа **Y**<sub>4</sub> (реакция 4). Вещество **Y**<sub>1</sub> может реагировать с концентрированной серной кислотой (реакция 5).

1. Определите элементы **X** и **Y** (для **X** подтвердите расчётом), а также вещества **X**<sub>1</sub>–**X**<sub>3</sub>, **Y**<sub>1</sub>–**Y**<sub>4</sub>.
2. Вычислите минимальный объём 7,8 % раствора гидроксида натрия, который нужно добавить к смеси газов, которые выделяются при взаимодействии 5 г вещества **Y**<sub>1</sub> с концентрированной серной кислотой, для полного её поглощения. Для расчёта примите плотность гидроксида натрия равной 1,09 г/мл.
3. Приведите названия всех кислородсодержащих солей, которые получают в предыдущем пункте.
4. Напишите уравнения всех реакций 1–5.

### Задача 2.

Представленные на схеме вещества **X**<sub>1</sub>–**X**<sub>8</sub> содержат цинк в одной и той же степени окисления. Предложите соединения, отвечающие данному условию, и напишите уравнения соответствующих реакций.



### Задача 3.

Естественная система элементов Д. Менделѣева.

Высший окислительный соед.	Группа I.		Группа II.		Группа III.		Группа IV.		Группа V.		Группа VI.		Группа VII.		Группа VIII. (переход к I)		=I HX	
	R'O	R'O	R'O или RO	R'O	R'O	R'O или RO <sup>2</sup>	R'H <sup>1</sup>	R'H <sup>2</sup>	R'H <sup>3</sup>	R'H	R'O	R'O	R'O	R'O	R'O или RO <sup>2</sup>	R'O или RO <sup>2</sup>		
Ряд I.	H=1 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	Li=7 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	Be=9, A Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	B=11 B, Al, Ga, In, Tl	C=12 C, Si, Ge, Sn, Pb	N=14 N, P, As, Sb, Bi	O=16 O, S, Se, Te, Po	F=19 F, Cl, Br, I, At	* Тяло твёрдое, малорастворимое в водѣ. * Тяло газообразное или летучее. M=K, Ag, Au; N=Cu, Pt, X=Cl, O, NO, HCl, OH, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , S...									
Ряд II.		Na=23 Na, K, Rb, Cs, Fr	Mg=24 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	Al=27,3 Al, Ga, In, Tl	Si=28 Si, Ge, Sn, Pb	P=31 P, As, Sb, Bi	S=32 S, Se, Te, Po	Cl=35,5 Cl, Br, I, At										
Ряд III.		K=39 K, Rb, Cs, Fr	Ca=40 Ca, Sr, Ba, Ra		Ti=48(60) Ti, Zr, Hf, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	V=51 V, Nb, Ta	Cr=52 Cr, Mo, W	Mn=55 Mn, Re	Fe=56 Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Co=59 Co, Ni, Pt, Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Ni=59 Ni, Pt, Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Cu=63 Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr						
Ряд IV.		Rb=85 Rb, Cs, Fr	Sr=87 Sr, Ba, Ra	Zn=65 Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Zr=90 Zr, Hf, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Nb=94 Nb, Ta	Mo=96 Mo, W	Br=80 Br, I, At	Ru=104 Ru, Rh, Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Rh=104 Rh, Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Pd=106 Pd, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Ag=108 Ag, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr						
Ряд V.		Ag=108 Ag, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Cd=112 Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	In=113 In, Tl	Sn=118 Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Sb=122 Sb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	Te=125(128?) Te, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr	I=127 I, At										
Ряд VI.		Cs=133 Cs, Fr	Ba=137 Ba, Ra		Ce=140(142) Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, U, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr													
Ряд VII.																		
Ряд VIII.																		
Ряд IX.																		
Ряд X.																		
Ряд XI.																		
Ряд XII.																		

### Периодическая система химических элементов из трёхтомника Д. И. Менделѣева «Основы химии» (1871–1872 гг.).

Пожалуйста, ознакомьтесь с рисунком, на нём изображена Периодическая система, опубликованная Д. И. Менделѣевым в журнале «Основы химии». Открытие периодического закона довольно впечатляет, правда? Несмотря на гениальность открытия, таблица, представленная на рисунке, содержит ряд ошибок. Поскольку строение атома в XIX веке было не известно, не существовало понятия атомного ядра и его заряда, и элементы Дмитрием Ивановичем были упорядочены по их атомным массам. Числа, представленные в таблице, являются атомными массами, известными на тот момент. До 1860-х годов атомные массы не были достаточно точными, чтобы можно было обнаружить все тенденции и закономерности в расположении элементов. Так, ошибкой является масса элемента индия (In).

- для определения атомной массы индия известное количество металла растворяли в кислоте, добавляли раствор гидроксида натрия для осаждения гидроксида индия и затем нагревали до образования оксида индия. Напишите формулу оксида индия и установите основную степень окисления индия.
- в разбавленных минеральных кислотах металлический индий медленно реагирует с выделением горючего газа. Напишите данную реакцию с использованием в качестве реагента азотной кислоты.
- используя современную атомную массу индия, рассчитайте максимальную массу оксида индия, которая может образоваться из 1,00 г металлического индия.

### Задача 4.

На восточном рынке украшений, юный химик Марина купила себе украшение с камнем «марказит», ярко сверкающим на солнце, который продавец

расхваливал и даже сравнивал с бриллиантами. Марине очень нравилось украшение, но ей не давал покой химический состав минерала. Поэтому, приехав домой, Марина вынула камни, взвесила, и проделала с ними ряд химических экспериментов. Один камень она прокалила на воздухе на газовой горелке. Масса камня уменьшилась в 1,5 раза. Второй камень Марина попыталась растворить сначала в воде, затем в концентрированной щёлочи, но камень упорно не растворялся. В конце концов, Марина смогла растворить камень марказита в избытке концентрированной соляной кислоты при нагревании. В результате реакции выпал жёлтый осадок и выделился газ с неприятным тухлым запахом. Марина отфильтровала полученный раствор и добавила к фильтрату раствор концентрированной щёлочи. Раствор заметно нагрелся почти до кипения и образовался сине-зелёный осадок, который со временем стал коричневым.

1. Определите состав минерала.
2. Напишите уравнения всех реакций, описанных в задаче.
3. Почему раствор сильно нагрелся при добавлении к фильтрату концентрированного раствора щёлочи?
4. Приведите название ещё одного, более распространённого минерала, имеющий тот же качественный и количественный состав, что и марказит. Как Вы считаете, чем различаются два данных минерала?

### **Задача 5.**

Фосфид металла содержит в 1,5 раза больше атомов металла, чем фосфора. Массовая доля металла на 8 % больше, чем массовая доля фосфора. Какой металл образует данный фосфид? Напишите реакцию образования этого фосфида из металла и соли, а также гидролиз данного фосфида.

## 10-й класс

### Задача 1.

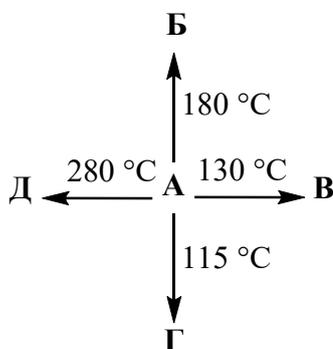
Углерод — уникальный элемент, способный образовывать великое множество бинарных соединений с водородом, но не единственный. Некоторые другие элементы тоже способны образовывать много различных соединений с водородом, пусть и близко не так много. Одним из таких элементов является элемент Э, способный образовывать множество соединений вида  $\text{Э}_x\text{Н}_y$ . Массовая доля водорода в некоторых представителях ряда приведена в таблице (атомные массы взяты с точностью до второго знака после запятой):

	А	Б	В	Г	Д
$\omega(\text{H}), \%$	21,9 %	18,9 %	14,4 %	17,1 %	11,6 %

Среди представленных веществ при нормальных условиях А и Б являются газами, В и Г — жидкостями, а Д — кристаллическим веществом молекулярного строения. Плотности по водороду газов А и Б составляют, соответственно, 13,7 и 26,4. Плотности паров веществ В, Г и Д по водороду равны, соответственно, 31,3, 32,3 и 60,5.

Вещество А может быть получено следующим способом. При растворении бесцветных кристаллов Е в плавиковой кислоте выделяется газ Ж, который затем восстанавливают гидридами щелочных металлов.

Остальные соединения из таблицы получаются из А методом газовой конверсии по следующей схеме.



1. Запишите формулы веществ А–Ж.
2. Приведите расчёты, доказывающие формулы веществ А–Д.
3. Запишите уравнения всех реакций, описанных в условии задачи.
4. Изобразите структурную формулу молекулы вещества А.

### Задача 2.

«Аурипигмент» — минерал, который в чистом виде состоит из мышьяка (61 % по массе) и серы. Для художников — это сырьё для натуральной минеральной краски. Использование его в качестве красителя с древних времён и дало ему имя. Аурипигмент в переводе с латинского буквально — «золотая краска».

Этот пигмент из-за своей цветовой гаммы — от оранжево-жёлтой до лимонно-жёлтой — привлекает внимание начинающих художников. Однако опытных мастеров ещё итальянский художник XV века Ченнино Ченнини в своих письмах предупреждал, что не стоит облизывать кисточку при работе с аурипигментом, поскольку он ядовит. К тому же есть у него одна особенность: под воздействием прямых солнечных лучей он «выцветает» и переходит в другое соединение — арсенолит.

а) определите химическую формулу аурипигмента;

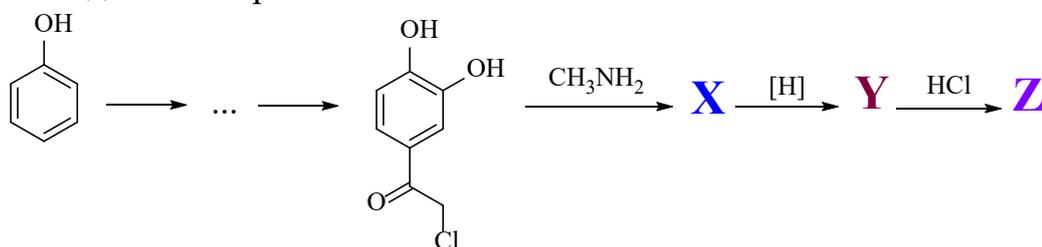
б) какая химическая реакция протекает на свету при превращении аурипигмента в арсенолит?

в) помогите художникам разобраться, прав ли был Ченнини относительно токсических свойств минерала? Убедите их, подкрепив Ваше мнение уравнениями химических реакций, отражающими отношение аурипигмента и арсенолита к сильным кислотам (азотной и соляной) и щелочам;

г) в России аурипигмент добывают в Якутии, главным образом в рудных жилах, среди осадочных пород. Спутниками аурипигмента часто бывают киноварь, кварц, халцедон. Известно, что в 10 кг осадочной породы содержится 5 % киновари, а на каждый атом ртути приходится 3 атома мышьяка (принять, что весь мышьяк входит в состав аурипигмента). Какую массу аурипигмента можно получить из этой массы осадочной породы, если суммарные потери в производстве составляют 25 %?

### Задача 3.

Предложите последовательность реакций, позволяющих получить из фенола гормон **Y**, обладающий сосудосуживающим, гипертензивным, противоаллергическим и бронхолитическим действием. В медицинской практике данное соединение, как правило, используется в виде соли **Z**. Как называется данный гормон?



### Задача 4.

Наш юный исследователь хорошо подкован в химии. В кладовке его дома скопились различные нерабочие старые электронные компоненты компьютеров, и он знал, что в них может содержаться золото в смеси с медью. После завтрака он решил извлечь золото для подарка своей младшей сестре на

день рождения. Для начала юный исследователь измельчил с помощью дяди электронные платы. Поместив получившиеся осколки в колбу в вытяжном шкафу, он осторожно добавил 1 л азотной кислоты с массовой концентрацией 70 % ( $\rho = 1,41$  г/мл). После окончания выделения бурого газа в количестве 22,4 л (н. у.), концентрация азотной кислоты упала до  $X$  %. Юный исследователь затем добавил в колбу 2 л соляной кислоты с концентрацией 35 %.

Получившийся раствор юный исследователь отфильтровал от нерастворившихся остатков и добавил к нему цинковый порошок массой 50 г. Тут же образовался тяжёлый мелкодисперсный осадок, который он опять отфильтровал. Для очистки от меди порошок был тщательно промыт и обработан избытком азотной кислоты. Осадок потерял в массе  $Y$  г, и осталось 19,7 г мелкого порошка, которые юный исследователь отфильтровал, промыл, расплавил и получил чистое золото для подарка сестре.

- а) опишите происходящие реакции;
- б) рассчитайте  $X$  и  $Y$ .

### Задача 5.

Василий Петрович — работник Третьяковской галереи — привёл ночью своего внука Ваню полюбоваться великими художественными шедеврами. Покров ночи был выбран с целью спокойного и вдумчивого созерцания картин. Однако, как только Василий Петрович оставил Ваню одного, тот тут же решил внести свою лепту в картину «Девочка с персиками» — рубашка девочки показалась ему слишком чистой, и он оставил на ней несколько грязных пятен. Ваня посчитал, что добавил реализма, а Василий Петрович понял, что может остаться без работы. Милость судьбы оказалась в том, что он в студенчестве занимался синтезом органических красителей, а также увлекался искусством. Таким образом, получив необходимую краску, Василий Петрович смог бы исправить проделку Вани, однако ночью красок не купить. Порывшись в воспоминаниях и подумав, Василий Петрович решил, что нужно синтезировать краситель 4-[(4-гидроксифенил)имино]-2,5-циклогексадиен-1-он, который при определённом разведении приобретёт нужный оттенок. Повезло, что по старой дружбе удалось получить доступ в химическую лабораторию, где из доступных реагентов оказались фенол, нитрозодисульфат калия и аммиак. Осуществите синтез данного красителя, чтобы Василий Петрович остался работником Третьяковской галереи, а Ваня — любимым внуком.

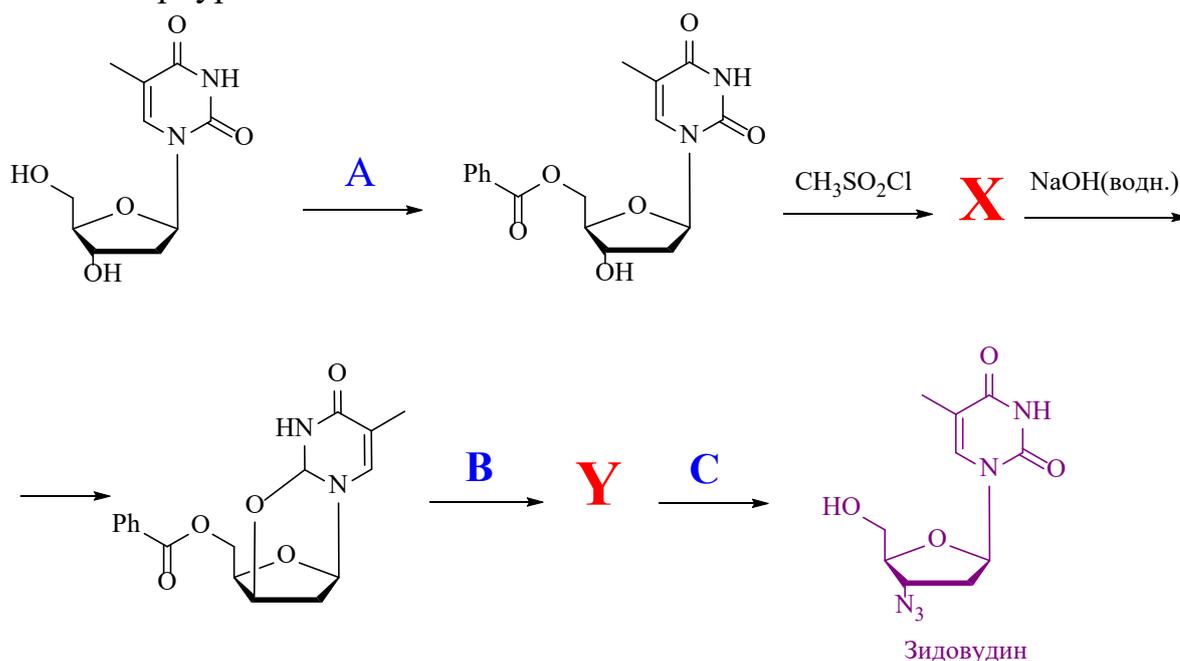


Картина В. А. Серова «Девочка с персиками» (1887 г.).

## 11-й класс

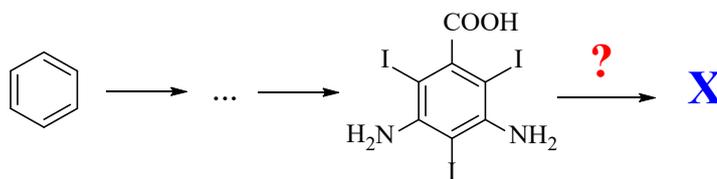
### Задача 1.

Зидовудин (азидотимидин, AZT) — 3'-азидо-3'-дезокситимидин, противовирусный препарат, предназначенный для лечения заболеваний, вызванных вирусом иммунодефицита человека. Зидовудин впервые был синтезирован в 1964 году Джеромом Хорвицем и сотрудниками в качестве потенциального противоопухолевого средства. Однако данное соединение не показало активности в отношении опухолевых клеток. При скрининге противовирусной активности зидовудин также не проявил действия в отношении различных вирусов (простого герпеса типов 1 и 2, вируса ветряной оспы, аденовируса и др.). Однако после открытия ВИЧ в 1983 г. зидовудин оказался единственным веществом (в 1984 г.), полностью подавлявшим репродукцию вируса, и стал первым антиретровирусным препаратом, допущенным к применению в 1987 году. Восполните недостающие элементы в схеме синтеза зидовудина из тимидина (реагенты (A, B, C), промежуточные продукты (X, Y)), который был реализован в промышленном масштабе в г. Санкт-Петербурге.

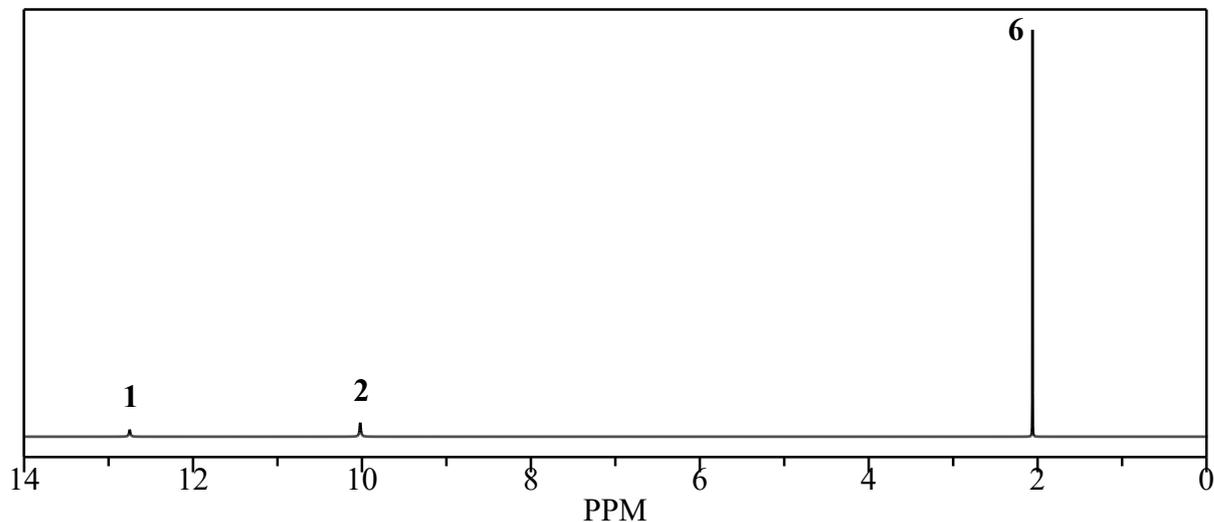


### Задача 2.

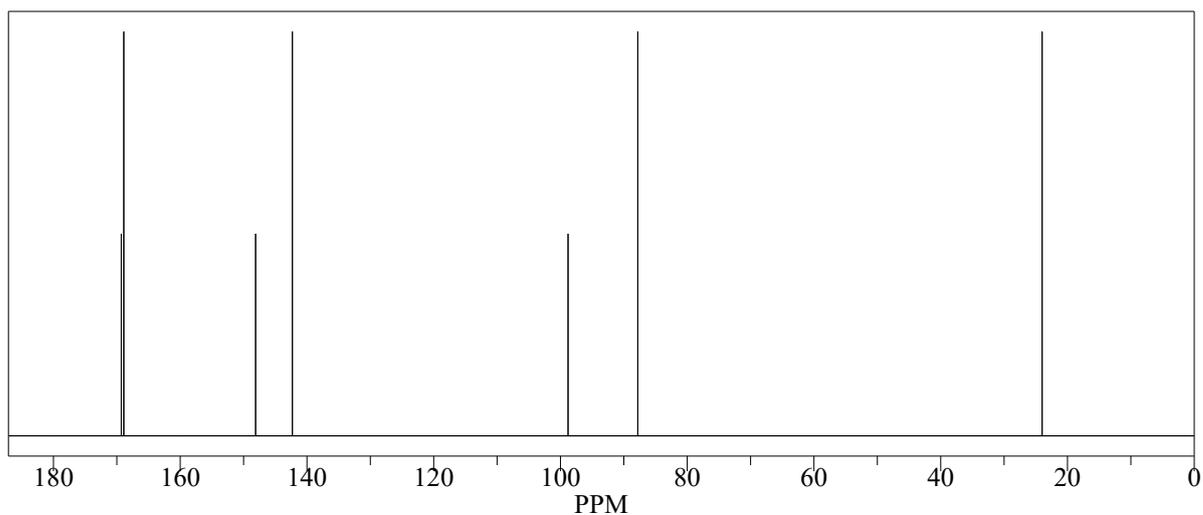
Используя приведённые ниже ЯМР-спектры, установите структуру йодсодержащего контрастного агента X для медицинской визуализации желудочно-кишечного тракта, образующегося в одну стадию из 3,5-диамино-2,4,6-трийодбензойной кислоты. Предложите схему синтеза соединения X из бензола.



**Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рядом с каждым пиком указана его площадь):**



**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :**



### Задача 3.

Гликозид амигдалин, содержащийся в ядрах фруктовых косточек, при гидролизе распадается на две молекулы глюкозы и агликон (неуглеводную часть молекулы). Дальнейший гидролиз агликона приводит к образованию двух продуктов **А** и **Б**, обладающих выраженным запахом горького миндаля. Продукт **А** — легкокипящая высокотоксичная жидкость. Если к продукту **А** последовательно добавить раствор щёлочи, раствор сульфата железа(II), раствор сульфата железа(III) и соляную кислоту, реакционная смесь окрасится в ярко синий цвет и выпадет синий осадок.

Продукт **Б** — высококипящая жидкость. Многие качественные реакции соединения **Б** схожи с качественными реакциями молекулы глюкозы. При стоянии, соединение **Б** медленно окисляется кислородом воздуха, образуя бесцветные кристаллы соединения **В**, с  $M_r = 122$  и массовыми процентами С, 68,85; Н, 4,95 и О, 26,20, соответственно.

Установите строение амигдалина, соединений **А** и **Б**, а также агликона амигдалина, образующегося при их взаимодействии.

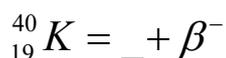
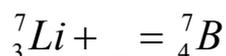
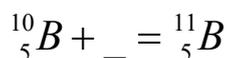
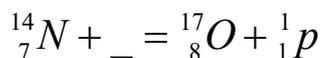
#### Задача 4.

Явление «радиоактивный распад» впервые было обнаружено в конце XIX в. В 1896 году французским учёным Антуаном Анри Беккерелем, который обнаружил, что соли урана испускают неизвестное излучение, способное проникать через непрозрачные стены. Через два года двое учёных открыли радиоактивность изотопа элемента **А** («соседа урана, который младше его на 2»). Через несколько лет было доказано, что радиоактивные ядра способны испускать частицы трёх видов:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -частицы.  $\alpha$ -частицы идентичны атому **Б**,  $\beta$ -частицы — это **В**,  $\gamma$ -частицы — это **Г**. У них разная энергия и проникающая способность. Впоследствии явление радиоактивности нашло широкое применение в разных отраслях науки, техники и промышленности: медицина для диагностики и лечения онкологии, химия (радиоактивные метки), археология (определение возраста объектов) и так далее.

1. Напишите, что зашифровано под буквами **А–Г** и о каких двух учёных идёт речь.

2. Напишите уравнения ядерных реакций, которые претерпевает указанный изотоп элемента **А**:  $\alpha$ -распад, потом два  $\beta$ -распада, потом  $\alpha$ -распад. Расположите  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучение в порядке уменьшения проникающей способности.

3. Заполните пропуски:



4. На определение возраста объекта принесли образец мёртвого организма. Было определено, что в данном образце содержится 25 г изотопа углерода  ${}^{12}C$ , а его активность составляет 10 Бк. Отношение  ${}^{14}C / {}^{12}C = 5 \cdot 10^{-12}$ , период полураспада  ${}^{14}C$   $1,8 \cdot 10^{11}$  секунд. Определите возраст организма.

5. Радиоактивные изотопы активно используются при лечении и диагностике заболеваний. Один из таких — меченный радиоактивным изотопом  $^{131}\text{I}$  иодид натрия. Его период полураспада составляет 8 суток. Одному пациенту дали капсулу, содержащую 50 мг меченого иодида натрия. Определите, через сколько дней число моль меченого иодида натрия станет 210 мкмоль? При решении процессом выведения вещества из организма пренебречь.

*Примечание.* 1 Бк = 1 распад/с.

### **Задача 5.**

Энкефалины — нейропептиды с морфиноподобным действием — являются эндогенными обезболивающими агентами позвоночных.

Известны метионин-энкефалин (Tyr-Gly-Gly-Phe-Met, мет-энкефалин) и лейцин-энкефалин (Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu, лей-энкефалин), отличающиеся С-концевой аминокислотой.

Предложите простой капельный тест, позволяющий различить эти два энкефалина.

Какие аминокислоты могут дать ложноположительные реакции в этом тесте?

## Заключительный этап

### 8-й класс

#### Задача 1.

В трех колбах с маркировкой «1», «2», «3» находятся водные растворы гидросульфата натрия, пищевой и кальцинированной соды. Для установления содержимого каждой колбы провели ряд опытов:

- **Опыт №1.** При смешении 100 г раствора №1 и 100 г раствора №2 масса полученного раствора составила 200 г.
- **Опыт №2.** При смешении 100 г раствора №1 и 100 г раствора №3 масса полученного раствора составила 197,8 г вне зависимости от того, в каком порядке смешивались растворы.
- **Опыт №3.** При медленном добавлении 100 г раствора №2 к 100 г раствора №3 при непрерывном перемешивании масса полученного раствора составила 197,8 г.
- **Опыт №4.** При медленном добавлении 100 г раствора №3 к 100 г раствора №2 при непрерывном перемешивании масса полученного раствора составила 198,9 г.

Идентифицируйте содержание ёмкостей и определите массовые доли солей в каждом растворе.

#### Задача 2.

Элементы **X** и **Y** (соседи в периодической таблице) образуют простые вещества **A** и **B** соответственно. **X** и **Y** названы в честь небесных тел, а **Y** — один из немногих элементов, атомная масса которого больше следующего за ним элемента в периодической системе. Основным источником **A** и **B** является анодный шлам (остаток), выпадающий в процессе электролитической очистки меди. Составной частью шлама являются бинарные соединения **C** и **D**. **C** содержит 73,22 % серебра по массе (и элемент **X**), а **D** содержит 50,00 % меди по массе (и элемент **Y**).

1. Определите элементы **X** и **Y**, укажите в честь каких небесных тел они были названы.
2. Определите вещества **A–D**, назовите их. Подтвердите расчётами (для **C** и **D**).

Шлам подвергают окислительному обжигу (в присутствии кислорода) с карбонатом натрия при 650 °С (*реакция 1* для **C** и *реакция 2* для **D**). Продуктами в *реакции 1* являются простое вещество (металл), кислородсодержащая соль **E** ( $\omega(\text{X}) = 45,66 \%$ ) и газ с относительной плотностью по воздуху 1,5. Продуктами *реакции 2* являются оксид ( $\omega(\text{O}) =$

20,00 %), кислородсодержащая соль **F** ( $\omega(Y) = 57,66\%$ ) и газ с плотностью при н. у. 1,964 г/л.

3. Напишите тривиальное название карбоната натрия.

4. Напишите уравнения *реакций 1 и 2*, продукты подтвердите расчётами.

5. Определите вещества **E** и **F**. Назовите их.

После стадии обжига соли **E** и **F** отделяют от нерастворимого осадка и разделяют обработкой серной кислотой: **E** превращается в соответствующую ей кислоту **G** (*реакция 3*), а **F** осаждается в виде гидратированного оксида **H** (**Y** не меняет свою степень окисления), для определённости можно взять оксид на одну воду (*реакция 4*). Из раствора кислоты **G** действием сернистого газа осаждают красный **A** (*реакция 5*). Выпавший в осадок **H** растворяют в натриевой щелочи, получая опять **F** (*реакция 6*) и восстанавливают электролизом до **B** (*реакция 7*), в результате чего щёлочь регенерируется и образуется простой газ тяжелее воздуха.

6. Напишите реакции 3–7.

7. Определите вещества **G**, **H**. Назовите их.

**Q** — средство, используемое для лечения себорейного дерматита, перхоти и разноцветного лишая. **Q** представляет собой смесь соединений с восьмичленными кольцами, где общее соотношение **X** к **Z** составляет 1:2. Плотность паров **Q** по водороду составляет 190,8.

8. Определите элемент **Z**. Ответ подтвердите расчётом.

9. Напишите структурную формулу одного из веществ, которые наиболее вероятно содержатся в **Q**.

Далее для простоты будем считать, что **Q** имеет формулу  $XZ_2$ . Для получения **Q** используют реакцию бинарных соединений **I** ( $\omega(O)=28,83\%$ , содержит **X**) и **J** ( $\omega(Z)=94,12\%$ ) — *реакция 8*, или **G** и **J** (*реакция 9*).

10. Определите вещества **I** и **J**, напишите их названия. Подтвердите расчётами.

11. Напишите уравнения *реакций 8 и 9*.

### Задача 3.

Как-то студент 1-го курса СПбГМУ им. Павлова Иван из Краснодара решил прогуляться на День народного единства (4 ноября) по Санкт-Петербургу, но не учёл погоду Северной столицы и сильно замёрз. В качестве первой помощи при переохлаждении он решил воспользоваться грелкой на 2 литра, но нагреть воду не было возможности из-за поломанной плиты, горячей воды тоже не было, поэтому находчивый Иван решил воспользоваться подручными средствами: у него были уксусная эссенция (раствор уксусной кислоты  $CH_3COOH$  70 % по массе с плотностью 1,0685 г/мл) и средство для очистки

труб (можно считать 30% по массе раствором гидроксида натрия с плотностью 1,3279 г/мл). Грелка остывала до температуры 38 °С в течение четырёх часов.

1. Рассчитайте молярную концентрацию (моль/л) уксусной эссенции и средства для очистки труб.

2. Рассчитайте объёмы уксусной эссенции и средства для очистки труб, которые нужно использовать для оптимального заполнения грелки. Считайте, что при смешении общий объём — это сумма объёмов слитых растворов.

Известно, что реакция нейтрализации ( $H^+ + OH^- = H_2O$ ) имеет тепловой эффект 55,8 кДж/моль. Удельная теплоёмкость полученного при смешении раствора составляет 4200 Дж/(кг·°С).

3. Рассчитайте до какой температуры нагреется грелка при смешении оптимальных количеств кислоты и щелочи, если температура в общежитии 22 °С.

4. Рассчитайте среднюю мощность теплоотдачи грелки (в Вт).

#### Задача 4.

Раствор Рингера — многокомпонентный физиологический раствор, его вводят внутривенно капельно (т.н. капельница с физраствором) для возмещения потери экстрацеллюлярной (внечелочной) жидкости и основных электролитов.

Для приготовления медицинского раствора Рингера смешивают 8,60 г **A**, 0,298 г **B** и 0,333 г **C** и добавляют бидистиллированной воды до объёма 1 л. Можно считать, что плотность раствора 1 г/мл. **A**, **B** и **C** — бинарные соединения и имеют общий элемент.

Для установления состава раствора Рингера провели серию экспериментов.

К 50 мл раствора Рингера прилили избыток нитрата серебра, выпало 1,1265 г белого творожистого осадка **D** (реакция 1).

К 500 мл раствора Рингера прилили избыток карбоната натрия. Полученный белый осадок **E** ( $\omega(O)=48,00\%$ ) имел массу 0,150 г (реакция 2), а при добавлении кислоты осадок растворялся с образованием **C** (реакция 3).

При опрыскивании раствором Рингера пламени горелки пламя окрашивалось в жёлтый цвет.

1. Определите вещества **A–E**. Ответ подтвердите расчётами.

2. Напишите уравнения реакций 1–3 в сокращённом ионном или молекулярном виде.

## 9-й класс

### Задача 1.

Бор очень востребован в атомной энергетике. Его сплавы и раствор борной кислоты используются для «борного» регулирования течения ядерной реакции, так как бор обладает способностью поглощать нейтроны, вызывающие цепную реакцию, и, таким образом, замедляет реакцию деления в атомном реакторе. Из чистого бора делают регулирующие стрежни, а изменяя концентрацию борной кислоты в растворе, можно плавно влиять на скорость реакции в реакторе. Также, бор применяется для защиты от нейтронного излучения. В природе элементарный бор не встречается, его получают, как правило из минералов. Одним из таких является минерал тинкал. Другое название тинкала, вероятно, известно Вам гораздо больше, кроме того, так же называют и народ в горах Мандара на северо-востоке Нигерии. Минерал тинкал в классическом варианте представляет собой кристаллогидрат естественного происхождения, содержащего 71,20 % кислорода, 5,24 % водорода, кроме того, известно, что на десять атомов водорода приходится 1 атом натрия.

Для получения бора навеску долго хранившегося тинкала массой 112,84 г нагрели при 100 °С до прекращения изменения массы. Сухой остаток 62,62 г обработали 205 г соляной кислоты. В полученном растворе после реакции была обнаружена только борная кислота и соль.

А) Какое другое более распространённое название минерала тинкала Вам известно? Приведите уравнение описанной реакции.

Б) Определите классическую формулу минерала тинкала.

В) Какова была формула кристаллогидрата, который использовался для получения борной кислоты?

Г) Определите массу полученной борной кислоты, если выход последней реакции составил 84%.

д) Какова была молярная концентрация раствора соляной кислоты до реакции?

### Задача 2.

Одно из применений вещества А в медицине – использование в качестве энтеросорбента – лекарственного средства, осуществляющего связывание веществ в ЖКТ путем адсорбции. При пропускании хлора через нагретую до 300—500 °С смесь угля и твердого оксида неизвестного элемента Х (вещество А), содержащего 53,3 % (по массе) кислорода, образуются жидкий высший хлорид этого элемента (вещество В) и СО (реакция 1), причем весь уголь полностью вступает в реакцию. При восстановлении полученного хлорида

водородом (реакция 2) образуются соответствующий элемент в виде простого вещества и хлороводород.

1. Вычислите: а) процентный состав смеси угля с оксидом; б) массу элемента, полученного из 6 кг оксида.

Реакция 3 – сгорание простого вещества, образованного элементом X, в кислороде приводит к выделению энергии, равной 910,9 кДж на 1 моль простого вещества.

Реакция 4. Сжигание 1 моль угарного газа в кислороде приводит к образованию 283 кДж энергии.

Реакция 5. Получение 1 моль хлороводорода из простых веществ приводит к выделению 92,3 кДж энергии.

Реакция 6. Растворение 1 моль хлороводорода в воде приводит к выделению 71,4 кДж энергии.

Реакция 7. Полный гидролиз 1 моль вещества В приводит к выделению 306,3 кДж энергии.

2. Напишите уравнения 1–7. Вычислите тепловой эффект реакций 1 и 2, зная, что теплота образования углекислого газа 393,5 кДж/моль, а воды 285,8 кДж/моль.

### Задача 3.



Студенту первого курса ПСПбГМУ им. И. П. Павлова на занятии по химическому практикуму преподаватель выдал N-овый блок от порезов после бритья и дал указание найти его состав.

Часть блока студент отдал на рентгеноструктурный анализ, который показал, что плотность материала блока составляет  $1,756 \text{ г/см}^3$ , решётка кубической

сингонии с параметром ячейки 1,215 нм, в которой находится 4 структурных единицы.

Часть блока массой 10,00 г студент аккуратно нагрел до  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (реакция 1), в результате чего навеска расплавилась (примерно при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и через некоторое время масса твёрдого остатка составила 5,443 г (*остаток 1*). После этого студент отобрал 3 пробы из *остатка 1* по 1,000 грамму, а остаток, полученный после нагревания, прокалил при высокой ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) температуре

(реакция 2). Масса твёрдой фазы после прокаливания составила 1,307 г (*остаток 2*).

Одну из отобранных навесок в 1,000 г студент растворил в холодном концентрированном растворе аммиака (реакция 3), при этом выпало 0,3023 г осадка. Вторую навеску в 1,000 г студент растворил в горячем концентрированном растворе аммиака (реакция 4), при этом выпало 0,2326 г осадка. Третью навеску в 1,000 г студент высыпал в раствор  $A_1$ , при этом выпало 1,806 г осадка (реакция 5).

Одномолярный раствор  $A_1$  можно получить растворением 61 г сухого дигидрата хлорида металла в мерной колбе на 250 мл с доведением воды до метки.

1. Определите состав блока от порезов, подтвердив его расчётами рентгеноструктурного анализа, данными нагревания, прокаливания и по массам осадков.
2. Определите состав раствора  $A_1$ .
3. Напишите реакции 1–5.
4. Напишите название блока от порезов.

#### **Задача 4.**

Вещество **X** — противоопухолевый препарат, применяется при неоперабельных прогрессирующих формах злокачественных опухолей.

Синтез **X** можно начать с реакции двух простых веществ **A** и **B** (**A** имеет меньший радиус атома, чем **B**), которые образуют между собой более 20 бинарных соединений. Прямым синтезом **A** и **B** образуется вещество **C** — газ легче воздуха, продукт многотоннажного производства (реакция 1).

Классическим способом получения жидкости **D** является процесс, разработанный более 100 лет назад, для этого **C** вводят в реакцию с щелочным раствором гипохлорита натрия в присутствии желатина (реакция 2), она протекает в две стадии: на первой одним из продуктов реакции является гидроксид-ион и **E** ( $\omega(\text{Cl}) = 68.93\%$ ) (реакция 3 в ионном виде), затем **E** образует **D** или путём медленной нуклеофильной атаки вещества **C** (реакция 4 в ионном виде) с последующей быстрой нейтрализацией (реакция 5 в ионном виде), или путём быстрого образования промежуточного аниона в щелочной среде (реакция 6 в ионном виде) с последующей медленной нуклеофильной атакой **C** (реакция 7 в ионном виде). Для подавления нежелательной реакции между **D** и **E** (реакция 8), катализируемой следовыми количествами ионов тяжёлых металлов используют желатин, который связывает эти ионы. В реакции 8 одним из продуктов является **B**.

При реакции **D** с кислотой **F** в соотношении 1:1 (реакция 9) образуется **X** с массовой долей кислорода 49,2 %.

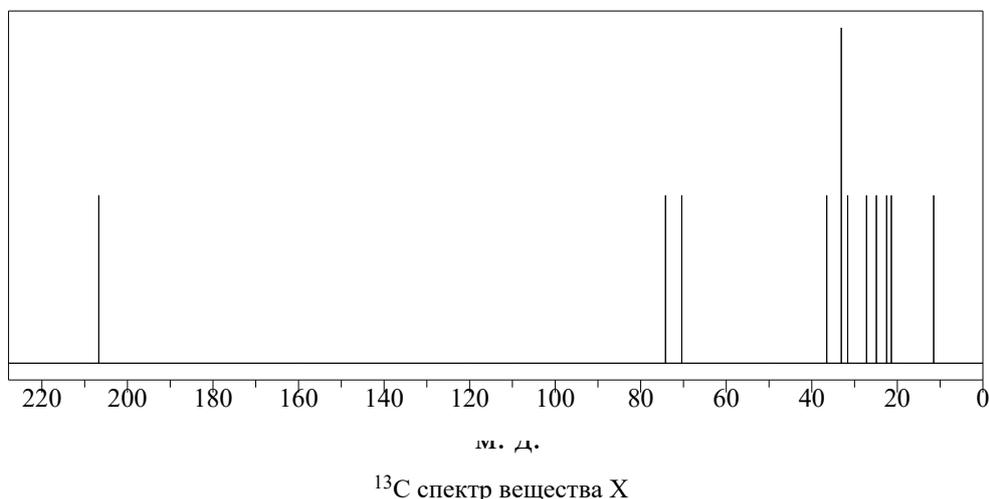
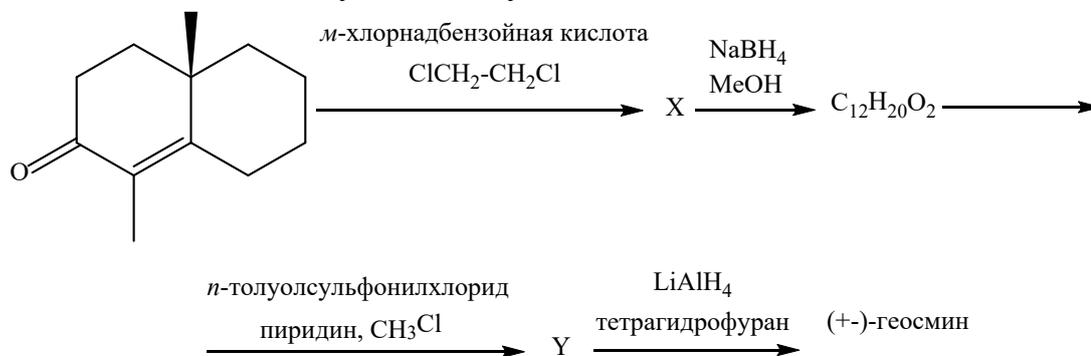
1. Определите неизвестные вещества **A–F**, **X**.
2. Напишите уравнения реакций 1-9.
3. Изобразите структурную формулу ионов, составляющих **X**.
4. Напишите название **X**.

**Примечание.** Нуклеофильная атака — начальная стадия реакции, в которой атакующим фрагментом является нуклеофил — реагент, несущий неподелённую электронную пару (основание по Льюису).

## 10-й класс

### Задача 1.

Один концептуальный художник устраивал выставку, посвящённую земле во всех её аспектах: географическое, территориальное положение стран; земледелие; садоводство; ландшафты лесов, полей и так далее. Он хотел создать особенную атмосферу на выставке, и для решения этой задачи обратился к другу. Друг оказался химиком, который предложил в помещении, где будет проходить выставка, расположить ёмкости с небольшим количеством геосмина — веществом, отвечающим за запах земли. Так как покупка или выделение этого вещества не представлялись возможными, друг-химик решил сам осуществить синтез геосмина из доступного ему окталона. Вы оказались тем самым другом-химиком и теперь задача — получить геосмин. Дополните схему синтеза, указав недостающие части.



Данные элементного анализа и масс-спектрометрии вещества Y:  
 C, 65.11; H, 7.48; O, 18.26; S, 9.15  
 $m/z$  : 351 ( $\text{M}+\text{H}^+$ )

### Задача 2.

При инвентаризации в лаборатории органического синтеза была обнаружена стеклянная ёмкость с прозрачной жидкостью. К сожалению, нанесённая

маркером надпись была практически полностью размыта, удалось разобрать только последние слоги маркировки из трёх строк:

«... ..»

«... ..ки»

«... ..ды»

У проводившего инвентаризацию лаборанта появились подозрения о содержимом ёмкости, однако быстро проверить свои соображения простейшим способом было невозможно из-за сильного насморка. Поэтому лаборант провёл следующие эксперименты для подтверждения своей версии:

- К образцу жидкости из ёмкости была добавлена щепотка безводного сульфата меди(II), при интенсивном встряхивании в пробирке сульфат меди не растворился в жидкости, но постепенно приобрёл голубоватый оттенок.
- К образцу жидкости из ёмкости был добавлен концентрированный раствор гидросульфита натрия. Образовавшийся белый осадок был разделён на три части и обработан водными растворами едкого натра, кальцинированной соды, а также разбавленной соляной кислотой. В всех трех случаях наблюдалось растворение осадка.
- К образцу жидкости из ёмкости был добавлен водный раствор иода в иодиде калия, после чего добавлено небольшое количество водного раствора едкого натра. Окраска иода исчезла, но в растворе образовался желтоватый осадок.

Поскольку предположения лаборанта подтвердились, для проверки количественного состава содержимого колбы выполнен следующий анализ:

Порция жидкости массой 1,00 г была внесена в мерную колбу объёмом 1 л, разбавлена дистиллированной водой до метки и тщательно перемешана. Из колбы была отобрана аликвота раствора объёмом 10 мл, к раствору добавили 10 мл раствора иода в иодиде калия с концентрацией иода 0,10 моль/л, затем прибавили 20 мл 20 %-ного раствора едкого натра, тщательно перемешали и оставили в тёмном месте на 15 минут для количественного протекания реакции.

После выдерживания в темноте раствор обработали 40 мл 20 %-ной серной кислоты, после чего при перемешивании добавляли раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л до практически полного исчезновения жёлтой окраски иода. Для точной фиксации окончания анализа в почти бесцветный раствор прибавили 1 мл водного раствора крахмала, добавляли раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л по каплям до исчезновения синей окраски. На полное обесцвечивание раствора потребовалось 11,0 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

1. Определить состав содержимого ёмкости (в % по массе).
2. Составить уравнения всех реакций, описанных в работе.
3. Сделать предположение о тексте исходной надписи на ёмкости, установить её назначение в лаборатории органического синтеза.

### Задача 3.

Углеводородные энергоносители сформировали современную цивилизацию, одним из символов которой без преувеличения можно считать двигатель внутреннего сгорания, чья работа невозможна без переработанных в топливо нефти и газа. В состав нефти входят разные классы органических веществ и неорганических веществ: алканы, алкены, арены и другие. Но обратим внимание на один класс веществ — алканы. В испытательную лабораторию принесли на анализ баллон, содержащий смесь двух изомеров X и Y с формулой  $C_4H_{10}$ . Объём газа составляет 20 л (н. у.). При сжигании газовой смеси выделилось 2564,17 кДж теплоты (при 298,15 К).

Таблица 1. Справочная информация

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{298}$ , кДж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К
X (г)	-126,15	18,23
Y (г)	-134,52	9,61
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	44,14
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,80	39,02
O <sub>2</sub> (г)	0	31,96

1. Определите тепловой эффект в изобарно-изотермических условиях (изменение энтальпии) при сжигании 1 моль изомеров X и Y по отдельности при температуре 25 °С. Теплотворная способность какого из изомеров больше? Ответ подтвердите расчётами.
2. Определите тепловой эффект в изохорно-изотермических условиях (изменение внутренней энергии) при сжигании 1 моль изомеров X и Y по отдельности при температуре 25 °С.
3. Определите качественный и количественный состав смеси в баллоне. Изобразите структурные формулы веществ X и Y, если известно, что температура кипения X больше, чем температура кипения Y. С чем связано такое явление? <sup>1</sup>H ЯМР спектр вещества X содержит два сигнала: секстет и триплет, а <sup>1</sup>H ЯМР спектр вещества Y содержит два сигнала: дублет и мультиплет.

В системе при 298 К, состоящей из X и Y, с исходными концентрациями 0,8 и 0,4 моль/л соответственно установилось равновесие  $X_{\text{г}} \rightleftharpoons Y_{\text{г}}$ . Установите равновесный состав смеси, если константа равновесия  $K_c$  составляет 4,6. Чему

равна удельная теплота сгорания этой смеси в состоянии равновесия? Объём принять равным объёму газового баллона из основного условия задачи.

#### Задача 4.

Одним из самых передовых методов качественного и количественного анализа является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В зависимости от условий анализа, типа колонок и других факторов предел обнаружения можно уменьшить с размерности  $\text{г/дм}^3$  до  $\text{мкг/дм}^3$ . Принцип работы любого вида хроматографии заключается во взаимодействии определяемых веществ с поверхностью неподвижной фазы (в случае ВЭЖХ — адсорбентом в колонке) и вымыванию веществ из колонки с подвижной фазой (элюентом). Вещества попадают на детектор, и они появляются на хроматограмме. Схема хроматографии приведена на Рисунке 1.

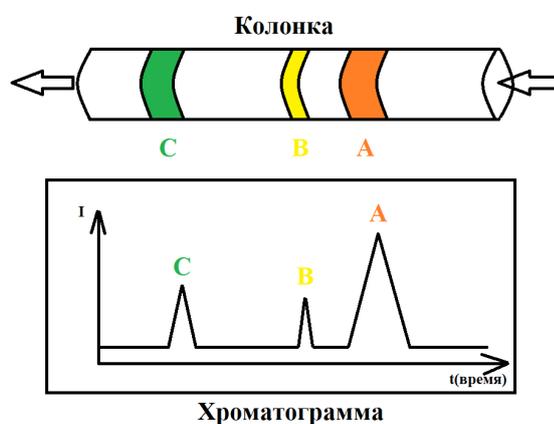


Рисунок 1. Общая схема хроматографии.

Метод ВЭЖХ очень чувствительный, поэтому примеси, поступившие на любой стадии анализа, в зависимости от условий могут повлиять на результат. Для качественного анализа главный показатель — время удерживания, а для количественного анализа — площадь пика.

В одной испытательной лаборатории находятся два хроматографа ВЭЖХ с хемоллюминесцентным детектором на элемент X. Неподвижная фаза — неполярная. На анализ поступил образец, содержащий вещества A и B (оба являются аминами). Объём пробы для анализа составил 20 мкл. Определение концентрации веществ доверили двум людям: квалифицированному и неквалифицированному специалисту. В качестве элюента нужно использовать раствор тетрагидрофурана (ТГФ) с массовой концентрацией ТГФ 50% ( $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ). Первый использовал в качестве элюента раствор ТГФ, а второй взял по невнимательности другой раствор вещества Y и его результат был неудовлетворительным. Вещество Y в лаборатории получают нагреванием смеси уксусной кислоты с аммиаком и последующей обработкой продукта реакции пятиокисью фосфора.

Результаты анализа образца на двух хроматографах приведены в Таблице 1:  
Таблица 1. Результаты количественного анализа на двух ВЭЖХ хроматографах

Номер хроматографа/вещество	А	Б
	Площадь пика	Площадь пика
1	480	650
2	—	—

Уравнение градуировочной зависимости для вещества А на первом хроматографе:

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

Уравнение градуировочной зависимости для вещества Б на первом хроматографе:

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

Уравнение градуировочной зависимости для вещества А на втором хроматографе:

$$S = 2,158 \cdot C + 0,008$$

Уравнение градуировочной зависимости для вещества Б на втором хроматографе:

$$S = 3,289 \cdot C + 0,005$$

где  $S$  — площадь пика,  $C$  — концентрация вещества, мкг/л.

Известно, что при сжигании 4,8 г вещества А образуется 13,73 г  $CO_2$ , 3,28 г  $H_2O$  и  $N_2$ , а в веществе Б (гомолог вещества А) массовая доля углерода 78,46%, водорода 8,47% и азота 13,08%. Вещество А вступает в реакцию с азотистой кислотой с образованием соли диазония (реакция 1), а вещество Б вступает в реакцию с азотистой кислотой с образованием нитрозоамина (реакция 2). Вещество Y было открыто в 1847 году и является побочным продуктом синтеза акрилонитрила.

1. Определите структурные формулы веществ А и Б и назовите их по номенклатуре ИЮПАК, элемент X и вещество Y. Поясните свой ответ расчётом и напишите область применения вещества Y. Напишите уравнения реакции 1 и 2.
2. Почему второй специалист получил неудовлетворительный результат? Чем отличалась хроматограмма первого специалиста от второго?
3. Определите молярную концентрацию веществ в пробе.
4. Сколько нужно взять каждого из веществ, чтобы приготовить 500 см<sup>3</sup> элюента для первого хроматографа? Какая молярная концентрация тетрагидрофурана получится? Предположите, какое вещество (А или Б) будет выходить первым. Почему?

### Задача 5.

У пациента наблюдалось врождённое нейродегенеративное заболевание, связанное с нарушением обмена веществ. Для диагностики были отобраны сыворотка и плазма крови, а также моча пациента. Сыворотка и плазма исследовались методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, в системе ацетонитрил-вода, подкисленной муравьиной кислотой с ионизацией методом электроспрея в положительном режиме ионизации. В результате и в плазме, и в сыворотке среди прочих сигналов преобладал сигнал соединения с отношением массы к заряду ( $M / z$ ) равным 166. Данное соединение даёт ксантопротеиновую пробу.

К моче пациента добавили около 15 % (по объёму) концентрированной соляной кислоты и хлористый натрий до насыщения, после чего экстрагировали полученную смесь смесью диэтилового эфира и этилацетата в соотношении 1/1. Полученный экстракт осушили сульфатом натрия, упарили и смешали с равным объёмом *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамида в присутствии пиридина и нагрели до 80 °С. После охлаждения реакционную смесь, содержащую сложный эфир, ввели в газовый хромато-масс-спектрометр с ионизацией методом электронного удара. На полученной масс-хроматограмме среди прочих сигналов преобладал один с масс-спектром, на котором удалось определить массу молекулярного иона равную 236 Да.

О каких метаболитах может идти речь? Какие реакции лежат в основе их взаимопревращения? Каким именно соединениям принадлежат указанные массы? Какие реакции происходили с метаболитами в ходе пробоподготовки? Как называется диагноз, который следует поставить пациенту?

## 11-й класс

### Задача 1.

Доставка лекарственных препаратов к очагу заболевания является одной из важных проблем в современной медицинской химии. Сейчас набирает обороты использование наносистем для нацеленной доставки веществ с биологической активностью. Использование наночастиц металлов в свою очередь может быть опасным для человека и привести к дополнительным осложнениям, однако эту технологию применяют в некоторых областях. Наиболее безопасным методом доставки лекарственных препаратов является создание мицелл на основе биополимеров, которые содержат в своём «кармане» действующее вещество. Например, одна научная группа создала мицеллярную систему на основе модифицированного хитозана (Фол-МодХит), содержащего фрагменты янтарной кислоты, *n*-октановый фрагмент и фрагмент фолиевой кислоты (Рисунок 1) или витамина В<sub>9</sub>, структура которого изображена на Рисунке 2.

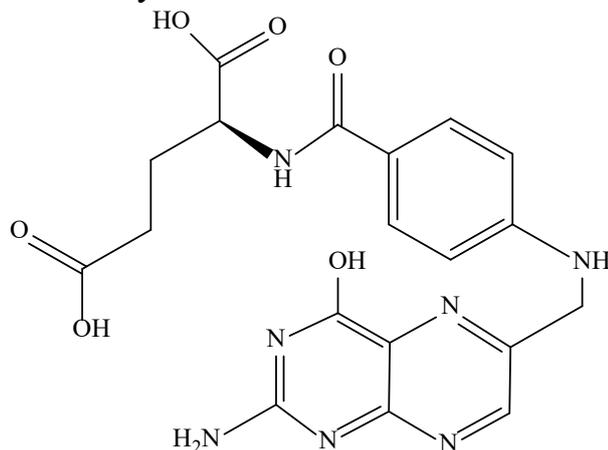


Рисунок 1. Структурная формула фолиевой кислоты.

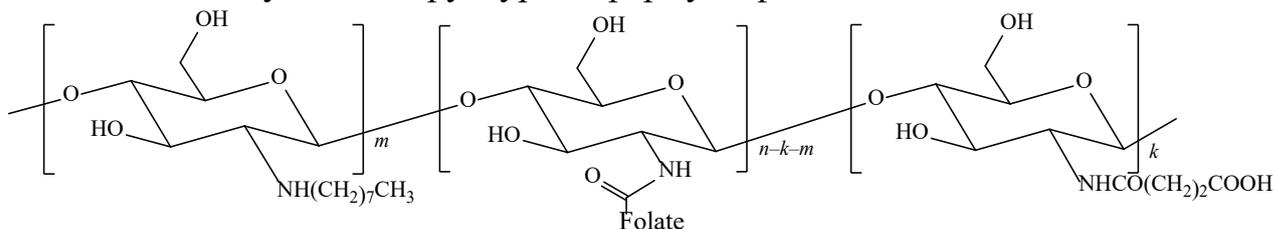


Рисунок 2. Структура Фол-МодХит.

Первой стадией синтеза было присоединение фрагмента янтарной кислоты и фрагмента *n*-октана (по отдельности) к хитозану (МодХит). Осаждение продукта на каждой стадии проводили 5% раствором NaOH. Второй стадией было присоединение фрагмента фолиевой кислоты, но использование непосредственно фолиевой кислоты не привело к нужному результату и её подвергли «активации».

Изображения мицелл и размеры частиц были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 3).

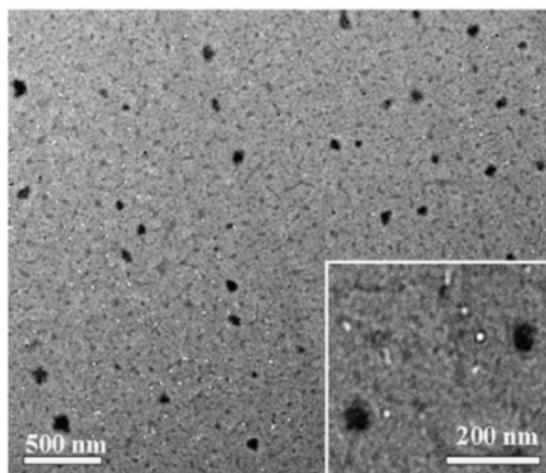


Рисунок 3. ПЭМ изображение мицелл Фол-МодХит.

Анализ изображений показал, что частицы имеют сферическую форму. Размеры мицелл приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Размеры мицелл

Структура/Метод	Размер, нм
МодХит	199
Фол-МодХит	136

Загрузку мицеллы лекарственным веществом (неполярным) проводили в буферной системе с  $\text{pH} = 7.4$ .

1. Предложите схему синтеза Фол-МодХит, используя в качестве исходного соединения хитозан, изобразите формулы исходных веществ, приведите условия синтеза на каждой стадии. Поясните использование водного раствора щелочи в осаждении продукта и приведите пример метода очистки продукта от побочных продуктов и исходных веществ?
2. Приведите два примера «активации» фолиевой кислоты для присоединения фолиевой кислоты к хитозану и схему реакции?
3. Объясните механизм образования мицеллярной структуры Фол-МодХит, какие функциональные группы полимера обеспечивают гидрофильные и липофильные свойства? Куда будет обращена та или иная часть молекулы, по отношению к лекарственному веществу? С чем связано такое «противоречие» в размерах мицелл до и после присоединения фрагмента фолиевой кислоты? Определите объём 1 мицеллы Фол-МодХит?
4. Какой из буферных растворов подойдёт для поддержания  $\text{pH} = 7,4$ :
  - а)  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$
  - б)  $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{K}_3\text{PO}_4$
  - в)  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
  - г)  $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$

Сколько необходимо смешать каждого из реактивов, чтобы получить 100 см<sup>3</sup> буфера? Концентрация каждого реактива составляет 0,5 моль/л. Изменением объёма при сливании растворов пренебречь.

Константы диссоциации фосфорной кислоты:

$$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

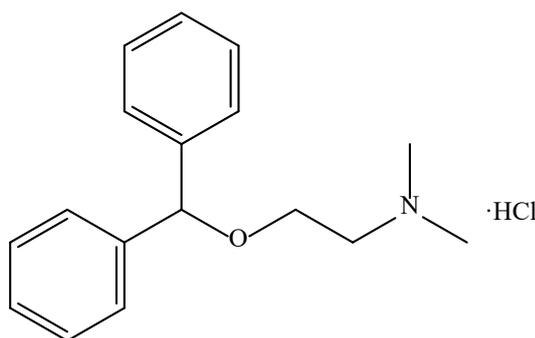
$$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

Константа диссоциации уксусной кислоты:  $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

## Задача 2.

«Ох, лето красное! Любил бы я тебя, когда б не зной, да пыль, да комары, да мухи». Трудно не согласиться со словами великого поэта! Укусы кровососущих насекомых нередко приводят к сильным аллергическим реакциям вплоть до анафилактического шока.

При сильной аллергической реакции одним из препаратов первой помощи является димедрол (дифенгидрамина гидрохлорид) — антигистаминный препарат первого поколения:



*Систематическое название:* 2-бензгидрилокси-*N,N*-диметилэтанамина гидрохлорид.

*Физические свойства:* белый мелкокристаллический порошок горького вкуса, гигроскопичен. Очень легко растворим в воде, легко в спирте и хлороформе, очень мало растворим в эфире. pH 1 %-го раствора 5,0–6,5.

История дифенгидрамина началась в 1940 году на кафедре химического инжиниринга Университета Цинциннати (Огайо, США) в результате нескольких лет работы команды студентов под руководством Ривеши. Дифенгидрамин под торговым наименованием Venadryl («Бенадрил») был одобрен к применению уже в 1946 году. Будущий димедрол сделал Ривеши богачом — производившая Venadryl фармацевтическая компания The Parke, Davis & Company отчисляла доктору 5 % с продаж препарата на протяжении 18 лет — до 1964 года.

В настоящее время известно множество препаратов, действующим веществом которых является дифенгидрамина гидрохлорид, и многие из них

характеризуются различной относительной устойчивостью, а значит и сроком годности.

С целью определения срока годности 1 % раствора димедрола «методом ускоренного старения» был проведён эксперимент. Результаты эксперимента представлены в таблице:

Препарат	Температура, $t_1$ , °C	Температура, $t_2$ , °C	Время разложения препарата при $t_2$ , $\tau_2$ , сут	Константа скорости разложения препарата на 10 % при $t_1$ , $k_1$ , ч <sup>-1</sup>	Константа скорости разложения препарата на 10 % при $t_2$ , $k_2$ , ч <sup>-1</sup>
Дифенгидрамин на гидрохлорида 1 % раствор	20	70	60	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$

1. Определите энергию активации реакции разложения 1 % раствора димедрола.
2. Оцените устойчивость 1 % раствора димедрола относительно субстанции (чистого) дифенгидрамин гидрохлорида ( $E_a = 16,21$  ккал/моль)? Какими вероятными причинами можно объяснить разницу в устойчивости?
3. Каким химическим образом можно повысить устойчивость 1 % раствора димедрола?
4. Рассчитать срок годности 1 % раствора димедрола при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

### Приложение

1. Реакция разложения дифенгидрамина имеет первый порядок.
2. Уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

3. 1 ккал = 4,184 кДж
4. Срок годности — время, за которое препарат теряет 10 % своей активности.

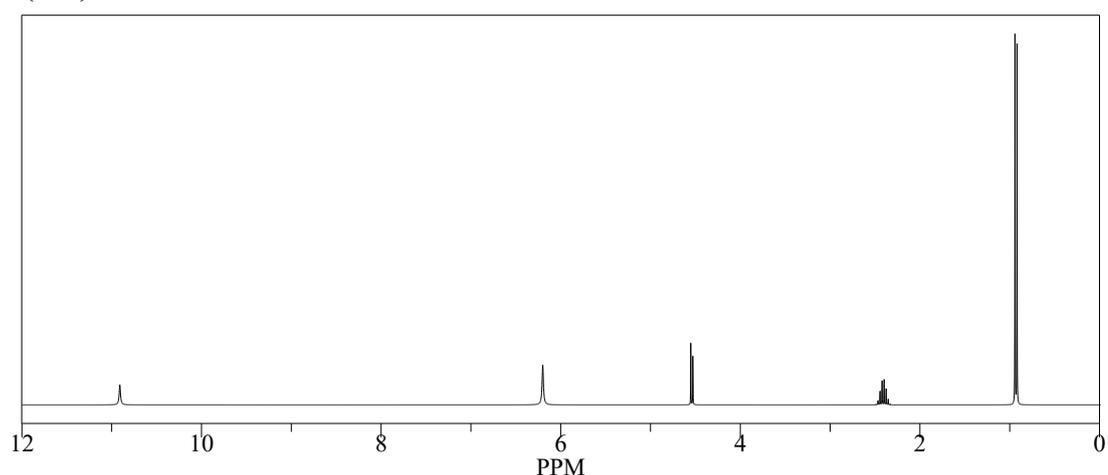
### Задача 3.

Задумал как-то царь жениться на дочке заморского правителя красавице царевне из восточного царства-государства. Днями и ночами не спал, все думал, с какими дарами и речами ехать в заморское царство-государство свататься. Совсем извёлся правитель, стал очень нервным и раздражительным. Вызвал царь к себе в палаты своего лекаря и алхимика и задал ему непростую

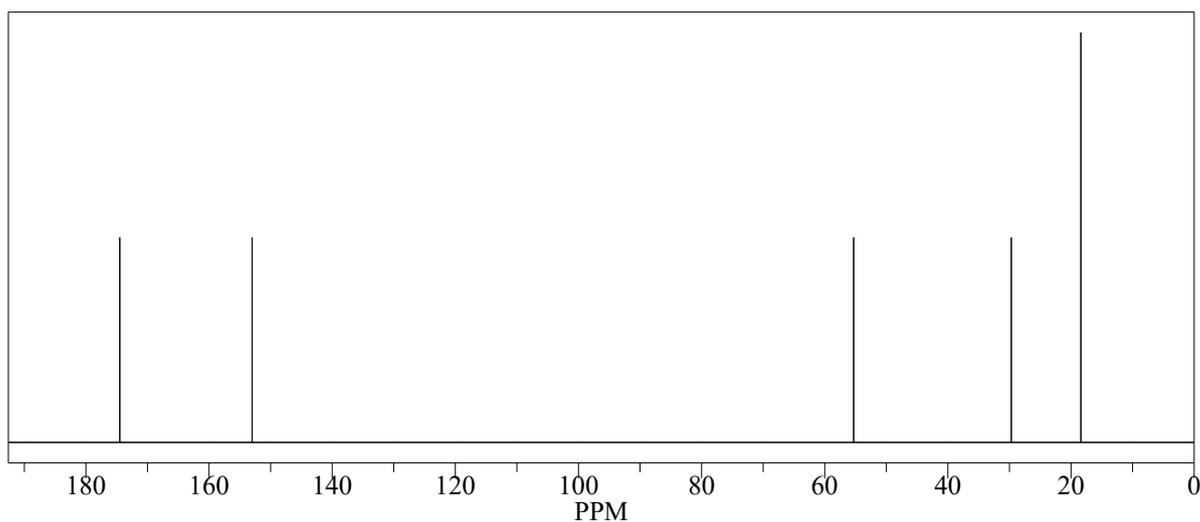
задачу изготовить успокоительное снадобье для него. Дал сроку три дня. А если не сможет он царю помочь, то объявят лекаря тогда шарлатаном. Не сносить ему после этого головы. Вернулся лекарь к себе домой и крепко задумался о том, как выполнить поручение царя. Через некоторое время лекарь отправился в сад, где выращивал разные травы лечебные и выкопал корень валерианы, измельчил его в своей лаборатории, провёл экстракцию и выделил кислоту органическую разветвлённого строения. Знал лекарь, что с данной кислотой снадобье эффективнее получится, чем если взять изомерную ей кислоту неразветвленного строения. Полученную кислоту ввёл в реакцию с  $\text{PCl}_3$ , а затем выделенный продукт обработал тяжёлой едкой жидкостью красно-бурого цвета с крайне неприятным запахом. Полученное после данных химических превращений вещество ввёл в реакцию с мочевиной. После очистки полученного продукта, выделил белый кристаллический порошок, который растворил в спирте и преподнёс данное снадобье царю. Лекарь предписал царю принимать несколько капель снадобья перед сном. После лечения сон к царю вернулся, повеселел правитель и наградил лекаря.

Воспроизведите синтез, который провёл царский лекарь в своей лаборатории и установите структуру целевого соединения, обладающего седативным действием. Для определения структурной формулы конечного продукта используйте данные ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и данные масс-спектрометрии.

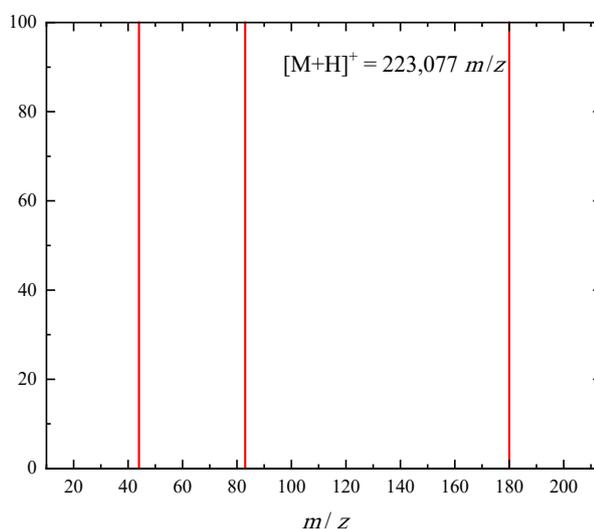
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ : 0.93 м. д. (6H), 2.41 м. д. (1H), 4.54 м. д. (1H), 6.20 м. д. (2H), 10.91 (1H):



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :

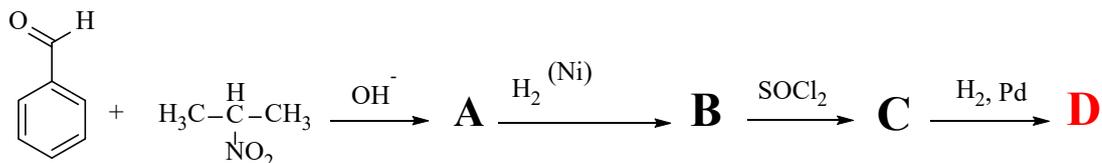


Масс-спектр (тип ионизации — электроспрей):

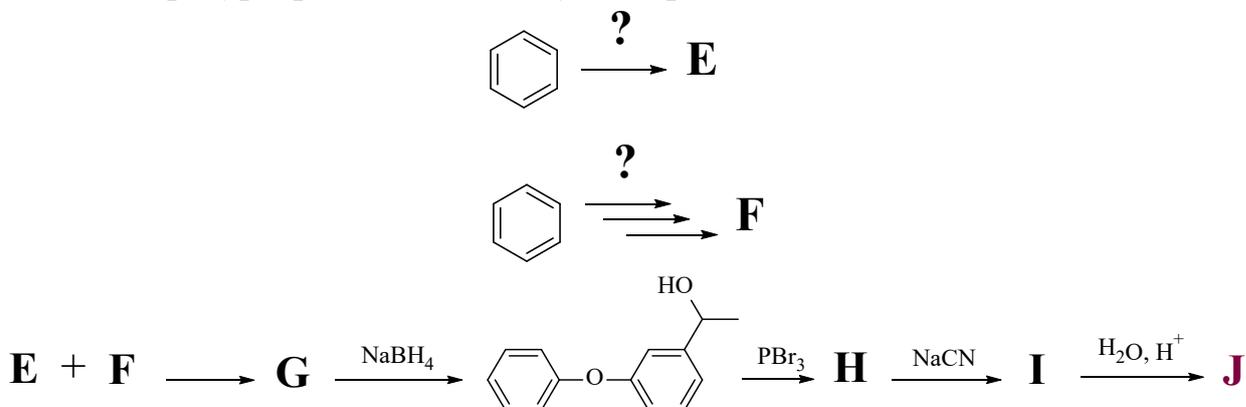


Снова царь засобирался в путь-дорогу. Выбрал дары, которые преподнесёт заморскому правителю, речи заготовил. Однако решил повременить немного со сватовством и прежде поправить своё здоровье и физическую форму. Задумал царь чаще совершать прогулки на свежем воздухе и зарядку делать регулярно. Только что же делать с лишним весом, аппетит-то у правителя тоже царский был? Тем более, что повара царские прекрасно своё дело знали. Снова царь вызывает своего лекаря и приказывает ему изготовить такое снадобье, чтобы кушать поменьше хотелось. Вернулся лекарь домой и снова крепко задумался, как выполнить данное ему поручение. День думал лекарь, ночь думал, а на следующее утро пришёл к себе в лабораторию и начал снадобье готовить для царя. Алхимик провёл несколько реакций и в результате получил белый кристаллический порошок (вещество **D**), который эффективно аппетит подавляет.

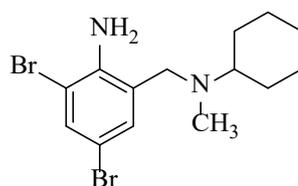
Восстановите всю цепочку химических превращений, приводящих к получению конечного продукта **D**. Известно, что вещество **D** состоит из: C — 80,5 %; H — 10,1 %; N — 9,4 %.



Съездил-таки царь за моря-океаны в гости к заморскому правителю. Понравилась правителю дары царские, и дал он согласие своё на то, чтобы отдать дочку свою в жёны. Да и молодожёны друг другу по сердцу пришлись. Свадьбу решили играть на родине жениха, а потому собрались и отправились с многочисленной свитой в Московское княжество. По прибытии царь дал указание подданным готовиться к свадьбе и устроить пир на весь мир. Однако дело было зимой, морозы стояли крепкие, да ветра дули лютые. Заболел правитель заморский, жар у него сделался сильный и кашель глубокий, ревматоидный артрит обострился. Какая уж тут свадьба. И снова призывает царь лекаря своего и приказывает приготовить снадобья для лечения правителя заморского. Дело срочное, правителю заморскому все хуже и хуже становится. И снова царский лекарь не подвёл. Приготовил снадобье, имеющее противовоспалительный и жаропонижающий эффект, используя в качестве прекурсора бензол и доступные реагенты:



Также лекарь помог заморскому правителю справиться с кашлем. Предложите и Вы способ получения лекарственного препарата **бромгексин** из доступных реагентов: бензола, аммиака, алкилирующих агентов. Имейте ввиду, что лаборатория царского лекаря была довольно хорошо оснащена химическими реактивами. Вы также можете использовать нужные вам катализаторы, кислоты и прочие реагенты.



Бромгексин

#### Задача 4.

В ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова» Минздрава России было синтезировано вещество [5-[[4,6-бис(азиридин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-ил]-амино]-2,2-диметил-1,3-диоксан-5-ил]-метанол (Рисунок 1) с противоопухолевой активностью. Соединение принадлежит к группе алкилирующих агентов класса этилениминов.

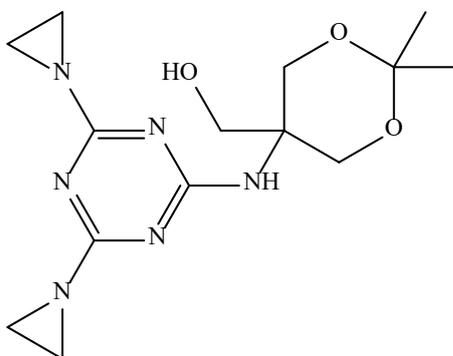


Рисунок 1.

Изучая биологическую активность, исследователи столкнулись с рядом сложностей, заметив, что в кислой среде данное соединение подвергалось гидролизу. Для исследования 1,3,5-триазина было проведено исследование методом ЯМР спектроскопии. ЯМР-спектр, был получен в растворе DCl (дейтерированный HCl) в D<sub>2</sub>O. В кислой среде наблюдались значительные изменения в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР. Так, было зафиксировано уменьшение интегральной интенсивности сигналов, соответствующих протонам CH<sub>3</sub>-групп (1,40-1,42 м. д.), вплоть до полного их исчезновения в спектре. Также наблюдалось незначительное смещение сигнала протонов метиленовой группы. Предположите, какая связь подвергается гидролизу, нарисуйте структуру конечного продукта. Какова массовая доля кислорода в полученном органическом соединении?

<sup>1</sup>H ЯМР спектр исходного соединения.

Предположите, какой реагент **X** использовался в синтезе при замещении атома хлора в 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазине (Схема 1) (Он же использовался как растворитель в данной реакции).

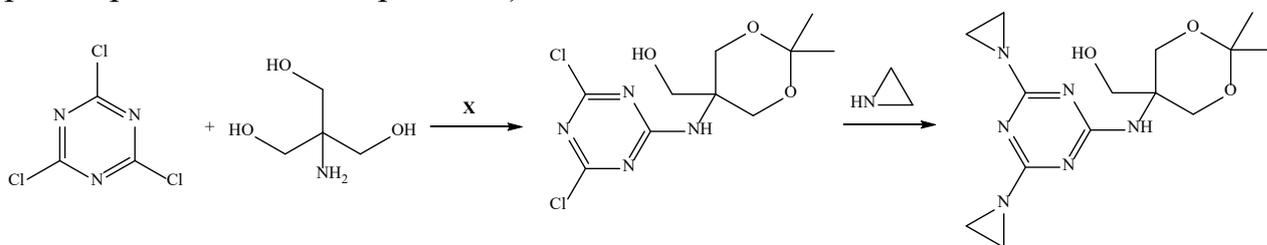


Схема 1.

### Задача 5.

Немецкий химик Реппе любил синтезировать бензол из ацетилена. Когда он проводил реакцию, используя как катализатор цианид никеля  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , основным продуктом реакции оказалось соединение **X**, а бензол был минорным продуктом. Когда же он использовал как катализатор бистрифенилфосфиндикарбонил никель  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , он получил бензол как основной продукт, а также минорное соединение **Y**.

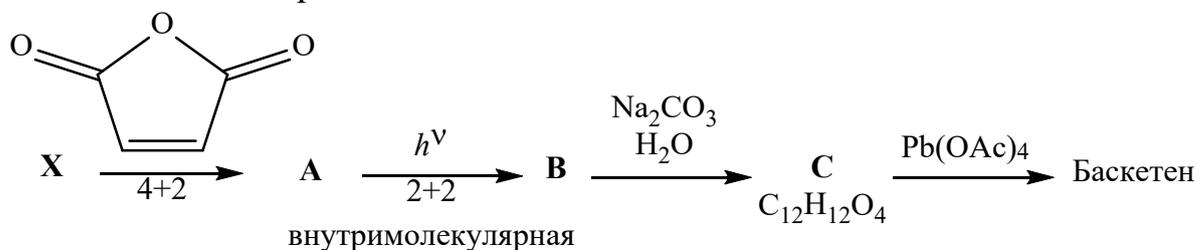
Соединения **X** и **Y** изомерны друг другу. Процентное содержание углерода и водорода в них такое же, как и в бензоле, но другая молекулярная масса.

Соединение **X** образует устойчивые калийные соли, выступая в качестве дианиона. Поясните, почему образуется именно дианион.

Соединение **Y** легко полимеризуется и является тоннажным продуктом химической промышленности. Какой полимер образуется в реакции полимеризации соединения **Y**?

Если соединение **X** ввести в реакцию Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом (соотношение реагентов 1:1, реакция протекает, как 2+4 циклоприсоединение), то будет образовываться продукт **A**, содержащий

четырёхчленный цикл. Последующее внутримолекулярное [2+2] циклоприсоединение в фотохимических условиях приводит к продукту **В**, содержащему уже четыре четырёхчленных цикла. После обработки **В** раствором карбоната натрия получается **С**. Наконец, в результате окислительного декарбоксилирования **С** ацетатом свинца(IV) образуется конечный продукт — баскетен — углеводород, изомерный дивинилбензолу, но не являющийся ароматическим соединением.



Решив цепочку превращений, предложите структурную формулу баскетена.

## РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

### Отборочный этап

#### 8-й класс

##### Задача 1 (20 баллов).

Найдём массу хромата калия в сливаемых растворах:

$$50 \cdot \frac{60}{160} + 100 \cdot \frac{70,8}{170,8} = 18,75 + 41,45 = 60,2 \text{ г} \quad (5 \text{ баллов})$$

Пусть  $x$  г хромата выпало в осадок. Составим уравнение:

$$\frac{60,2 - x}{150 - x} = \frac{63,4}{163,4} \quad (5 \text{ баллов})$$

$$x = 3,27 \text{ г} \text{ — масса осадка, } m(\text{раствора}) = 146,73 \text{ г.} \quad (10 \text{ баллов})$$

##### Задача 2 (20 баллов).

O<sub>3</sub>:  $x$  моль  $\varphi_1$ , исходная смесь

$$\text{O}_2: y \text{ моль } \varphi_2, 32,8 = 48\varphi_1 + 32(1 - \varphi_1)$$

$$\varphi_1 = 0,05 \quad (5 \text{ баллов})$$

при разложении O<sub>3</sub>  $D_{\text{H}_2} = 16,154$

$$32,308 = 48\varphi_1 + 32(1 - \varphi_1)$$

$$\varphi_1 = 0,019 \quad (5 \text{ баллов})$$

$$\text{Разложилось } n \% = \frac{0,019}{0,05} = 0,38 \text{ или } 38 \%. \quad (10 \text{ баллов})$$

##### Задача 3 (20 баллов).



$$\frac{x + 80n}{x} = 5,3$$

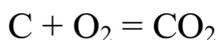
$$x = 18,6n$$

$$n = 3$$

$$x = 55,8 \quad (10 \text{ баллов})$$

Ответ: железо. (10 баллов)

##### Задача 4 (20 баллов).



$M_{\text{углерода}} = 12 \text{ г/моль}$

$$12 \cdot 0,0596 = 0,7152 \text{ — 1 г углерода.} \quad (4 \text{ балла})$$

$M_{\text{кислорода}} = 32 \text{ г/моль}$

$$32 \cdot 0,0596 = 1,9072 \text{ — 2 г кислорода.} \quad (4 \text{ балла})$$

$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ г/моль}$

$$44 \cdot 0,0596 = 2,6224 \text{ — 3 г CO}_2. \quad (4 \text{ балла})$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль}$$

$$40 \cdot 0,0596 = 2,3840 \text{ — 2 г NaOH.} \quad (4 \text{ балла})$$

$$M_{\text{соды}} = 84 \text{ г/моль}$$

$$84 \cdot 0,0596 = 5,0064 \text{ — 5 г соды.} \quad (4 \text{ балла})$$

$$6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,0596 = 3,589 \cdot 10^{22} \text{ атомов углерода.}$$

**Задача 5 (20 баллов).**



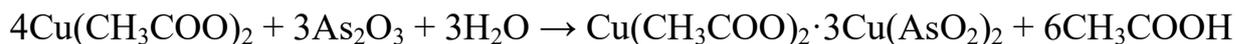
Получение ярь-медянки (одноводного ацетата меди) из малахита



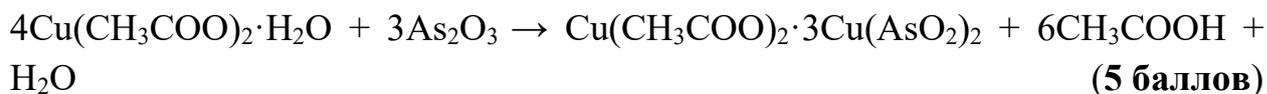
или



Получение парижской зелени (ацетаттриарсенит меди(II))



или



## 9-й класс

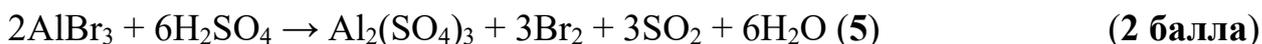
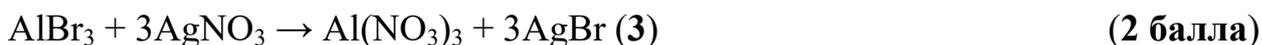
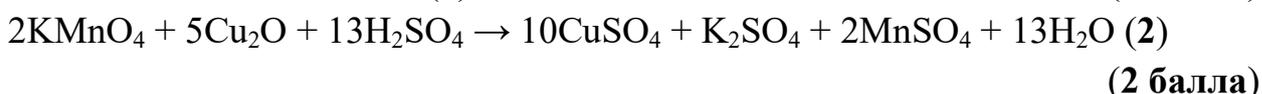
### Задача 1 (20 баллов).

Представим оксид  $X_1$  в общем виде. Тогда он имеет вид  $X_2O_n$ , где  $n$  — это валентность металла. Тогда массовая доля кислорода будет выражена как

$$\frac{16n}{16n+2x}, \text{ а массовая доля } X \text{ как } \frac{2x}{16n+2x}. \text{ Тогда } \frac{\frac{16n}{16n+2x}}{\frac{2x}{16n+2x}} = \frac{1}{4}, \text{ преобразуя это}$$

выражение получим, что  $32n = x$ . Подбирая  $n$ , получим, что при  $n = 2, x = 64$ , следовательно, что  $X$  — это медь.

Так как медь находится в пятом периоде, нужно искать красный элемент, который с серебром даст светло жёлтый осадок. Из этого можно сделать вывод, что  $Y$  — Br.



$X_1$  — CuO,  $X_2$  — Cu<sub>2</sub>O,  $X_3$  — CuSO<sub>4</sub>,  $Y_1$  — AlBr<sub>3</sub>,  $Y_2$  — AgBr,  $Y_3$  — AlOHBr<sub>2</sub>,  $Y_4$  — HBr

$$\text{Найдём количество вещества } AlBr_3: n = \frac{5}{267} = 0,019 \text{ моль} \quad \text{(1 балл)}$$

Из реакции 5 определим моли брома и сернистого газа.

$$n(Br_2) = 0,0187266 \cdot 3 / 2 = 0,028 \text{ моль} \quad \text{(1 балл)}$$

$$n(SO_2) = 0,0187266 \cdot 3 / 2 = 0,028 \text{ моль} \quad \text{(1 балл)}$$



NaOH по первой реакции потратится в два раза больше, чем было брома, следовательно, его  $n = 0,028 \cdot 2 = 0,056$  моль, а количество SO<sub>2</sub> равно количеству NaOH и составляет 0,028 моль.

Тогда суммарное количество NaOH складывается из количества щелочи по первой и второй реакциям.  $n(NaOH) = 0,056 + 0,028 = 0,084$  моль. Значит,  $m(NaOH) = 0,084 \cdot 40 = 3,36$  г.

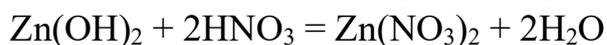
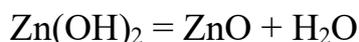
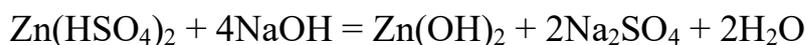
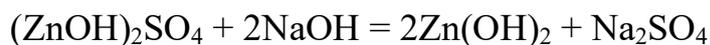
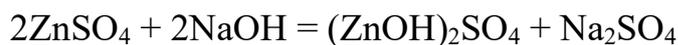
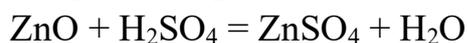
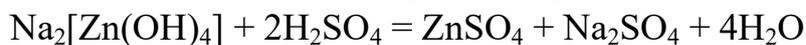
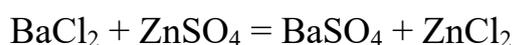
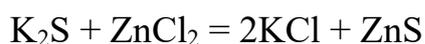
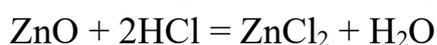
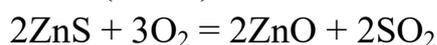
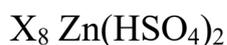
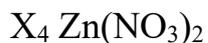
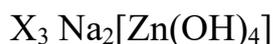
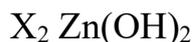
$$m(NaOH)_{p-p} = 3,4 / 0,078 = 43,08 \text{ г} \quad \text{(1 балл)}$$

$$V(NaOH) = 43,08 / 1,09 = 39,52 \text{ мл} \quad \text{(5 баллов)}$$

NaBrO<sub>3</sub> — бромат натрия

NaHSO<sub>3</sub> — гидросульфит натрия (1 балл)

### Задача 2 (20 баллов).



За каждую реакцию выставляется **1 балл**, за каждое верно указанное соединение **X<sub>1</sub>–X<sub>8</sub>** — **0,5 балла**.

### Задача 3 (20 баллов).

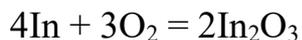


+3

(5 баллов)



(5 баллов)



(5 баллов)

$$n = 1 / 114,82 = 0,0087 \text{ моль}$$

$$n(\text{In}_2\text{O}_3) = 1/2n(\text{In}) = 0,00435 \text{ моль}$$

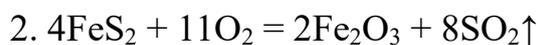
$$m = 277,64 \cdot 0,00435 = 1,21 \text{ г}$$

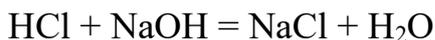
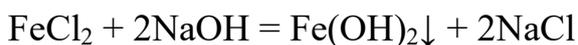
(5 баллов)

### Задача 4 (20 баллов).



(3 балла)





По **3 балла** за каждую реакцию (всего **15 баллов**).

3. Раствор фильтрата сильно нагрелся при добавлении к фильтрату концентрированный раствор щёлочи вследствие протекания экзотермической реакции между непрореагировавшей соляной кислотой и гидроксидом натрия.

(1 балл)

4. Тот же состав имеет минерал пирит, отличающийся от марказита структурой кристалла.

(1 балл)

### Задача 5 (20 баллов).

Пусть  $x$  — количество вещества металла,  $y$  — количество вещества фосфора, тогда:

$$\begin{cases} x = 1,5y \\ \frac{Mx - 31y}{Mx + 31y} = 0,08 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 1,5y \\ \frac{1,5yM - 31y}{1,5yM + 31y} = 0,08 \end{cases}$$

(10 баллов)

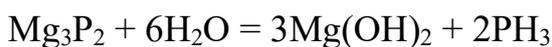
$$\frac{1,5M - 31}{1,5M + 31} = 0,08$$

$$M = 24,3 \text{ г/моль}$$

Так как  $M = 24,3$  г/моль, это Mg.



(5 баллов)



(5 баллов)

## 10-й класс

### Задача 1 (20 баллов).

1. Запишите формулы веществ А–Ж.



По 1 баллу за каждое соединение (всего 7 баллов).

2. Приведите расчёты, доказывающие формулы веществ А–Д.

Зная массовую долю водорода в веществе А, можем оценить отношение атомной массы элемента Э к его валентности:

$$\frac{A_r(\text{Э})}{n} = \frac{1 - \omega(H)}{\omega(H)} \cdot A_r(H) = \frac{1 - 0,2189}{0,2189} \cdot 1,01 = 3,61 \quad (3 \text{ балла})$$

Методом подбора валентности находим, что Э — это бор с валентностью III. Таким образом получаем, что элементарная формула вещества А —  $BH_3$ . Однако, молекулярная масса  $BH_3$  в два раза меньше той, которая должна быть исходя из плотности по водороду, из чего следует, что состав молекулы вещества А не  $BH_3$ , а  $B_2H_6$ .

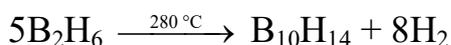
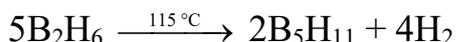
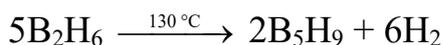
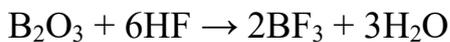
Находим количественное соотношение атомов бора и водорода в веществе Б.

$$\frac{\omega(B)}{A_r(B)} : \frac{\omega(H)}{A_r(H)} = \frac{0,8106}{10,81} : \frac{0,1894}{1,01} = 0,0794 : 0,1875 = 1 : 2,5 = 2 : 5 \quad (3 \text{ балла})$$

Таким образом, элементарная формула вещества Б —  $B_2H_5$ , однако, молекулярная масса  $B_2H_5$  в два раза выше той, что получается из плотности по водороду, из чего следует, что состав молекулы вещества А не  $B_2H_5$ , а  $B_4H_{10}$ .

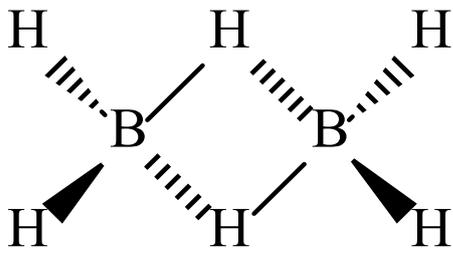
Аналогичным образом доказываются формулы веществ В–Д.

3. Запишите уравнения всех реакций, описанных в условии задачи.



По 1 баллу за каждую реакцию (всего 6 баллов).

4. Изобразите структурную формулу молекулы вещества А.



(1 балл)

**Задача 2 (20 баллов).**

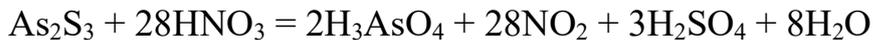
а) Пусть масса минерала составляет 100 г.  $m(\text{As}) = 61$  г,  $m(\text{S}) = 39$  г.

$n(\text{As}) = 61 : 75 = 0.8133$  моль;  $n(\text{S}) = 39 / 32 = 1,22$ .  $n(\text{As}) / n(\text{S}) = 1:1.5 = 2:3$ .

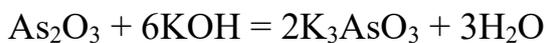
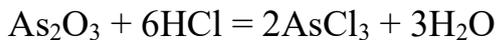
$\text{As}_2\text{S}_3$  (3 балла)

б)  $2\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$  (2 балла)

в) сам аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$  растворим в KOH и азотной кислоте. В воде и соляной кислоте (в желудочном соке) он нерастворим, поэтому на первый взгляд сам аурипигмент не опасен для человека.



Однако на свету он «выцветает» и превращается в химически более активный арсенолит, который реагирует с соляной кислотой:



По 2 балла за каждую реакцию (всего 10 баллов).

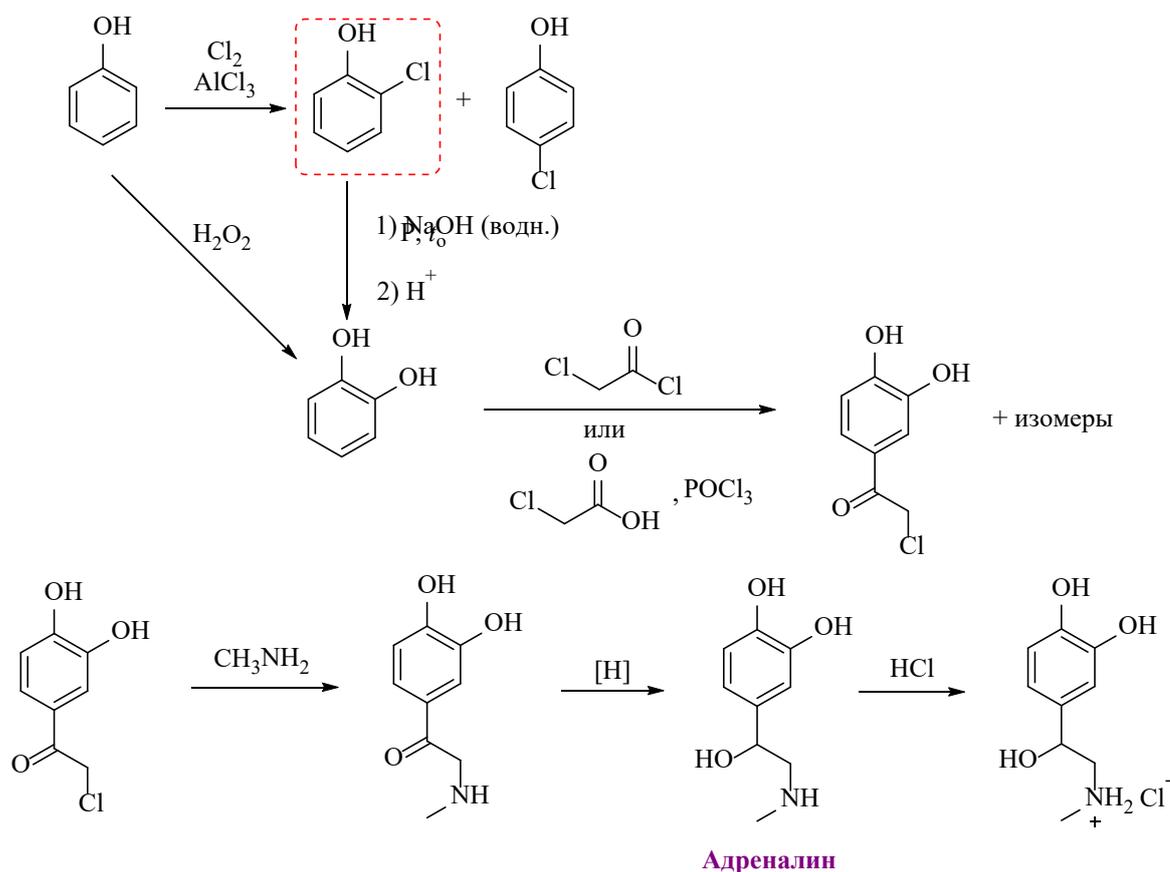
г) 10 кг осадочной породы (10000 г) содержат 500 г ртути.

$n(\text{HgS}) = n(\text{Hg}) = 500 / 233 = 2,146$  моль.  $n(\text{As}) = 2,146$  моль  $\cdot 3 = 6,438$  моль.

$n(\text{As}_2\text{S}_3) = 6,438 / 2 = 3,219$  моль.  $m(\text{As}_2\text{S}_3)_{\text{теор.}} = 3,219 \cdot 246 = 791,8$  г.

Учитывая потери в производстве:  $791,8 \cdot 0,75 = 593,884$  г. (5 баллов)

**Задача 3 (20 баллов).**



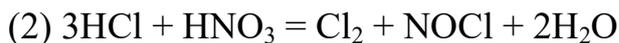
По 4 балла за каждую реакцию (всего 20 баллов).

#### Задача 4 (20 баллов).

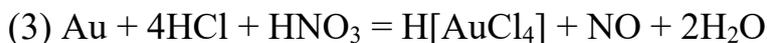
а) сначала в концентрированной азотной кислоте растворяется медь:



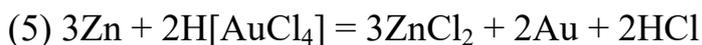
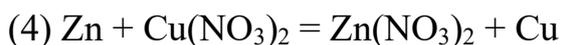
Далее при добавлении соляной кислоты образуется «царская водка»:



Хлорид нитрозила NOCl является нестабильным и весьма реакционноспособным веществом, способным окислять золото. Итоговое уравнение растворения золота в царской водке:



При добавлении цинкового порошка этот металл восстанавливает золото и медь:



После промывки осадка непрореагировавшего Zn и выпавших Cu и Au с последующим добавлением к нему азотной кислоты снова происходит реакция (1), золото же остаётся в виде осадка, а также растворяются избытки Zn:



По 2 балла за каждую реакцию (всего 12 баллов).

б) образование в реакции (1) 22,4 л (н. у.)  $\text{NO}_2$  означает, что для окисления меди израсходовалось 2 моль  $\text{HNO}_3$  массой  $63 \cdot 4 = 252$  г.

Исходная масса раствора азотной кислоты:  $1 \cdot 1410 = 1410$  г. Исходная масса азотной кислоты составляет  $1410 \cdot 0,7 = 987$  г. Конечная масса азотной кислоты составляет  $987 - 252 \text{ г} = 735$  г.

Из данного раствора улетучилось 1 моль  $\text{NO}_2$  значит, раствор потерял в массе  $46 \cdot 1 = 46$  г. В то же время, в раствор перешло 0,5 моль меди, массой  $64 \cdot 0,5 = 32$  г. Значит, конечная масса раствора составляет  $1410 + 32 - 46 = 1396$  г.

Соответственно, конечная концентрация раствора азотной кислоты

$$X = (735 / 1396) \cdot 100 \% = 52,65 \% \quad (4 \text{ балла})$$

Для определения  $Y$  необходимо понимать, что при добавлении избытка азотной кислоты растворяется не только  $\text{Cu}$ , но и остаток  $\text{Zn}$ . Для начала определим массу цинка, израсходованного при восстановлении меди:

$$m_1(\text{Zn}) = 0,5 \cdot 65 = 32,5 \text{ г},$$

$$\text{золота массой } 19,7 \text{ г: } m_2(\text{Zn}) = (19,7 / 197) \cdot 65 \cdot 1,5 = 9,75 \text{ г}.$$

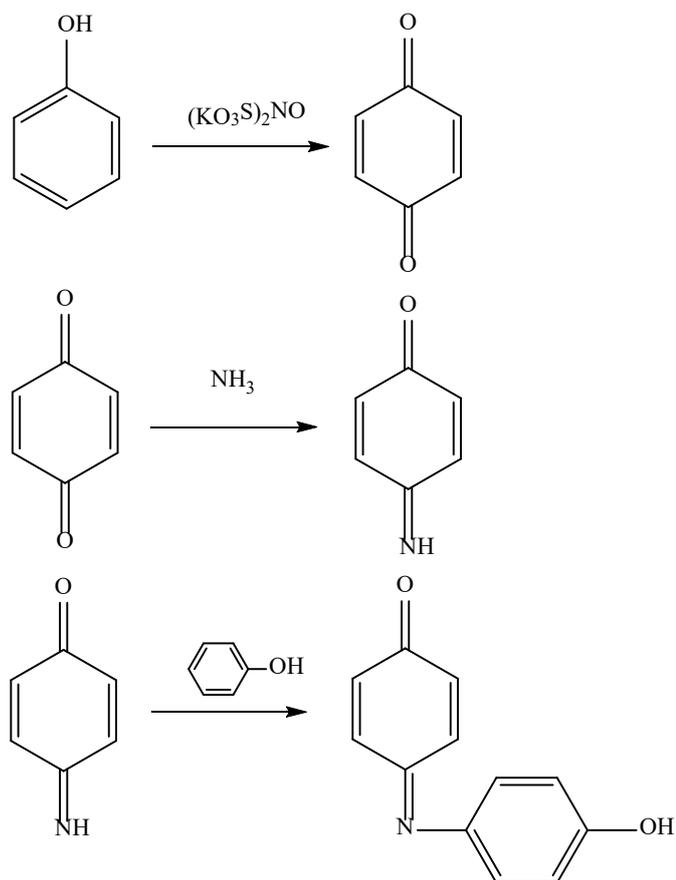
Итого:  $32,5 + 9,75 = 42,25$  г. Из исходной массы цинка в 50 г осталось 7,75 г.

Масса меди составляет  $64 \cdot 0,5 = 32$  г.

Значит, потеря массы осадка при добавлении азотной кислоты составляет

$$Y = 32 + 7,75 = 39,75 \text{ г} \quad (4 \text{ балла})$$

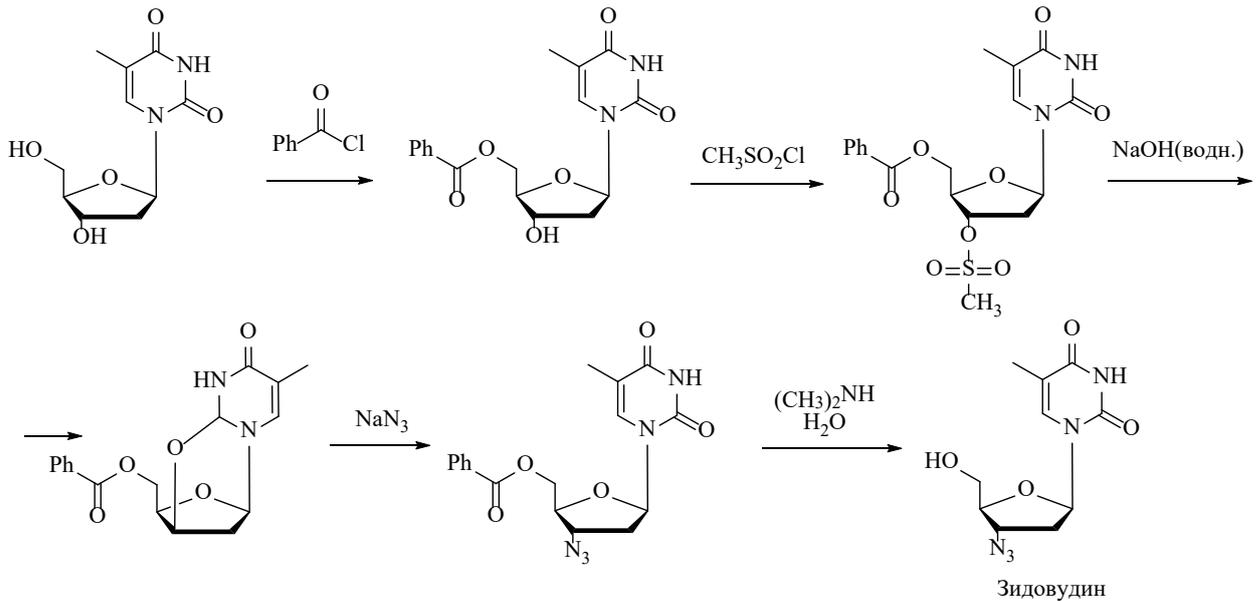
**Задача 5 (20 баллов).**



По 6,6 баллов за каждую реакцию (всего 20 баллов).

## 11-й класс

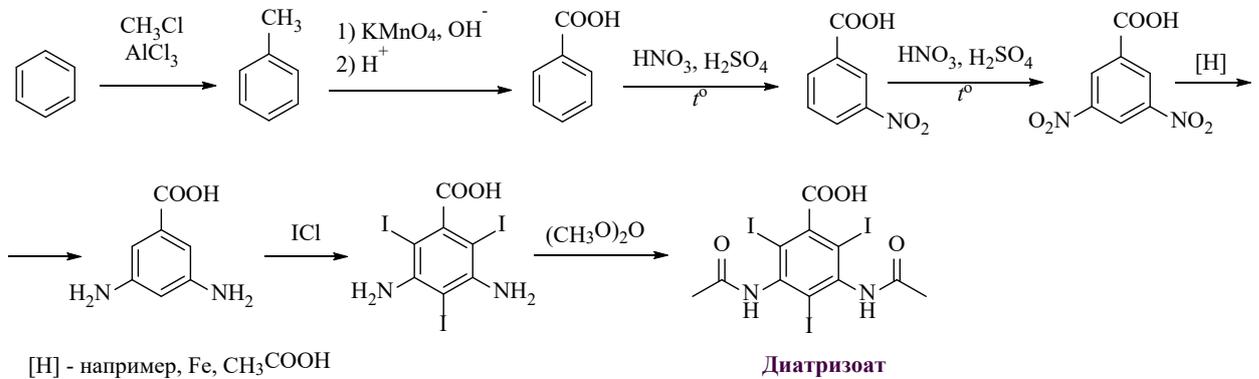
### Задача 1 (20 баллов).



По 4 балла за каждую реакцию (всего 20 баллов).

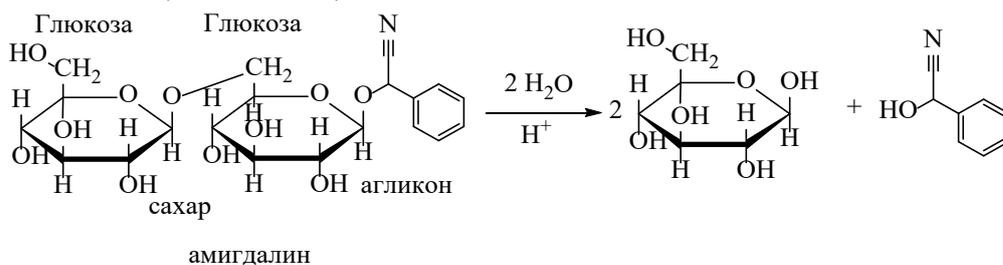
*Примечание:* на последней стадии при удалении бензоильной защитной группы можно также использовать другое органическое/неорганическое основание, а также кислоту.

### Задача 2 (20 баллов).

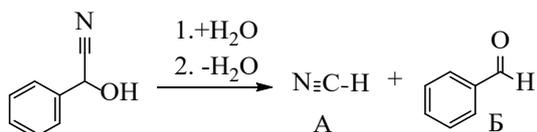


По 3 балла за каждую реакцию (всего 20 баллов).

### Задача 3 (20 баллов).

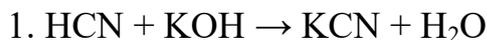


Далее агликон также подвергается гидролизу на соединения **A** и **B**



(3 балла)

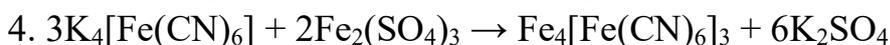
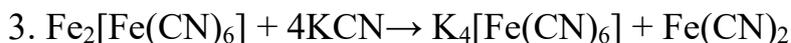
Циановодородную (синильную кислоту) переводят в цианид калия действием гидроксида калия.



От прибавления сульфата железа(II) к щелочному раствору цианидов, образуется гексацианоферрат железа(II).

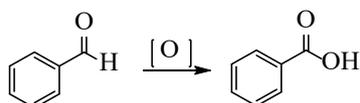


который при взаимодействии с избытком цианидов, а затем с сульфатом или хлоридом железа(III) образует берлинскую лазурь:



По 3 балла за каждую реакцию (всего 12 баллов)

Бензальдегид окисляется на воздухе до бензойной кислоты



(1 балл)

Зная массовые проценты (на 100 г вещества) и его молекулярную массу, легко находим брутто-формулу соединения **В** —  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , что соответствует бензойной кислоте, которая образуется в виде белых кристаллов при окислении бензальдегида кислородом воздуха.

**А** —  $\text{HCN}$ , **Б** — бензальдегид, **В** — бензойная кислота. Агликон — циангидрин бензальдегида. Синий продукт — берлинская лазурь.

#### Задача 4 (20 баллов).

1. Мария Кюри, Пьер Кюри

(1 балл)

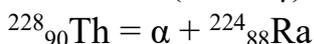
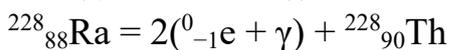
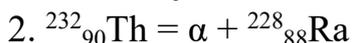
**А** — торий  $^{232}_{90}\text{Th}$

**Б** — гелий  $^4\text{He}$

**В** — электроны

**Г** — фотоны

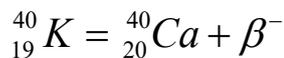
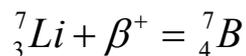
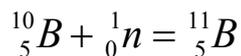
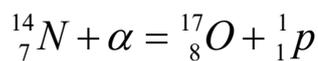
По 1 баллу за каждый указанный термин **А–Г** (всего 4 балла).



$\gamma > \beta > \alpha$ . У  $\gamma$ -излучения самая большая проникающая способность. У  $\alpha$ -излучения самая маленькая проникающая способность.

(2 балла)

3. Уравнения:



По **1 баллу** за каждое уравнение (всего **4 балла**).

4. Константа распада радиоактивных изотопов описывается следующим уравнением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Выразим период полураспада в виде размерности года:

$$t_{1/2} = 1,8 \cdot 10^{11} / (365 \cdot 24 \cdot 3600) = 5708 \text{ лет}$$

$$k = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}$$

Активность изотопа  ${}^{14}\text{C}$ :

$$A = kN$$

Количество изотопа  ${}^{14}\text{C}$

$$N = A / k$$

$$N = 10 / 1,2 \cdot 10^{-4} = 83333$$

Исходное количество изотопа  ${}^{14}\text{C}$ :

$$N_0 = \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot \frac{{}^{14}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$$

$$N_0 = \frac{25}{12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 10^{-12} = 6,3 \cdot 10^{12}$$

Распад изотопа подвергается уравнению первого порядка:

$$kt = \ln\left(\frac{N_0}{N}\right)$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{k} = 151000 \text{ лет}$$

**(5 баллов)**

5. Константа распада радиоактивных изотопов описывается следующим уравнением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k = 0,0866 \text{ сут}^{-1}$$

Распад изотопа подвергается уравнению первого порядка:

$$kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

$$C_0 = 5 \cdot 10^{-2} / 154 = 325 \text{ мкмоль}$$

$$C = 210 \text{ мкмоль}$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{325}{210}\right)}{0,0866} = 5 \text{ суток}$$

(4 балла)

**Задача 5 (20 баллов).**

Здесь можно использовать пробу Салливана — Мак-Карти (реакция с нитропруссидом натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  на метионин, раствор приобретает красно-фиолетовую окраску). Tyr-Gly-Gly-Phe-Met, мет-энкефалин, даст положительную реакцию, тогда как раствор Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu, лей-энкефалина не изменит окраски при обработке нитропруссидом натрия. Цистеин может давать окрашивание с нитропруссидом натрия, однако, метионин не вступает во взаимодействие с ацетатом свинца (реакция Фоля).

(5 баллов)

Триптофан и гистидин тоже дают в этой пробе красную окраску, однако их нет в энкефалинах и их окрашивание, в отличие от метионина, исчезает при подкислении раствора.

(5 баллов)

Процедура опыта: к раствору мет-энкефалина прибавляют при помешивании сначала 1 мл 5 н раствора гидроксида натрия, а затем 0,3 мл свежеприготовленного 10 %-ного раствора нитропрussa натрия. Смесь нагревают 10 мин на водяной бане при температуре 35–40 °С. Затем её охлаждают 2 мин в ледяной воде и добавляют при помешивании 5 мл смеси соляной и фосфорной кислот. Смесь взбалтывают 1 мин и охлаждают водой до комнатной температуры в течение 10 мин. Развивается яркая красно-фиолетовая окраска.

(10 баллов)

## Заключительный этап

### 8-й класс

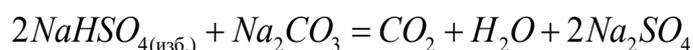
#### Задача 1 (25 баллов).

1. Гидросульфат натрия —  $NaHSO_4$ , пищевая сода —  $NaHCO_3$ , кальцинированная сода —  $Na_2CO_3$

2. Отсутствие изменения массы раствора при смешении (опыт №1) указывает на то, что смешивались растворы  $NaHCO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Следовательно, **образец №3 — раствор  $NaHSO_4$ .**

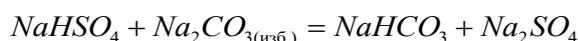
3. Разные массы итогового раствора (опыты № 3, № 4) могут получаться только при смешении растворов  $NaHSO_4$  и  $Na_2CO_3$ , поскольку:

- При медленном добавлении  $Na_2CO_3$  к избытку  $NaHSO_4$  кислая соль постоянно находится в избытке. В этом случае кислотный гидролиз соды идёт **сразу с выделением газообразного продукта:**



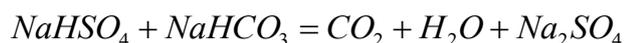
Реакция идёт до полного израсходования одного из реагентов.

- При медленном добавлении  $NaHSO_4$  к избытку  $Na_2CO_3$  кислая соль постоянно находится в недостатке. В этом случае сначала реакция проходит по схеме:



Пока в растворе остаётся избыток карбонат-иона, **углекислый газ не выделяется.**

После этого реакция кислотного гидролиза проходит по второй стадии, с выделением  $CO_2$ :

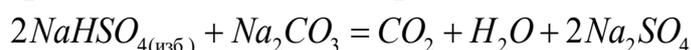


- При мольном отношении  $NaHSO_4 : Na_2CO_3 \geq 2 : 1$  массы растворов, полученных при смешении, были бы одинаковыми вне зависимости от того, в каком порядке смешали растворы, т.к. кислотный гидролиз соды проходил бы полностью.

- При мольном отношении  $NaHSO_4 : Na_2CO_3 \leq 1 : 1$  во втором случае газ из раствора не выделялся бы вообще, масса конечного раствора была бы равна сумме масс исходных растворов.

- Таким образом, **образец №2 — это раствор  $Na_2CO_3$** , мольное отношение  $NaHSO_4 : Na_2CO_3$  в растворах №2 и №3 соответственно находится в диапазоне от 1:1 до 2:1.

4. В опыте №3 гидросульфат натрия находится в избытке. Реакция протекает до полного израсходования кислой соли:



$$m(\text{CO}_2) = 200 - 197,8 = 2,2 \text{ г}$$

$$n(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль} \quad \Rightarrow \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0,1 \text{ моль (в 100 г раствора)}$$

$$m(\text{NaHSO}_4) = 12 \text{ г}$$

**Исходная концентрация  $\text{NaHSO}_4$  в растворе №3 = 12 %**

5. В опыте №4 карбонат натрия находится в избытке. Реакция протекает в две стадии:  $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{изб.}) = \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  газ не выделяется



$$m(\text{CO}_2) = 200 - 198,9 = 1,1 \text{ г}$$

$$n(\text{CO}_2) = 0,025 \text{ моль} \quad \Rightarrow \quad \text{На второй стадии в реакцию вступило } 0,025 \text{ моль } \text{NaHSO}_4$$

До начала смешивания в 100 г раствора  $\text{NaHSO}_4$  было 0,1 моль  $\text{NaHSO}_4$   
 $\Rightarrow$

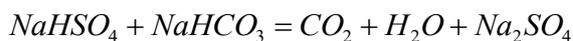
$$\Rightarrow \text{На первой стадии в реакцию вступило } 0,075 \text{ моль } \text{NaHSO}_4 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,075 \text{ моль (в 100 г раствора)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 7,95 \text{ г}$$

**Исходная концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе №2 = 7,95 %**

6. **Образец №1 — раствор  $\text{NaHCO}_3$** . По уменьшению массы раствора в опыте №2 рассчитывается количество выделившегося углекислого газа:



$$m(\text{CO}_2) = 200 - 197,8 = 2,2 \text{ г}$$

$$n(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль} \quad \Rightarrow \quad \text{Прореагировало: } n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHSO}_4) = 0,05 \text{ моль}$$

В данном опыте в конечном растворе остался избыток гидросульфата натрия (было 0,1 моль, осталось 0,05 моль). Реакция прошла до полного израсходования  $\text{NaHCO}_3$

Таким образом, в 100 г раствора №1 находилось 0,05 моль  $\text{NaHCO}_3$ .

$$m(\text{NaHCO}_3) = 4,2 \text{ г}$$

**Исходная концентрация  $\text{NaHCO}_3$  в растворе №3 = 4,2 %**

Критерии:

Идентификация каждого вещества — 3,3 балла	3·3,3 = 10
Нахождение массовой доли каждого вещества — 5 баллов	3·5 = 15
Итого	25 баллов

**Задача 2 (25 баллов).**

1-2. Об элементах можно догадаться по описанию: в честь небесных тел названы химические элементы *He, Se, Pd, Te, Ce, U, Ne, Pu*. Соседями можно назвать пары Se—Te (по группе), U—Pu (хотя между ними ещё *Np*, поэтому соседи с натяжкой). А элементов, атомная масса которого больше, чем у

правого соседа совсем немного: *Ar, Co, Te, Th, U, Pu*, хотя для *Th, U, Pu* это сравнения уже с самыми долгоживущими изотопами, что тоже можно считать не совсем корректным. Из такого перебора можно заключить, что лучше всего подходит пара **X — Se (селен), Y — Te (теллур)**. Селен назван в честь Луны, теллур — в честь Земли.

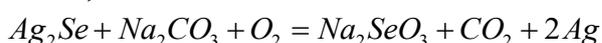
Даже если по описанию не получилось определить, можно воспользоваться числовыми данными, рассчитать молярную массу C и D на 1 атом известного металла:  $M(C) = 108 / 0,7322 = 147,5$  г/моль.  $M(\text{остатка за вычетом серебра}) = 147,5 - 108 = 39,5$  г/моль. Такого элемента нет, но при двух атомах серебра  $M(\text{ост}) = 79$  г/моль, что соответствует селену. Значит, **C =  $Ag_2Se$** . Если вспомнить, что селен похож по химическим свойствам на серу, то формула выглядит логичной ( $Ag_2S$ ). По аналогии с сульфидом C можно назвать **селенид серебра**. Аналогично сделаем расчёт для D,  $M(D) = 64 / 0,5 = 128$  г/моль, за вычетом меди  $M(\text{ост}) = 128 - 64 = 64$  г/моль на 1 атом меди. Это может быть 4 атома кислорода, что не сходится по валентностям, 2 атома серы, но она не подходит по требованию, что Y имеет молярную массу больше, чем сосед с большим атомным номером. Если считать на 2 атома меди подходит теллур, он же подходит под требование по атомной массе соседа. **D =  $Cu_2Te$ , теллурид меди I. A = Se (селен), B = Te (теллур)**.

X	Y	A	B	C	D
<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Ag<sub>2</sub>Se</i>	<i>Cu<sub>2</sub>Te</i>
Селен	Теллур	Селен	Теллур	Селенид серебра	Теллурид меди(I)

3-5. Рассмотрим продукты реакций. Сначала для 1-й реакции: простое вещество-металл могут быть серебро или натрий, логично, что получится серебро (с его термически неустойчивым оксидом),  $M(\text{газа}) = 1,52 \cdot 29 = 44$  г/моль, что в присутствии карбоната даст углекислый газ  $CO_2$ . Рассчитаем соль, в ней должен присутствовать селен, натрий (от карбоната) и кислород (кислородсодержащая соль).  $M(E) = 79 / 0,4566 = 173$  г/моль (на 1 атом селена),  $M(\text{ост}) = 173 - 79 = 94$  г/моль, на что подходит 2 натрия и 3 кислорода (можно отнимать кислороды по очереди и «искать» натрий по остатку:  $94 - 16 = 78$ ,  $78 - 16 = 62$ ,  $62 - 16 = 46$ , что соответствует 2-м атомам натрия).

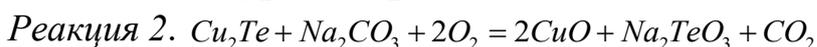
Таким образом, **E =  $Na_2SeO_3$** , можно опять провести аналогию с известным сульфитом натрия ( $Na_2SO_3$ ), такое вещество по аналогии будет называться **селенит натрия**.

*Реакция 1.*



Для второй реакции сделаем аналогичные расчёты. Оксид  $M = 16 / 0,2 = 80$  г/моль, что хорошо соответствует оксиду меди(II)  $CuO$

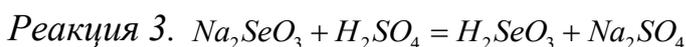
(теоретически и  $TeO_2$  подходит, но тогда медь надо добавлять к F). Газ можно найти по плотности: раз условия нормальные, то 1 моль газа занимает объём 22,4 литра, найдём массу газа объёмом 22,4 л,  $1,964 \cdot 22,4 = 44$  г/моль, следовательно, это опять  $CO_2$  (можно ещё воспользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева, результат будет аналогичный). Соль F тогда содержит теллур, кислород и натрий.  $M(F) = 128/0,5766 = 222$  г/моль, без учёта теллура  $222 - 128 = 94$  г/моль, опять 3 кислорода и 2 натрия. Тогда, **F =  $Na_2TeO_3$ , теллурит натрия.**



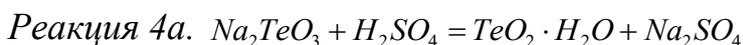
Тривиальное название карбоната натрия — кальцинированная сода, можно зачесть по слову «сода» без неверных уточнений, натрий углекислый.

Е	F
$Na_2SeO_3$	$Na_2TeO_3$
Селенит натрия	Теллурит натрия

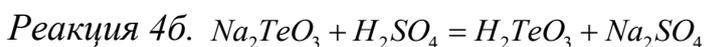
6-7. Селениту соответствует селенистая кислота (по аналогии с серой, где сульфиту — сернистая). Кислота образуется из-за того, что селенистая кислота более слабая, чем серная.



**G =  $H_2SeO_3$ , селенистая кислота**



или



В качестве продукта можно засчитать **H =  $TeO_2 \cdot H_2O$ ,  $TeO_2 \cdot xH_2O$ ,  $TeO_2$ ,  $H_2TeO_3$ .** И далее учитывать в реакциях полученное вещество. В качестве названия можно засчитать: **моногидрат оксида теллура(IV), гидрат оксида теллура(IV), оксид теллура(IV), диоксид теллура, теллуристая кислота.**

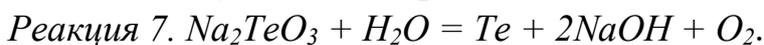
Действием  $SO_2$  (сера +4) мы получаем Se, значит, он восстановился, значит, сера окислилась до +6, в кислой среде — это серная кислота.



В 6-й реакции оксид с щёлочью в теллурит — обычная реакция кислотного оксида (на самом деле диоксид теллура будет проявлять амфотерные свойства) и щелочи с получением соли (как, например, у той же серы).



Электролиз нам даёт теллур и щёлочь (по условию) и какой-то простой газ, это может быть кислород или водород (исходя из элементного состава реагентов), тяжелее воздуха — кислород.

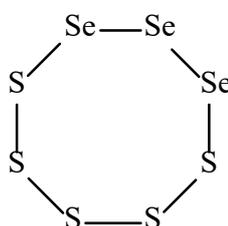


G	H
---	---

$H_2SeO_3$	$TeO_2 \cdot H_2O$
Селенистая кислота	Моногидрат оксида теллура(IV)

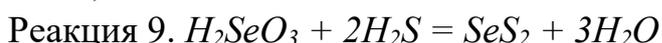
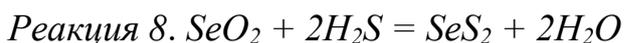
8.  $M(Q)=190,75 \cdot 2=381,5$  г/моль. Это смесь, поэтому дробная молярная масса выглядит нормально. Найдём «среднюю» формулу, нам сказано, что это 8-ми членные циклы, а атомов Z в 2 раза больше, чем X (селена). Значит, селен занимает 1/3 всех атомов, а Z — 2/3. Так как суммарно атомов в «средней» молекуле 8, то получаем  $Se_{2,67}Z_{5,33}$ . Получаем выражение для молярной массы  $2,67 \cdot 79 + 5,33 \cdot M(Z)=381,5$ , откуда  $M(Z)=32$  г/моль, **Z = S, сера**.

9. Можно привести наиболее близкие к составу  $Se_{2,67}S_{5,33}$  вещества, например,  $Se_3S_5$  или  $Se_2S_6$ . Нам сказано, что он представляет собой 8-ми членные циклы, значит, надо сделать цикл из 8 атомов, где часть будет занимать селен, часть — сера. Например  $Se_3S_5$ :



Засчитать можно любой 8-ми членный цикл с любым количеством селенов от 1 до 7, изомерия в расчёт не берётся.

10-11. Считаем, что формула  $Q = SeS_2$ . Рассчитаем I,  $M(I)=16/0,2883=55,5$  г/моль на 1 атом кислорода и содержит Se, если взять 2 атома кислорода, получится **I =  $SeO_2$ , оксид селена(IV), диоксид селена**. Посчитаем молярную массу J,  $M(J)=32/0,9412=34$  г/моль, без учета серы  $34 - 32=2$  г/моль, что соответствует двум водородам. **J =  $H_2S$ , сероводород**.



I	J
$SeO_2$	$H_2S$
Оксид селена(IV)	Сероводород

Критерии:

Реакции 1–7 по 1 баллу (если неверно уравнено, то 0,5 балла). Для реакций 1–2 без расчёта продуктов 0,5 балла, реакции 8–9 по 0,5 балла.	$7 \cdot 1 + 2 \cdot 0,5 = 8$
Элементы X и Y по 1 баллу, небесные тела по 0,25 балла	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 0,25 = 2,5$
Формулы A–D по 1 баллу, названия A–D по 0,25 балла. Без расчёта формулы C и D 0,5 балла.	$4 \cdot 1 + 4 \cdot 0,25 = 5$
Тривиальное название карбоната натрия — 0,5 балла	0,5
Формулы E и F по 1 баллу, названия — по 0,25 балла	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 0,25 = 2,5$
Формулы G и H по 1 баллу, названия — по 0,25 балла	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 0,25 = 2,5$

Элемент Z — 1 балл (без расчёта 0,5 балла)	1
Структурная формула одного из составляющих Q — 0,5 балла	0,5
Формулы I и J по 1 баллу (без расчёта 0,5 балла), названия — по 0,25 балла	$2 \cdot 1 + 2 \cdot 0,25 = 2,5$
Итого	25 баллов

### Задача 3 (25 баллов).

1. Возьмём 1 литр уксусной эссенции и найдём количество молей уксусной кислоты в нём.

$$m(p-pa) = \rho \cdot V = 1,0685 \cdot 1000 = 1068,5 \text{ г.}$$

$$m(CH_3COOH) = m(p-pa) \cdot \omega = 1068,5 \cdot 0,7 = 747,95 \text{ г.}$$

$$n(CH_3COOH) = m/M = 747,95/60 = 12,47 \text{ моль.}$$

Аналогично для NaOH:

$$m(p-pa) = \rho \cdot V = 1,3279 \cdot 1000 = 1327,9 \text{ г.}$$

$$m(NaOH) = m(p-pa) \cdot \omega = 1327,9 \cdot 0,3 = 398,37 \text{ г.}$$

$$n(NaOH) = m/M = 398,37/40 = 9,96 \text{ моль.}$$

2. Общий объём должен быть 2 литра, можно воспользоваться ранее рассчитанной молярной концентрацией: пусть уксусной кислоты было  $x$  литров, тогда количество кислоты  $12,47 \cdot x$  моль, а щелочи тогда  $(2 - x)$  литров и  $9,96 \cdot (2 - x)$  моль. Так как реагируют вещества 1:1, то  $n(CH_3COOH) = n(NaOH)$ , получаем уравнение  $12,47 \cdot x = 9,96 \cdot (2 - x)$ , решая, получаем  $x = 0,8881$  л, или 888,1 мл уксусной эссенции и 1111,9 мл раствора натриевой щелочи.

3. Посчитаем количество кислоты:  $12,47 \cdot 0,8881 = 11,07$  моль (щелочи столько же), значит, может выделиться тепла  $11,07 \cdot 55,8 = 617,71$  кДж энергии (или 617710 Дж). Общая масса раствора при смешении будет  $1,0685 \cdot 888,1 + 1,3279 \cdot 1111,9 = 2425,43$  г (или 2,42543 кг).

Из формулы  $Q = C \cdot m \cdot \Delta T$  выразим

$$\Delta T = Q / (C \cdot m) = 617710 / (4200 \cdot 2,42543) = 60,64 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Таким образом, нагреть раствор в грелке можно было до  $82,64$   $^\circ\text{C}$ .

4. Мощность по определению — это скорость работы (изменения энергии), поэтому

$$N = \Delta Q / \Delta t.$$

$$\Delta Q = C \cdot m \cdot \Delta T = 4200 \cdot 2,42543 \cdot (82,64 - 38) = 454739,02 \text{ Дж.}$$

$$\Delta t = 4 \cdot 60 \cdot 60 = 14400 \text{ с}$$

$$N = 454739 / 14400 = 31,58 \text{ Вт.}$$

Критерии:

Для п. 2–4 действует правило отсутствия двойного наказания — если участник использует неверные данные, полученные на предыдущем этапе, и из-за этого

получает неверный численный ответ при верном ходе решения, он получает за пункт полный балл.

Расчёт молярной концентрации кислоты и щёлочи — по 5 баллов (расчёт массы раствора 1,25 балла, расчёт массы чистого вещества 1,25 балла, расчёт количества вещества 1,25 балла, расчёт молярной концентрации 1,25 балла)	2·5 = 10
Расчёт объёмов кислоты и щелочи — по 4 балла (составление выражений для количества вещества кислоты и щелочи 1 балл, факт равенства количеств веществ 1 балл, решение уравнения 2 балла)	2·4 = 8
Расчёт температуры грелки — 5 баллов (кол-во вещества в грелке 1 балл, общая масса грелки 1 балл, изменение температуры 2 балл, итоговая температура 1 балл)	5
Расчёт мощности теплоотдачи — 2 балла (количество энергии при остывании 1 балл, расчёт мощности — 1 балл)	2
Итого	25 баллов

#### Задача 4 (25 баллов).

К решению задачи можно подходить со стороны расчётов или размышлений. Размышления подсказывают, что так как это физраствор, его состав желательно должен быть близок к составу наших жидкостей. Из чего состоит плазма крови человека? Конечно, это вода, в которой растворены различные органические вещества (белки, глюкоза, липиды, гормоны, витамины, ферменты), но это явно не бинарные вещества. Из неорганических веществ это катионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , анионы  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ .

Мы видим большое преобладание вещества А, логично предположить, что это  $NaCl$  (именно этой соли больше всего в морской воде и в нашей крови). Видимо, общим элементом будет хлор, остальные вещества тоже хлориды. Среди оставшихся основных электролитов, необходимых человеку, можно выделить  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Вторым компонентом физрастворов обычно являются ионы калия. Из кальция и магния можно сделать выбор в пользу кальция исходя из массовой доли карбоната Е. Получается, что А —  $NaCl$ , D —  $AgCl$ , Е —  $CaCO_3$ . Так как Е растворяется с образованием С, то С содержит кальций, С —  $CaCl_2$ , тогда по остаточному принципу В —  $KCl$ .

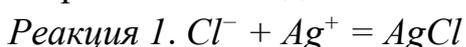
Таблица. Ионный и молярный состав жидкостей тела

Ионный состав	Плазма		ИнЖ		ВнуКЖ	
	мЭКВ/л	ммоль/л	мЭКВ/л	ммоль/л	мЭКВ/л	ммоль/л
Катионы $Na^+$	140	140	142	142	10	10

$K^+$	4	4	4	4	160	160
$Ca^{2+}$	5	2,5	2	5	2	1
$Mg^{2+}$	2	1	2	2	26	13
всего	151	147,5	151	151	198	184
Неорганические анионы:	103	103	114	114	3	3
$Cl^-$	24	24	28	27	11	11
$HCO_3^-$	2	1	2	1	100	50
$HPO_4^{2-}$	1	0,5	1	0,5	20	10
$SO_4^{2-}$	5	5	5	5	—	—
Органические анионы	16	2	—	—	64	8
Белки	151	135,5	150	147,5	198	82
Всего						

[Для тех, кто больше разбирается в медицине или биологии, можно ещё сильней сократить варианты перебора: физраствор вливается как внеклеточная жидкость. Во внеклеточной жидкости у нас преобладают катионы  $Na^+$ , немного  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , анионы в основном  $Cl^-$  и меньше  $HCO_3^-$ . Для внутриклеточной жидкости характерно большое кол-во катионов  $K^+$  и немного  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , анионы представлены в основном  $HPO_4^{2-}$  (и  $H_2PO_4^-$ ), сильно менее  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$ , а  $Cl^-$  совсем немного. Тогда становится понятным, что катионы — это  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , анион  $Cl^-$ .]

Если подходить к решению задачи со стороны расчётов, то можно сначала вычислить общее содержание хлорид-ионов по реакции 1.  $D = AgCl$  — белый творожистый осадок с ионами серебра.

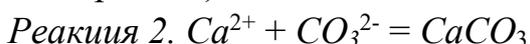


Если писать уравнение в молекулярном виде, то необходимо, чтобы в реагентах было одно из веществ А–С.

$$n(AgCl) = n(Cl^-) = m/M = 1,1265/143,5 = 0,00785 \text{ моль.}$$

$$c(Cl^-) = n/V = 0,00785/0,05 = 0,157 \text{ моль/л.}$$

В реакции 2 выпадение в осадок какого-то карбоната, по массовой доле  $M(E) = 16/0,48 = 33,33 \text{ г/моль}$ , за вычетом кислорода  $33,33 - 16 = 17,33 \text{ г/моль}$  на 1 кислород, взяв 3 кислорода, получим  $52 \text{ г/моль}$  — это кальций и углерод (это же карбонат).  $E = CaCO_3$ .



Так как при реакции с кислотой получается С, то С содержит кальций, значит,  $C = CaCl_2$ .



Если писать реакцию в молекулярном виде, то кислоту нужно брать соляную, чтобы получить именно хлорид.

Рассчитаем кол-во кальция:  $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaCO}_3) = m/M = 0,150/100 = 0,0015$  моль. Значит, концентрация ионов кальция  $c(\text{Ca}^{2+}) = n/V = 0,0015/0,5 = 0,003$  моль/л.

Каждый ион кальция имеет 2 иона хлора, получается, что в 1 л раствора на кальций приходится  $0,003 \cdot 2 = 0,006$  моль ионов хлора. Можно их вычесть из общего количества:  $0,157 - 0,006 = 0,151$  моль.

Раз пламя окрашивается в жёлтый цвет, то один из ионов — натрий.

Общий элемент – хлор (уже есть натрий, кальций и хлор), значит, одно из веществ  $\text{NaCl}$ .

Даже если не догадаться, что  $\text{NaCl}$  должно быть большинство, то можно составить два уравнения и найти решение для 3-го хлорида.

Пусть **A** — это  $\text{NaCl}$ .  $n(\text{NaCl}) = n(\text{Cl}^-) = 8,60/58,5 = 0,147$  моль, значит на вещество **B** остаётся  $0,151 - 0,147 = 0,004$  моль хлорид-ионов. Получается,  $M = m/n = 0,298/0,004 = 74,5$  г/моль на один хлорид-ион, что соответствует  $\text{KCl}$ . Тогда **A** =  $\text{NaCl}$ , **B** =  $\text{KCl}$ .

Если посчитать обратно, пусть **B** — это  $\text{NaCl}$  (1-й вариант, что **A** —  $\text{NaCl}$ , 2-й вариант, что **B** —  $\text{NaCl}$ ),  $n(\text{NaCl}) = n(\text{Cl}^-) = 0,298/58,5 = 0,00509$  моль, тогда на **A** остаётся  $0,151 - 0,00509 = 0,14591$  моль, тогда молярная масса **A** на 1 хлорид-ион составляет  $M = 8,60/0,14591 = 58,94$  г/моль, без учёта хлора 23,44 г/моль. Примерно подобрать можно  $\text{GaCl}_3$ , что не очень сходится с расчётами и тем более с логикой физраствора.

A	B	C	D	E
$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{AgCl}$	$\text{CaCO}_3$

Критерии:

Определение А—Е по 2 балла (по факту верной формулы), за идею, что общий элемент хлор — 3 балла (по факту указания или выбора А–С), выбор 3-х катионов из $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ — 3 балла (по факту рассуждений или выбора А–С)	$5 \cdot 2 + 2 \cdot 3 = 16$
Реакции 1–3 по 3 балла	$3 \cdot 3 = 9$
Итого	25 баллов

## 9-й класс

### Задача 1 (25 баллов).

А) Бура.

$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$  — получение борной кислоты из тикала (буры)

Б)  $n(O) = 70,20/16 = 4,39$  моль

$n(H) = 5,24$  моль

$n(Na) = 5,24/10 = 0,524$  моль

$m(Na) = 23 \cdot 0,524 = 12,052$

$\omega(B) = 100\% - 71,20 - 5,24 - 12,052 = 11,5\%$ .

$n(B) = 11,5/11 = 1,046$ .

$n(Na):n(B):n(O):n(H) = 0,524 : 1,046 : 4,39 : 5,24 = 1 : 2 : 8,38 : 10 = 2:4:17:20$

—  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

В) Масса воды, испарившейся при прокаливании, составила  $112,84 - 62,62 = 50,22$  г.  $n(H_2O) = 2,79$  моль.  $n(Na_2B_4O_7) = 62,62/202 = 0,31$  моль.  $n(H_2O) : n(Na_2B_4O_7) = 1:9$ .

$Na_2B_4O_7 \cdot 9H_2O$ .

Г)  $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$

$n(H_3BO_3) = 4n(Na_2B_4O_7) = 4 \cdot 0,31 = 1,24$  моль.  $m(H_3BO_3) = 1,24 \cdot 62$  г/моль = 76,88 г.

С учётом выхода реакции:  $m(H_3BO_3) = 76,88$  г  $\cdot 0,84 = 64,58$  г.

Д)  $n(HCl) = 2n(Na_2B_4O_7) = 2 \cdot 0,31$  моль = 0,62 моль.  $C(HCl) = 0,62$  моль/0,205 л = 3,02 М.

Критерии:

Указание названия минерала	2
Реакция в пункте А	4
Расчёт формулы в пункте Б	5
Определение формулы кристаллогидрата в пункте В	5
Определение массы в пункте Г	5
Определение концентрации в пункте Д	4
Итого	25 баллов

### Задача 2 (25 баллов).

Можно сделать расчет по массовой доле кислорода в оксиде:  $M_{ост} = 16/0.533 - 16 = 14$  г/моль на 1 атом кислорода.  $Li_2O$  твердый, но его высший хлорид не жидкий,  $NO$  не подходит – это газ,  $SiO_2$  подходит, его высший хлорид  $SiCl_4$  жидкий. X – Si, А –  $SiO_2$ , В –  $SiCl_4$ .

Реакция 1.  $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$

Реакция 2.  $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl_{(г)}$

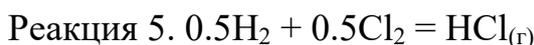
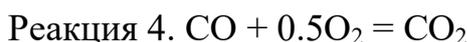
А) Поскольку в реакции расходуется весь уголь на 1 моль оксида в исходной смеси приходится 2 моль С. Массовая доля угля в смеси равна

$$\omega(\text{C}) = (2 \cdot 12) / (2 \cdot 12 + 60) = 28.6\%$$

Массовая доля оксида в исходной смеси составляет

$$100\% - 28,6\% = 71,4\%$$

Б)  $n(\text{оксида}) = 6000 / 60 = 100$  моль. По уравнениям 1 и 2 видно, что из 1 моль  $\text{SiO}_2$  получается 1 моль Si. Следовательно,  $n(\text{Si}) = 100$  моль,  $m(\text{Si}) = 100 \cdot 28 = 2800$  г.



Чтобы найти тепловые эффекты реакций 1 и 2, можно найти теплоты образования продуктов и реагентов на основе реакций 3–7.

Реакция 3. Это по определению теплота образования  $\text{SiO}_2$  — получение 1 моль вещества из простых веществ.  $Q_f(\text{SiO}_2) = 910.9$  кДж/моль.

Реакция 4.  $Q_4 = Q_f(\text{CO}_2) - Q_f(\text{CO}) \Rightarrow Q_f(\text{CO}) = Q_f(\text{CO}_2) - Q_4 = 393.5 - 283 = 110.5$  кДж/моль.

Реакция 5 По определению теплоты образования.  $Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 92.3$  кДж/моль.

Реакция 6. Теплота гидратации.  $Q_5 = Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) - Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) \Rightarrow Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) = Q_5 + Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 71.4 + 92.3 = 163.7$  кДж/моль.

Реакция 7.  $Q_7 = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) + Q_f(\text{SiO}_2) - Q_f(\text{SiCl}_4) - 2 \cdot Q_f(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow Q_f(\text{SiCl}_4) = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) + Q_f(\text{SiO}_2) - 2 \cdot Q_f(\text{H}_2\text{O}) - Q_7 = 4 \cdot 163.7 + 910.9 - 2 \cdot 285.8 - 306.3 = 687.8$  кДж/моль.

Таким образом, теплоты образования:

$\text{SiO}_2$	CO	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	$\text{SiCl}_4$
910.9	110.5	92.3	163.7	687.8

Для реакции 1.  $Q_1 = Q_f(\text{SiCl}_4) + 2 \cdot Q_f(\text{CO}) - Q_f(\text{SiO}_2) = 687.8 + 2 \cdot 110.5 - 910.9 = -2.1$  кДж/моль.

Для реакции 2.  $Q_2 = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) - Q_f(\text{SiCl}_4) = 4 \cdot 92.3 - 687.8 = -318.6$  кДж/моль.

Критерии

Вычисление процентного состава смеси	6
Вычисление массы	6
Написание реакций 1–7	$7 \cdot 1 = 7$
Вычисление теплового эффекта для реакций 1 и 2 (по три балла)	$2 \cdot 3 = 6$
Итого	25 баллов

**Задача 3 (25 баллов).**

Начнём решение с нахождения молярной массы вещества блока по данным рентгеноструктурного анализа. Формулу можем вывести: плотность можно выразить как отношение массы ячейки к её объёму,  $\rho = m_{\text{яч}}/V_{\text{яч}}$ . Домножим на число Авогадро, получим  $\rho = M_{\text{яч}}/(V_{\text{яч}} \cdot N_A)$ , где  $M_{\text{яч}}$  — молярная масса ячейки. Так как ячейка состоит из  $n$  структурных единиц, то  $\rho = (M \cdot n) / (V_{\text{яч}} \cdot N_A)$ .

Выражая  $M$  получаем

$$M = \rho \cdot V_{\text{яч}} \cdot N_A / n = 1,756 \cdot (1,215 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 4 = 474 \text{ г/моль.}$$

Теперь можно найти количество вещества блока, взятого для анализа:

$$n = m/M = 10/474 = 0,02110 \text{ моль.}$$

Описание потери массы при небольшом нагревании указывает на наличие кристаллизационной воды, указание на расплавление при 90 градусов показывает, что воды, видимо, много и вещество нашего блока растворяется в своей же кристаллизационной воде. Если других газов не улетало при нагревании до 120 градусов, то масса воды составляет  $10 - 5,44 = 4,56$  г. Массовая доля воды в кристаллогидрате составляет 45,6 %. Можно найти предполагаемую молярную массу *остатка 1*, если учесть, что улетела только вода,  $5,443/0,0211 = 257,96 \approx 258$  г/моль.  $474 - 258 = 216$  г/моль, что соответствует 12 молекулам воды, видимо вещество блока — додекагидрат.

Для реакции с осаждением *остатка 1* раствором  $A_1$  взяли 1 г из 5,443 г, которые остались, то есть взяли  $1/258 = 0,003876$  моль. Определим состав раствора  $A_1$ .  $n = c \cdot V = 1 \cdot 0,25 = 0,25$  моль, значит, 0,25 моль соли имеет массу 61 г,  $61/0,25 = 244$  г/моль, за минусом двух молекул воды (дигидрат), получаем  $244 - 18 \cdot 2 = 208$  г/моль. Если считать формулу хлорида  $MCl_n$ , то молярная масса металла составляет  $208 - 35,5n$ , что соответствует двухзарядному бария. Следовательно,  $A_1$  — **раствор  $BaCl_2$** . Хлорид бария может дать осадок с теми веществами, с которыми барий даёт осадки (указаны самые популярные анионы): фторид, сульфит, сульфат, карбонат, силикат, фосфат. Количество кислотных остатков, осаждённых хлоридом бария, пропорционально количеству вещества *остатка 1*, который взяли для анализа (0,003876 моль), можем указать, как  $0,003876 \cdot t$  моль, где  $t$  — количество остатков в формульной единице остатка 1. Общую формулу осадка можно выразить как  $Ba_n A_2$ , где  $A$  — кислотный остаток, а  $n$  — его заряд. Тогда количество осадка получается

$$0,003876 \cdot t / 2 = 0,001938 \cdot t \text{ моль.}$$

Можем составить уравнение относительно молярной массы осадка:

$$1,806 / (0,001938 \cdot t) = 137 \cdot n + 2 \cdot A;$$

$$A = 465,94/t - 68,5 \cdot n.$$

Можно перебрать  $t$  и  $n$  в пределах от 1 до 3 (см. таблицу с самыми популярными вариантами).

m \ n	1	2	3
1	397,44	328,94	260,44
2	164,47	95,97	27,47
3	86,81	18,31	-50,19

Из представленных вариантов хорошо подходит  $m = 2, n = 2$  — 96 г/моль (сульфат), действительно, заряд  $2^-$  (осадок  $BaSO_4$ ), значит количество молей сульфатов  $0,003876 \cdot 2 = 0,007752$  моль, то есть в *остатке 1* два сульфата на формульную единицу остатка (0,003876 моль).

Молярная масса остатка 1 была 258 г/моль, за вычетом  $2 \cdot 96$  (два сульфата) получаем

$$258 - 2 \cdot 96 = 66 \text{ г/моль.}$$

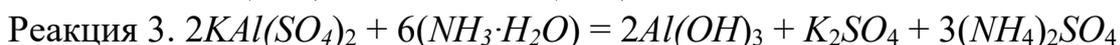
Другие навески в 1,00 г растворили в холодном и горячем растворах аммиака, который даёт щелочную среду, поэтому, скорей всего осадком будет гидроксид или гидратированный оксид, а с горячим раствором может оксид или оксогидроксид. Попробуем рассчитать осадок для холодного раствора аммиака: 0,003876 моль *остатка 1* дали 0,3023 г осадка (предположительно, гидроксида), можем подобно расчёту с сульфатом составить таблицу,  $m$  — количество катионов, давших осадок гидроксида,  $n$  — степень окисления катиона,  $B(OH)_n$ .

$$0,302 / (0,003876 \cdot m) = B + 17 \cdot n; B = 78/m - 17n.$$

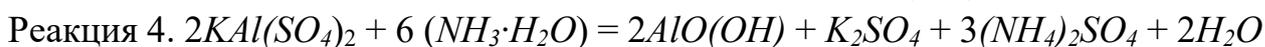
m / n	1	2	3
1	61	44	27
2	22	5	-12
3	9	-8	-25

Подходит 1  $Al$ . Остаётся молярная масса  $66 - 27 = 39$  г/моль. По степени окисления (два сульфата и один алюминий) остаётся ещё компенсировать заряд  $-1$ , поэтому ещё нужно  $+1$ , на 39 подходит калий.

Получается, состав блока  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Такой блок называют **квасцовый** (потому что вещество алюмокалиевые квасцы).



Реакцию 4 можно рассчитать по массе осадка. Выпадает осадок, содержащий алюминий,  $0,2326 / 0,003876 = 60$  г/моль. Подходит  $AlO(OH)$ .



Для реакции 2 надо посчитать *остаток 2*.

Для прокаливания взяли  $5,443 - 3 = 2,443$  г.

Количество вещества  $2,443/258 = 0,009470$  моль. После прокаливания при учёте 1:1 получается

$$1,307 / 0,009470 = 138 \text{ г/моль.}$$

Значит, потеря молярной массы  $258 - 138 = 120 \text{ г/моль}$ . При прокаливании сульфата калия-алюминия выделиться может только  $SO_2$  и  $O_2$ . Нужная потеря массы получается при разложении сульфата алюминия на оксиды и кислород.



Ход решения задачи может быть очень разнообразным, можно сразу знать факт того, что квасцы используют как средство после порезов. Но важным является тот подход, чтобы согласно условию задачи, были подтверждены расчётами (по кристаллической решётке, по потере массы, по массам осадков) формулы. Например, можно сказать, что блок состоит из  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , при нагревании останется  $KAl(SO_4)_2$ , тогда остаток массы  $258/474 = 54,4\%$ , как и получается по условию задачи и т.д.

Критерии:

Состав блока $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (по факту указания)	3
Нахождение молярной массы вещества блока по данным рентгеноструктурного анализа	2
Расчёт по потере массы воды в кристаллогидрате	2
Расчёт по потере массы при прокаливании	2
Расчёт по массе осадка $Al(OH)_3$	2
Расчёт по массе осадка $AlO(OH)$	2
Расчёт по массе осадка $BaSO_4$	2
Расчёт состава раствора $A_1$	2
Название блока от порезов (квасцовый блок и другие названия, указывающие на алюмокалиевые квасцы)	2
Реакции 1–5 по 1 баллу	$5 \cdot 1 = 5$
Итого	25 баллов

#### Задача 4 (25 баллов).

Два простых вещества образуют между собой газ легче воздуха, основными кандидатами могут быть: метан, аммиак, оксид углерода(II), диборан. Продуктом многотоннажного производства можно назвать аммиак и метан (хотя его добывают, а не химически производят), но очевидно, что углерод и водород между собой создают на много больше 20 бинарных соединений. Отсюда, самым логичным предположением является аммиак. А —  $H_2$  (водород имеет меньшие размеры, чем азот), В —  $N_2$ , С —  $NH_3$ .

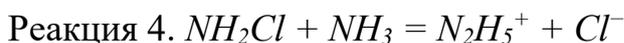


Далее аммиак вводят в реакцию с сильным окислителем, логично предположить, что степень окисления азота увеличится, а гипохлорит дойдёт до стабильного состояния —  $NaCl$ . Если продукты реакции не ясны (хотя

синтез Рашига неплохо известен), можно рассмотреть стадии, чтобы определить конечный продукт. При реакции аммиака и гипохлорит-иона получается гидроксид-ион, логично, что вторым продуктом получается E — хлорамин. Если не догадались, то можно воспользоваться данной массовой долей:  $35.5/0.6893 - 35.5 = 16$  г/моль, что соответствует  $\text{NH}_3$ .



Затем хлорамин реагирует с аммиаком путём нуклеофильной атаки:



С нейтрализацией:



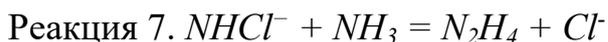
Следовательно, конечным продуктом будет D — гидразин, тогда:



Другой веткой реакции может быть превращение хлорамина в какой-то анион в щелочной среде, логично, что получится вода и анион:



Потом анион нуклеофильно реагирует с аммиаком с получением гидразина:

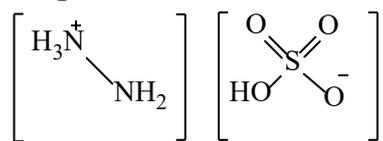


Далее реакция гидразина и хлорамина с получением азота, видимо, хлор восстановится до хлорида, раз азот окисляется.



Реакция гидразина с кислотой 1:1 даёт, видимо, соль с катионом, образуемым гидразином, существует  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ .

По массовой доле кислорода можно определить молярную массу остатка на один атом кислорода:  $16/0.492 - 16 = 16.52$  г/моль. Катион имеет молярную массу 33 или 34 г/моль, а есть ещё центральный атом у кислотного остатка, значит, подбирать можно от 3-х атомов кислорода.  $3 \cdot 16.52 = 49.56$ , за вычетом катиона, на центральный атом (возможно, с водородом) остаётся 15,5 или 16,5 — ничего не подходит. Если 4 кислорода, то  $4 \cdot 16.52 = 66.08$ . Без одного катиона масса 32 или 33, подходит сера, следовательно,  $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$  или  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{HSO}_4$ , что согласуется с реакцией 1:1. F —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . X — сульфат гидразиния или гидросульфат гидразония.



Структурные формулы ионов:

Или сульфат-анион и катион гидразиния.

A	B	C	D	E	F	X
$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$

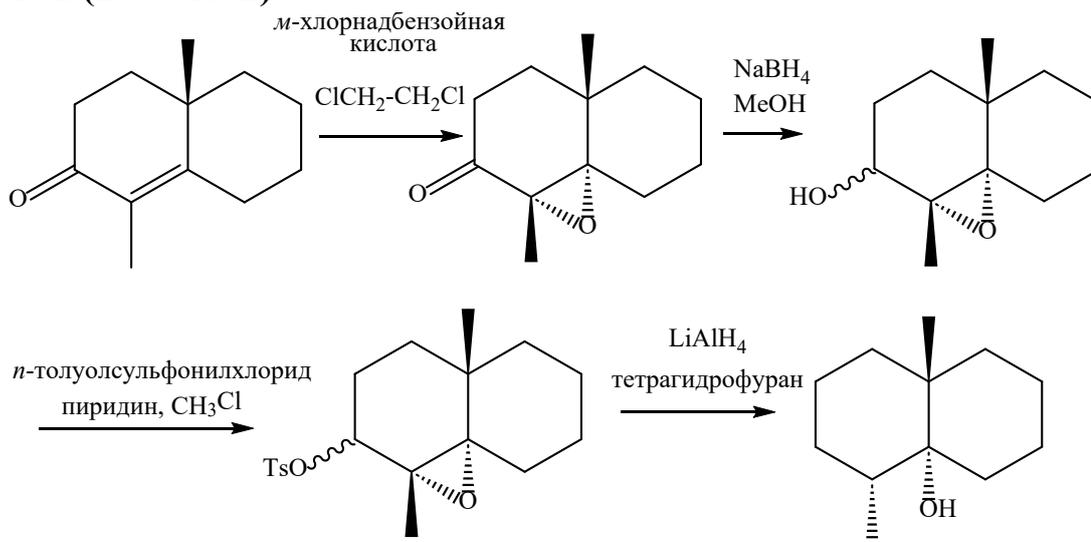
Критерии:

1. Вещества A–F (по 1 баллу), X (3 балла)	$6 \cdot 1 + 3 = 9$
---	---------------------

2. Реакции 1–9	$9 \cdot 1 = 9$
3. Название X	3
4. Структурные формулы ионов	$2 \cdot 2 = 4$
Итого	25 баллов

## 10-й класс

### Задача 1 (20 баллов).



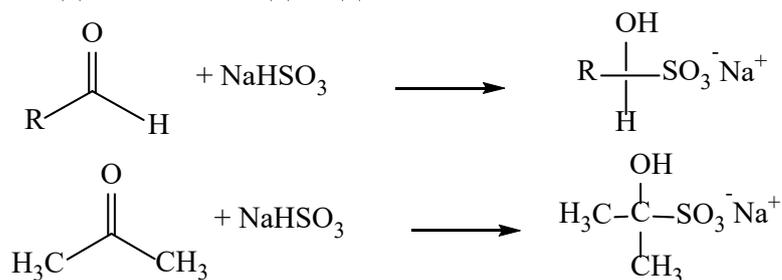
Критерии:

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

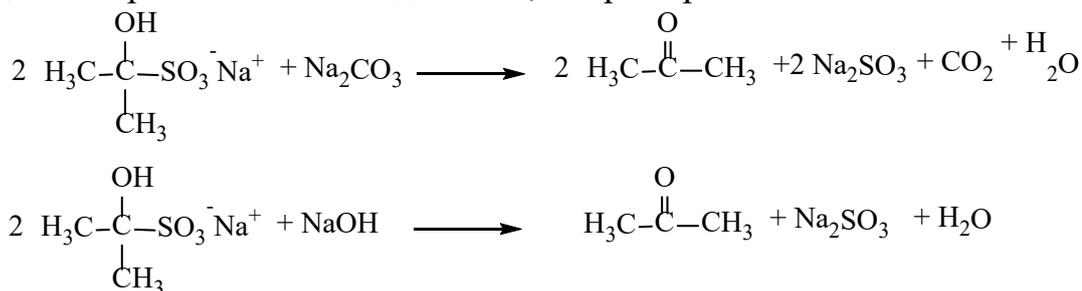
### Задача 2 (20 баллов).

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  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

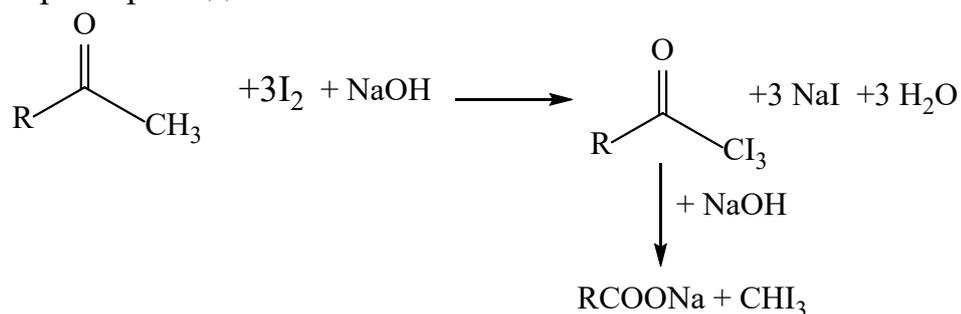
2. Проба с гидросульфитом натрия указывает на присутствие карбонильных соединений: альдегидов или метилкетонов:



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»

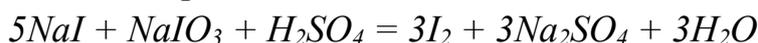
«для сушки»

«посуды»

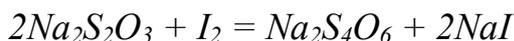
5. Количественный анализ ацетона в смеси с водой основан на иодоформной реакции в избытке иода:



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):

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

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

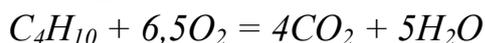
Навеска = 1,00 г => в исходной жидкости 87 % ацетона, 13 % воды.

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.

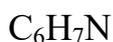
Вещество А:

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

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

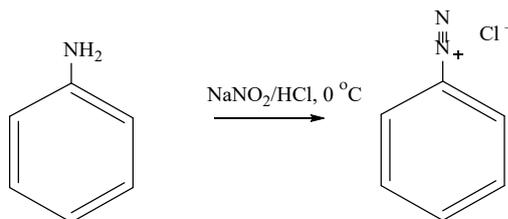
$$m(N) = 4,8 - 3,74 - 0,36 = 0,7 \text{ г}$$

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



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

Реакция 1:



Вещество Б:

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

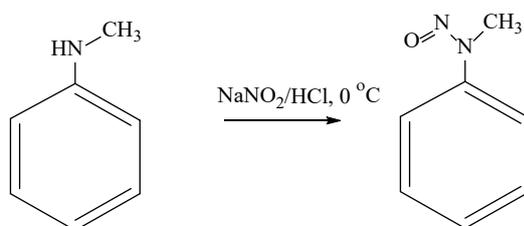
$$n(\text{H}) = 8,47/1 = 8,47$$

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

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



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.

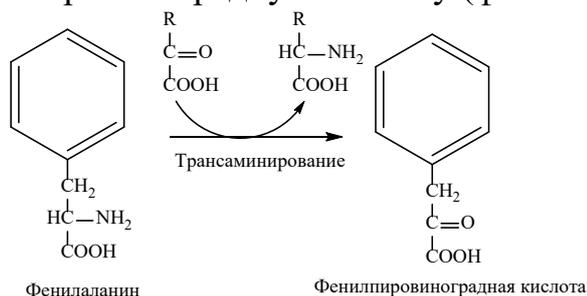
Критерии:

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).

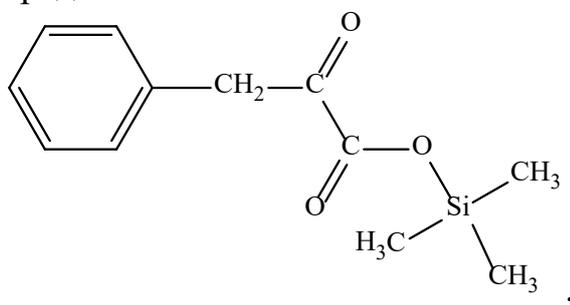
Диагноз — фенилкетонурия или гиперфенилаланинемия.

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.

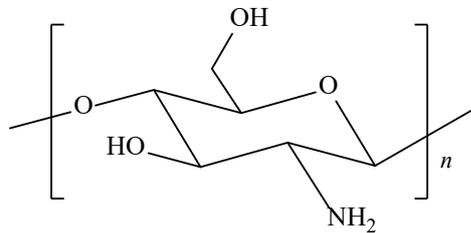
Критерии:

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

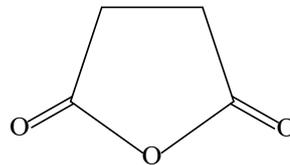
## 11-й класс

### Задача 1 (20 баллов).

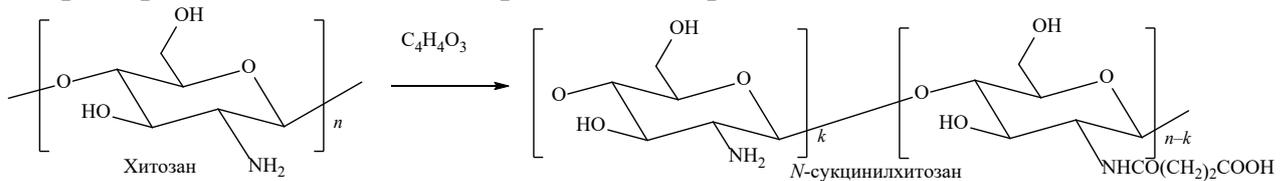
1. В соответствии со структурой Фол-МодХит, исходным субстратом служил хитозан. Формула хитозана изображена ниже:



Первая стадия синтеза Фол-МодХит — это крепление молекулы янтарной кислоты к хитозану. Однако в структуре полимера есть свободная карбоксильная группа, следовательно, необходимо использовать не янтарную кислоту, а янтарный ангидрид:

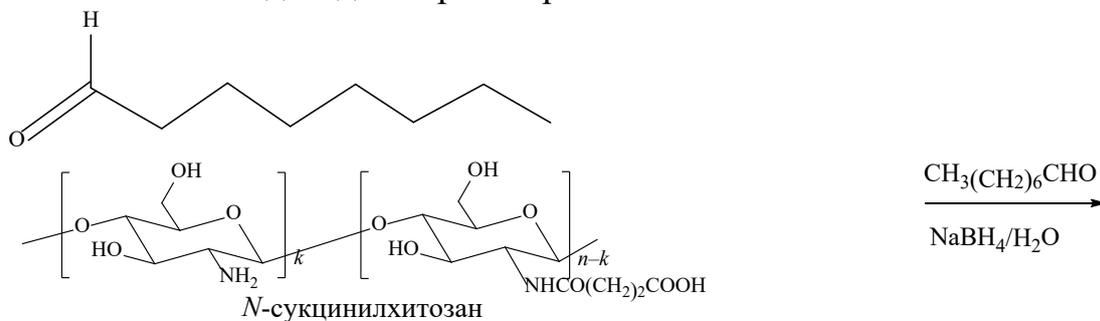


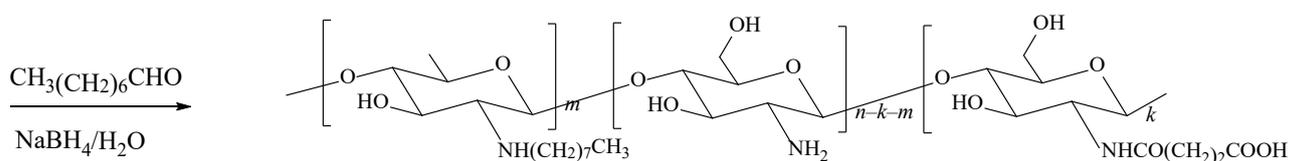
В качестве растворителя подойдёт полярный апротонный растворитель, например ацетон или ацетонитрил. Схема приведена ниже:



Затем к *N*-сукцинилхитозану добавляют фрагмент *n*-октана. Такой фрагмент можно получить по реакции Шиффа с последующим восстановлением, а именно с октальдегидом и раствором NaBH<sub>4</sub>:

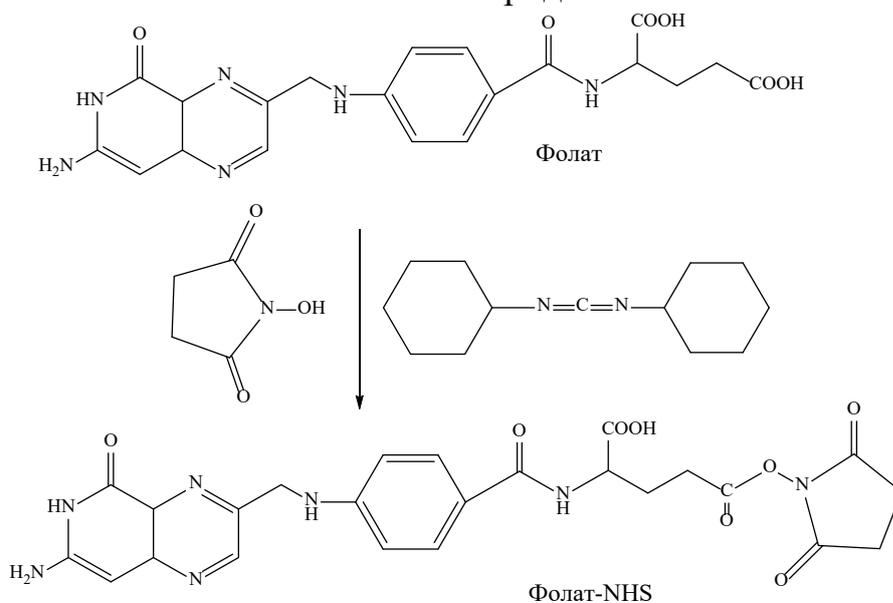
Затем к *N*-сукцинилхитозану добавляют фрагмент *n*-октана. Такой фрагмент можно получить по реакции Шиффа с последующим восстановлением, а именно с октальдегидом и раствором NaBH<sub>4</sub>:



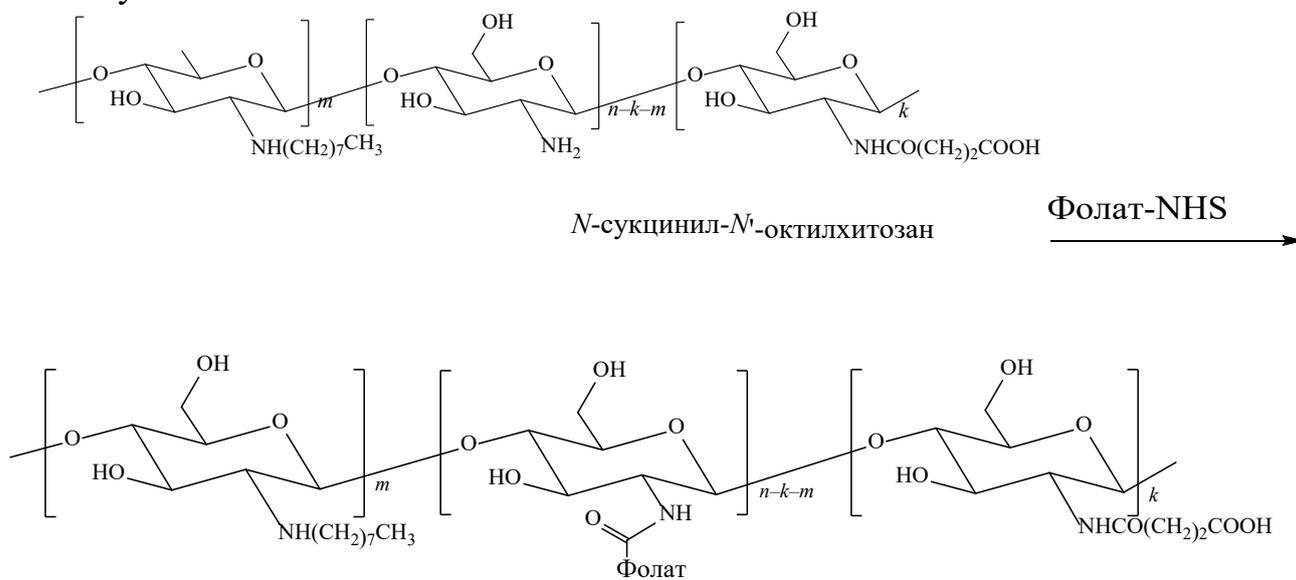


*N*-сукцинил-*N'*-октилхитозан

Последняя стадия — присоединение фрагмента фолиевой кислоты, однако напрямую такая реакция не идёт. Необходимо активировать  $\gamma$ -COOH группу. Для этого можно использовать тионилхлорид или смесь DCC/NHS:



И теперь крепление фрагмента фолиевой кислоты к модифицированному хитозану в обезвоженном DMSO:

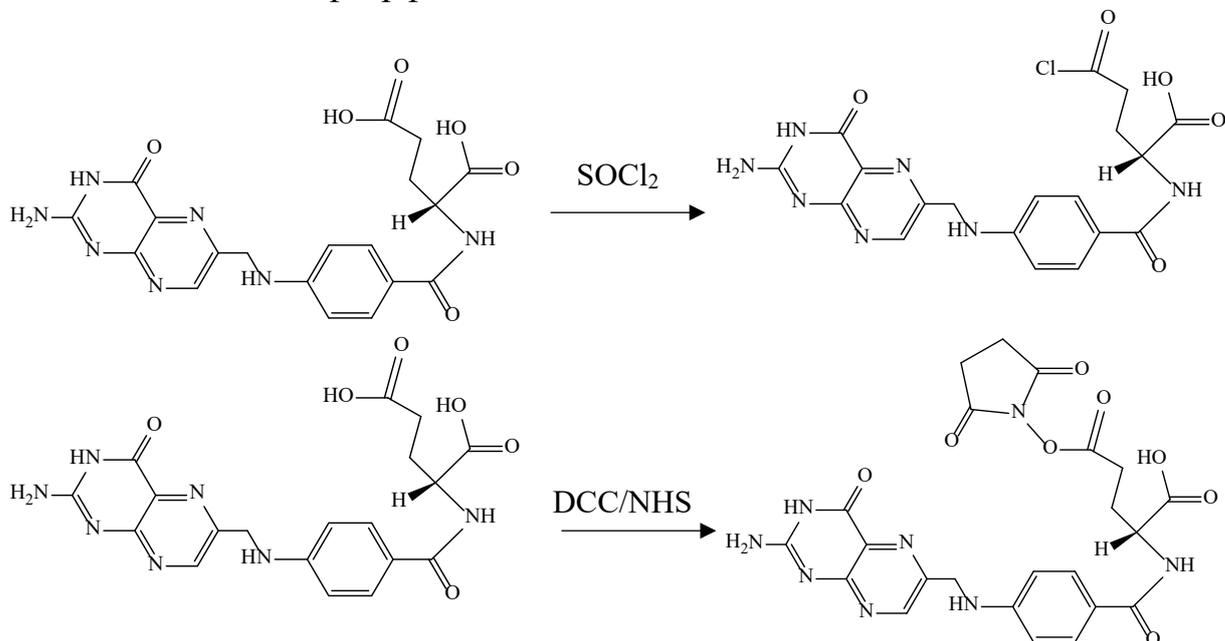


Фолат-*N*-сукцинил-*N'*-октилхитозан

Использование водного раствора щелочи обусловлено тем, что хитозан и его производные плохо растворяются в щелочной среде за счёт нейтрализации положительного заряда на аминогруппе в цепи полимера, а низкая

концентрация щелочи предотвращает полное снятие закреплённых фрагментов (течение гидролиза амидных связей контролируется). Очистка продукта от посторонних веществ можно провести с помощью диализа.

2. Активацию фолиевой кислоты можно провести с помощью  $\text{SOCl}_2$ , DCC/NHS или пентафторфенолом.



3. Мицеллы образуются в том случае, когда исходная молекула состоит из гидрофильной и липофильной частях при определённой концентрации, которая называется концентрация мицеллообразования. Ниже этой концентрации система представляет собой истинный раствор, а выше этой концентрации система представляет собой мицеллярные структуры. Судя по структуре Фол-МодХит, полярной частью служит остаток янтарной кислоты (карбоксильная группа) и фрагмент фолиевой кислоты. Неполярная часть — это фрагменты *n*-октана. Так как лекарственное вещество неполярное (по условию), то к нему будет обращён фрагмент *n*-октана, а к растворителю (вода) будут обращены фрагменты янтарной и фолиевой кислоты.

Диаметры наночастиц на основе хитозана определялись по нескольким параметрам: содержанию гидрофобных групп (октильных), гидратации наночастиц и плотности заряда основной цепи. После гидрофобного замещения была создана сферическая структура ядро-оболочка наночастицы на основе хитозана благодаря гидрофобной ассоциации октильных групп. Такая структура «ядро-оболочка» была дополнительно усилена и уплотнена после гидрофильного замещения фрагментом янтарной кислоты. Таким образом, мицелла МодХит образуется в результате самосборки. Без гидрофобной/гидрофильной замены макромолекулы хитозана образовывали бы длинную цепь из-за положительного заряда, создаваемого аминогруппами, что делало бы раствор очень «липким». Одна молекула янтарного ангидрида

могла бы поглотить один “–NH<sub>2</sub>” и создать “–COO–”, а новорождённый “COO–” мог бы дополнительно нейтрализовать положительный заряд другого “–NH<sub>2</sub>”. Уменьшение положительных зарядов на полимерной основе могло бы уменьшить растягивающее усилие в структуре хитозана и уменьшить диаметр мицелл. Из-за сходного потребления аминогрупп фолиевой кислотой мицеллы Фол-МодХит имели меньший диаметр (136 нм) по сравнению с мицеллами МодХит (199 нм). Таким образом, было высказано предположение, что поверхностный заряд действительно влияет на размер частиц. По условию задачи, мицелла представляет собой сферу, поэтому объём сферы вычисляется по формуле:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Радиус сферы:  $136/2 = 68$  нм

$$V = \frac{4}{3} \pi (6,8 \cdot 10^{-8})^3 = 1,3 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$$

4. Найдём отрицательный логарифм ( $pK_a$ ) от константы диссоциации для каждой постоянной:

Фосфорная кислота:

$$pK_1 = 2.15$$

$$pK_2 = 7.21$$

$$pK_3 = 12.30$$

Уксусная кислота:

$$pK_a = 4.76$$

Для буферной системы с  $pH = 7.4$  ближайшее значение имеет  $pK_2$  фосфорной кислоты. Для II константы диссоциации фосфорной кислоты реализуется следующее ионное равновесие:



Поэтому, подходит буфер  $KH_2PO_4 / K_2HPO_4$

Для  $pH$  буферных растворов кислот действует следующий закон:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Кислотой в данной системе служит  $KH_2PO_4$ , а солью  $K_2HPO_4$ . Так как нужно приготовить  $100 \text{ см}^3$  буфера, то составим систему уравнений, где  $x$  и  $y$  — это объёмы электролитов  $KH_2PO_4$  и  $K_2HPO_4$  соответственно,  $\text{см}^3$ .

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 7,4 = 7,21 - \lg \frac{0,5x}{0,5y} \end{cases}$$

Решением системы уравнений является:

$$x = 39.2 \text{ см}^3$$

$$y = 60.8 \text{ см}^3$$

Критерии:

Написание уравнений реакций из п. 1 (по 2 балла)	4·2 = 8
Написание уравнений реакций из п. 2 (по 2 балла)	2·2 = 4
Объяснение п. 3	3
Указание верного буферного раствора	2
Расчёт соотношения компонентов раствора	3
Итого	20 баллов

### Задача 2 (20 баллов).

1. Энергию активации можно определить расчётным или графическим путём.

Расчётный способ:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2} \end{array} \right\} \ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 343 \cdot \ln \frac{5,49 \cdot 10^{-5}}{1,55 \cdot 10^{-6}}}{343 - 293} = 59,612 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 14,248 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Графический способ:

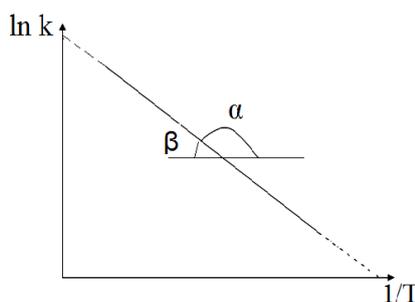
$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta$$



$$E_a = R \operatorname{tg} \beta = 59,612 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 14,248 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

2. Об относительной устойчивости лекарственного вещества в различных формах можно судить по энергии активации реакции превращения вещества. Относительная устойчивость 1% раствора дифенгидрамина гидрохлорида ( $E_a=14,24$  ккал/моль) снижена по сравнению с субстанцией ( $E_a=16,21$  ккал/моль).

Понижение относительной устойчивости 1% раствора дифенгидрамина гидрохлорида по сравнению с устойчивостью твёрдой субстанции можно

объяснить усилением процесса разложения действующего вещества в результате гидролиза.

3. Для повышения относительной устойчивости раствора дифенгидрамина гидрохлорида в раствор добавляют кислоту, т.к. она способствует подавлению процесса гидролиза действующего вещества, образованного слабым основанием и сильной кислотой.

4. Используя закон действующих масс для реакции первого порядка и определение скорости химической реакции, выведем уравнение для расчёта срока хранения 1% раствора димедрола при 20 °С ( $\tau_1$ ):

$$v_2 = k_2 \cdot C_0 = \frac{m}{\tau_2} v_1 = k_1 \cdot C_0 = \frac{m}{\tau_1}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \frac{k_2}{k_1}$$

*(Возможно написание формулы без вывода, исходя из факта, что скорость химической реакции (константа скорости) обратно пропорциональна времени протекания реакции).*

Найдём отношение констант скоростей реакции при двух температурах, используя уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{59612 \cdot (343 - 293)}{8,31 \cdot 343 \cdot 293} = 3,569$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{3,569} = 35,479$$

Тогда срок хранения 1% раствора ( $\tau_1$ ) димедрола при 20°С:

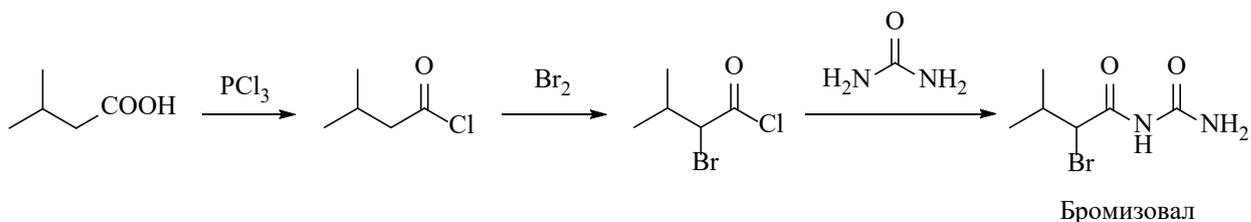
$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \frac{k_2}{k_1} = 35,479 \cdot 60 = 2129 \text{ дней} \approx 6 \text{ лет}$$

Критерии:

Расчёт энергии активации	8
Оценка устойчивости соединения с объяснением причин	2
Объяснение п. 3	2
Расчёт срока годности	8
Итого	20 баллов

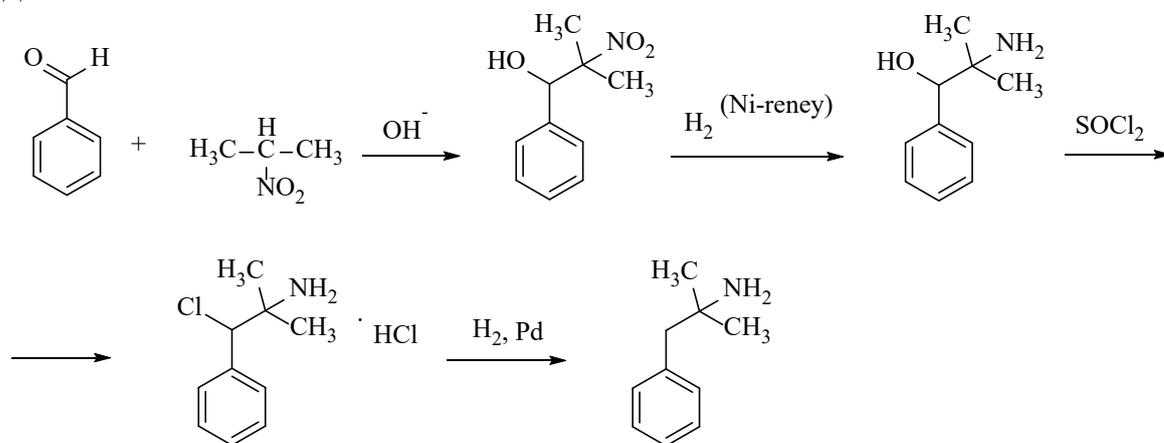
**Задача 3 (20 баллов).**

1) Синтез бромизовала



1. Получение хлорангида изовалериановой кислоты;
2. Бромирование;
3. Получение бромизовала взаимодействием хлорангида  $\alpha$ -бромизовалериановой кислоты с мочевиной.

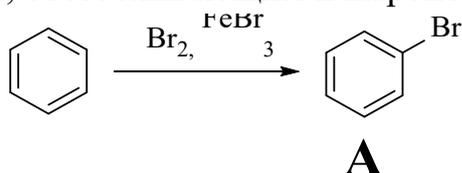
2) Синтез **Фентермина** — белый кристаллический порошок, психостимулятор и симпатомиметик, главным образом применяется для подавления аппетита.

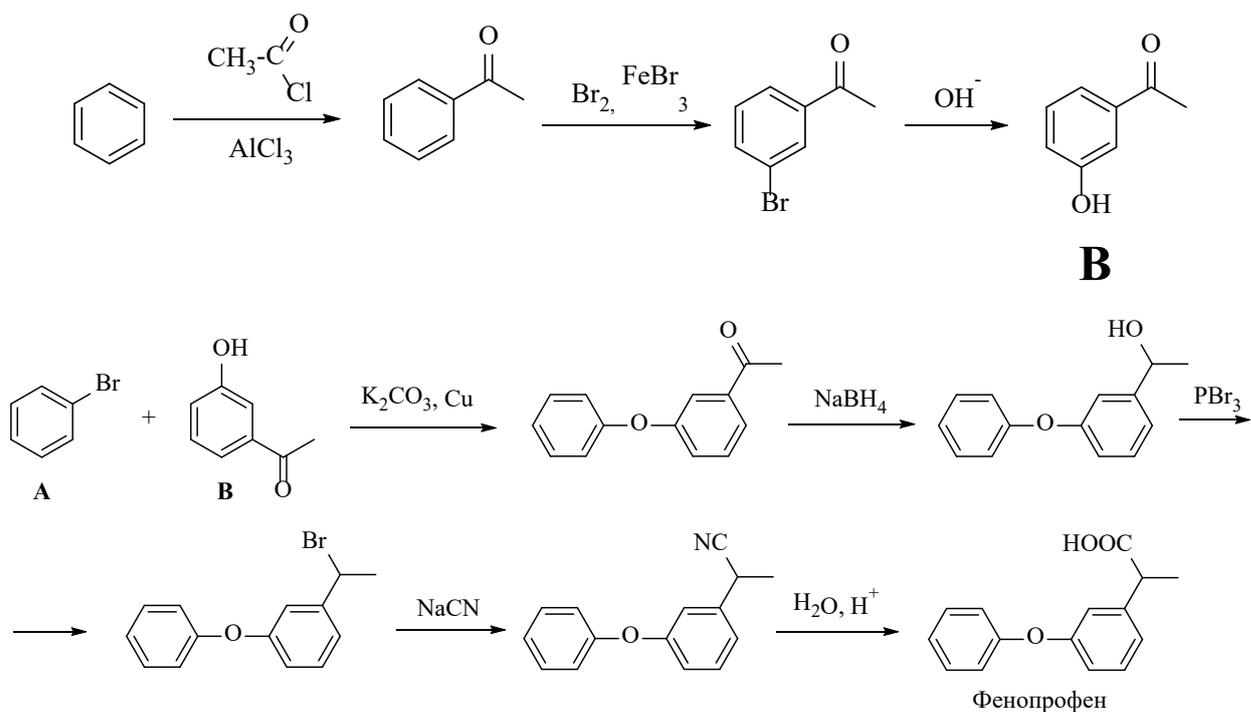


1. Взаимодействие бензальдегида с 2-нитропропаном в присутствии основания — реакция Анри (реакция нитро-альдольной конденсации карбонильных соединений и нитроалканов в присутствии основания. Побочные продукты — нитроалкены).

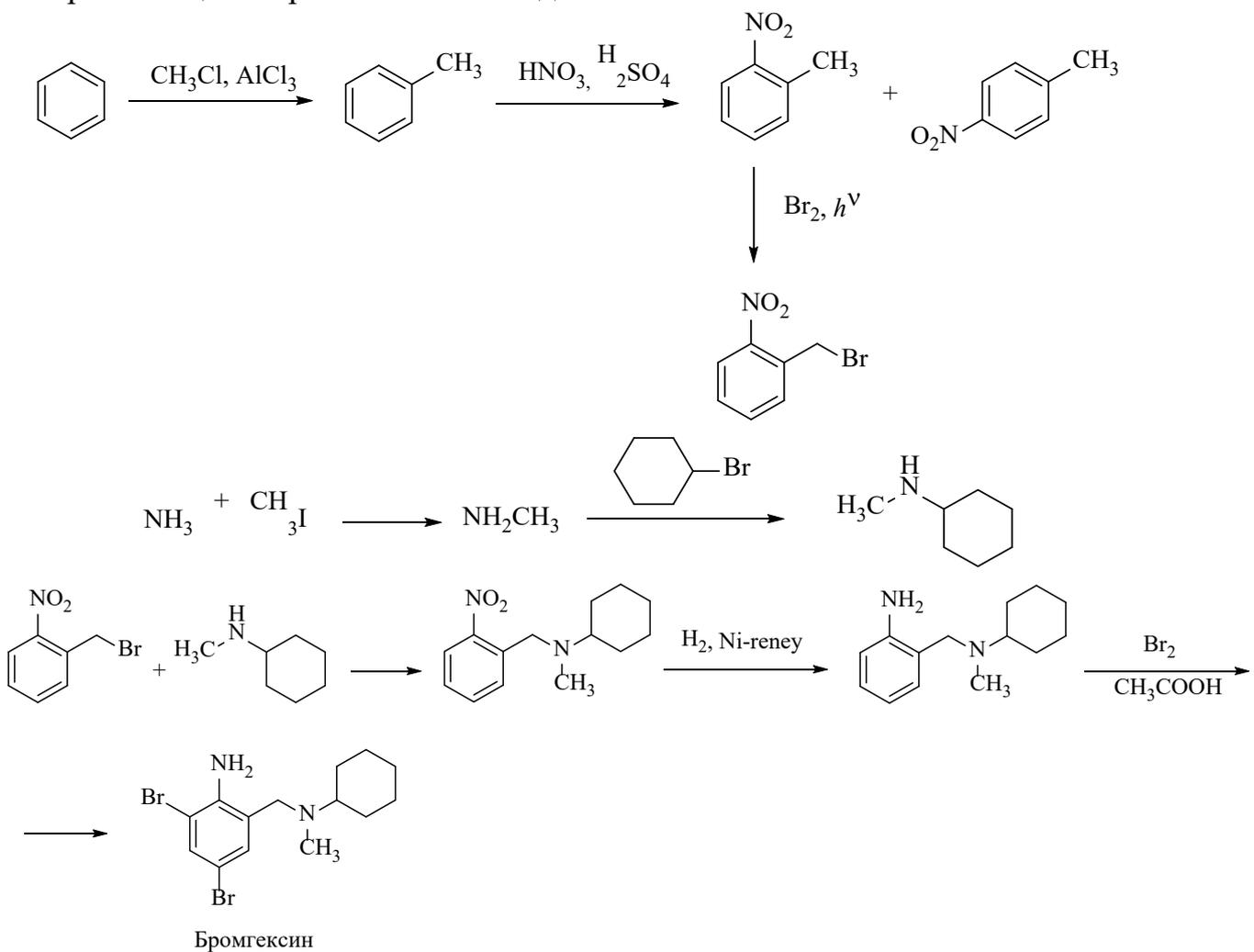
2. Восстановление нитрогруппы до аминогруппы.
3. Замещение гидроксильной группы атомом хлора.
4. Восстановительное дегалогенирование.

3) Синтез **Фенопрофена** - нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных пропионовой кислоты, обладает противовоспалительным, обезболивающим и жаропонижающим действием.





4) Пример синтеза **Бромгексина** — лекарственный препарат, оказывающий непрямо муколитическое (секретолитическое), отхаркивающее и противокашлевое действие.



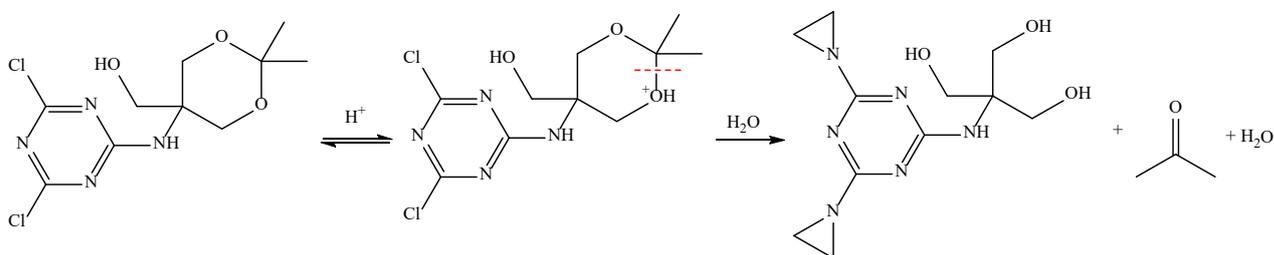
Критерии:

Написание 20 реакций (по 1 баллу)	20·1 = 20
Итого	20 баллов

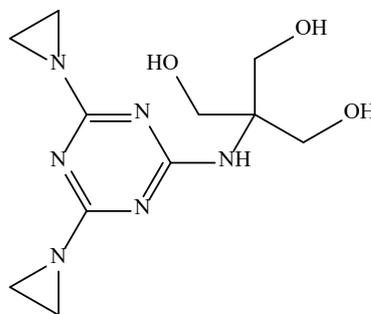
**Задача 4 (20 баллов).**

1. Судя по строению диоксанового цикла очевидно, что в качестве растворителя был выбран кетон с двумя метильными группами (СН<sub>3</sub>) такой кетон может быть один и это ацетон.

2. Гидролизу будет подвергаться связь в цикле, так как исчезли сигналы метильных групп. Очевидно, что раскрылся цикл, до исходного 2-((4,6-ди(азиридин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-ил)амино)-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола.



3. Соединение, до которого гидролизу подвергается [5-[[4,6-бис(азиридин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-ил]-амино]-2,2-диметил-1,3-диоксан-5-ил]-метанол это: 2-((4,6-ди(азиридин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-ил)амино)-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол



Молярная масса 282,30 г/моль (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)

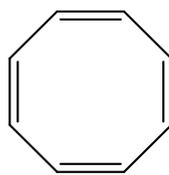
Содержание в процентах каждого элемента: С, 46,80; Н, 6,43; N, 29,77; О, 17,00.

Критерии:

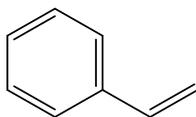
Указание структуры конечного продукта	5
Указание вещества X	5
Указание связи	5
Расчёт массовой доли кислорода	5
Итого	20 баллов

**Задача 5 (20 баллов).**

Соединение **X** — это циклооктатетраен



Соединение **Y** — это стирол

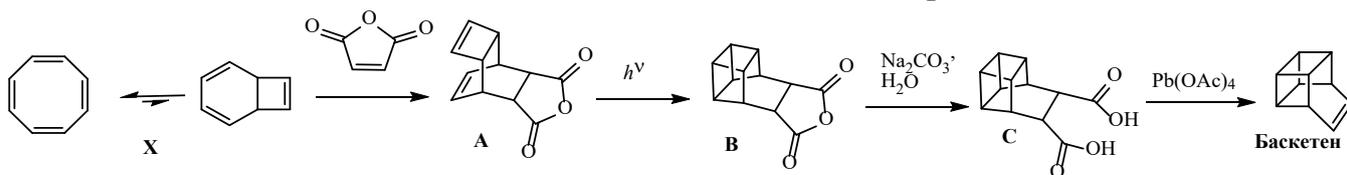


Продукт его полимеризации — полистирол.

Молекула циклооктатетраена неплоская, имеет конформацию ванны:



Такая необычная конформация нужна циклооктатетраену, чтобы нарушить сопряжение. Если бы молекула была плоской, то циклооктатетраен представлял бы из себя антиароматическую систему. Дианион циклооктатетраена содержит 10  $\pi$ -электронов, плоский, ароматический. Существование его именно, как дианиона выгодно за счёт большой энергии делокализации. Схема синтеза баскетена из циклооктатетраена:



Критерии:

Указание соединений X, Y (по 2,5 балла)	2·2,5 = 5
Написание схемы синтеза (3 балла за каждое превращение)	5·3 = 15
Итого	20 баллов

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ерёмин В. В., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В. и др. Химия 10 класс (профильный уровень). М.: Дрофа, 2008.
2. Ерёмина Е. А., Рыжова О. Н. Справочник школьника по химии. М.: Экзамен, 2006.
3. Кузьменко Н. Е., Ерёмин В. В., Попков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в ВУЗы. 9-е изд., перераб. и доп. М.: Экзамен, 2005.
4. Кузьменко Н. Е., Ерёмин В. В. 2500 задач по химии с решениями (для поступающих в вузы). М.: ОНИКС 21 век; Мир и образование, 2002.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: уч. пособие для вузов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000.
6. Школьные олимпиады СПбГУ 2020. Химия: учеб.-метод. пособие / под ред. В. Д. Хрипуна. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2020.
7. Карцова А. А., Лёвкин А. Н. Химия: 10 класс: уч. пособие для учащихся общеобразовательных организаций (углублённый уровень). М.: Вентана-Граф, 2016.