

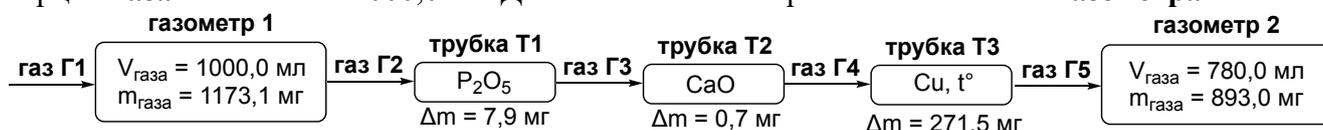
*Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!*

Указания: а) при решении задач используйте точные значения атомных масс, приведенные в периодической системе Д. М. Менделеева, б) в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

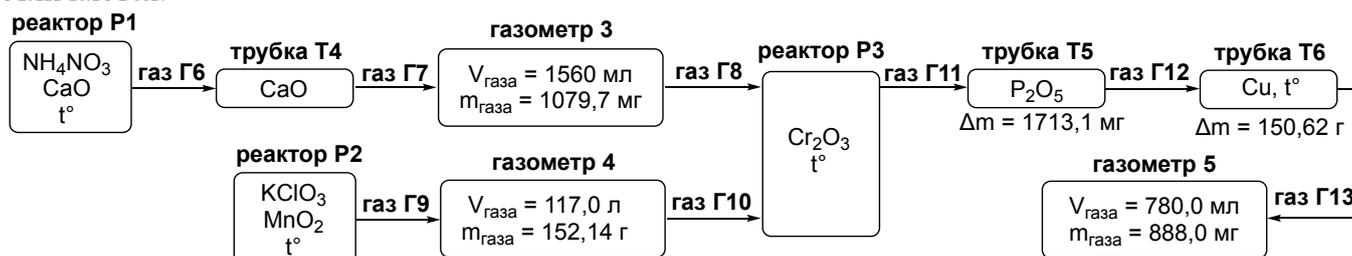
### Задача 1.

Химия считается точной наукой. Аккуратная работа с данными помогает ученым делать открытия. Ниже приведено описание двух экспериментов в лаборатории при температуре 22,0 °С и давлении 748 мм рт. ст. В экспериментах используются газометры, которые упрощенно представляют собой шприцы для отбора газов и измерения их объемов и масс. Во всех случаях газ может быть как индивидуальным веществом, так и смесью; состав газов с разными номерами может совпадать.

**Эксперимент 1.** Повсеместно встречающимся газом Г1 заполнили газометр 1. Затем весь объем этого газа, согласно схеме, пропустили через трубки Т1-3, получили газ Г5 и полностью собрали его в газометр 2. На схеме приведены приросты масс трубок в расчете на прохождение одной порции газа Г1 объемом 1000,0 мл. Дополнительно измерили массы газов в газометрах 1 и 2.



**Эксперимент 2.** В результате описанного на схеме процесса получили газ Г13. Ожидалось, что газы Г5 и Г13 будут одинаковыми, но оказалось, что массы газов в газометрах 2 и 5 немного отличаются.



1-1. Укажите название газа Г1.

1-2. Напишите уравнения реакций, происходящих в трубках 1-6 (Т1-Т6) и реакторах 1-3 (Р1-Р3) (всего 9).

1-3. Определите качественный состав газов Г6-13 (всего 8).

1-4. Предположите, в связи с чем массы газов Г5 и Г13 отличаются.

1-5. Определите качественный состав газов Г1-5 (всего 5).

1-6. Рассчитайте количественный состав газа Г1 в объемных процентах.

Из газа Г5 можно получить вещество V1. Для этого после некоторой обработки газ Г5 продувают через смесь Олаха (смесь 70% фторида водорода и 30% пиридина), образующийся газ Г14, содержащий только вещество V2 и вещество V3, охлаждают до нескольких кельвинов и облучают жестким ультрафиолетом (вещества V2 и V3 при этом реагируют 1 к 1). Образование вещества V1 подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые указывают на возникновение двух новых химических связей.

1-7. Определите качественный состав газа Г14, указав формулы веществ V2 и V3 (всего 2).

1-8. Изобразите структурную формулу вещества V1.

1-9. Что может подразумеваться под некоторой обработкой газа Г5? При возможности запишите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

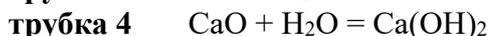
## Решение и критерии.

1-1. Исходя из описания газ 1 – воздух. 1 балл.

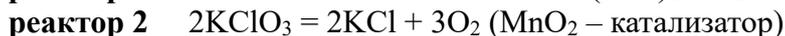
1-2.



Реакция с образованием других фосфорных кислот оценивается полным баллом.



Реакция с образованием других фосфорных кислот оценивается полным баллом.



Каждая реакция по 0,5 балла. Если реакция не уравнена или пропущен реагент/продукт – 0 баллов.

Всего 4,5 балла за пункт 1-2.

1-3.

газ 6  $NH_3, H_2O$

газ 7  $NH_3$

газ 8  $NH_3$

газ 9  $O_2$

газ 10  $O_2$

газ 11  $N_2, H_2O, O_2$

газ 12  $N_2, O_2$

газ 13  $N_2$

Каждый газ по 0,5 балла. Если компонент пропущен или указан лишний газ – 0 баллов.

Всего 4 балла за пункт 1-3.

1-4. Исходя из разницы масс, в газе 5 содержится азот и какая-то примесь тяжелее азота, это аргон. 1 балл.

1-5.

газ 1  $Ar, N_2, O_2, CO_2, H_2O$

газ 2  $Ar, N_2, O_2, CO_2, H_2O$

газ 3  $Ar, N_2, O_2, CO_2$

газ 4  $Ar, N_2, O_2$

газ 5  $Ar, N_2$

Каждый газ по 0,5 балла. Если поглощаемый трубками компонент пропущен – 0 баллов.

Допускается указание других благородных газов, способных пройти все трубки и не изменить массы. Если все составы указаны без благородного газа – 2 балла за пункт 1-5.

Всего 2,5 балла за пункт 1-5.

1-6. Найдем количества и объемы компонентов, поглощенных в трубках 1-3. С учетом указанной точности чисел в задаче и указания, необходимо использовать точные значения атомных масс элементов:

$$n(H_2O) = 7,9 / 18,015 = 0,4385 \text{ ммоль}$$

$$n(CO_2) = 0,7 / 44,009 = 0,0159 \text{ ммоль}$$

$$n(O_2) = 271,5 / 31,998 = 8,4849 \text{ ммоль}$$

$$V_M = RT / p = 8,314 \cdot 295,15 / 99725 = 0,024606 \text{ м}^3/\text{ммоль} = 24,606 \text{ мл/ммоль}$$

$$V(H_2O) = 0,4385 \cdot 24,606 = 10,8 \text{ мл}$$

$$V(CO_2) = 0,0159 \cdot 24,606 = 0,4 \text{ мл}$$

$$V(O_2) = 8,4849 \cdot 24,606 = 208,8 \text{ мл}$$

Найдем содержание аргона:

$$M_{cp}(\text{газ 5}) = 893,0 / (780,0 / 24,606) = 28,171 \text{ г/ммоль}$$

$$\varphi(N_2) \cdot M(N_2) + \varphi(Ar) \cdot M(Ar) = 28,171$$

$$(1 - \varphi(\text{Ar})) \cdot M(\text{N}_2) + \varphi(\text{Ar}) \cdot M(\text{Ar}) = 28,171$$

$$\varphi(\text{Ar в газе 5}) = 0,01316$$

$$V(\text{Ar}) = 0,01316 \cdot 780,0 = 10,3 \text{ мл}$$

$$V(\text{N}_2) = 780,0 - 10,3 = 769,7 \text{ мл}$$

Количественный состав **газа 1**:

$$\varphi(\text{N}_2) = 76,97\%; \varphi(\text{O}_2) = 20,88\%; \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1,08\%; \varphi(\text{Ar}) = 1,03\%; \varphi(\text{CO}_2) = 0,04\%;$$

*Всего 4 балла за пункт 1-5. Допустима точность ответа  $\pm 1\%$  от верного значения:*

$$\varphi(\text{N}_2) = 76,20 - 77,74\%; \varphi(\text{O}_2) = 20,67 - 21,09\%; \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1,069 - 1,091\%; \varphi(\text{Ar}) = 1,0197 - 1,0403\%;$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = 0,0396 - 0,0404\%; \text{каждое подходящее значение по } 0,8 \text{ балла.}$$

**1-7.** Описание опыта (очень низкая температура, жёсткий ультрафиолет) указывает на получение крайне нестабильных веществ, например, соединений благородных газов. Тогда **газ 5** очищают от азота, а оставшийся аргон продувают через смесь Олаха для получения смеси аргона и фтороводода без примеси воды. При облучении вещества реагируют, образуется  $\text{HArF}$ , содержащий две новых связи  $\text{H-Ar}$  и  $\text{Ar-F}$ .

**Газ 14** состоит из **Ar (вещество 2 или 3)** и **HF (вещество 3 или 2)**. Каждое вещество по 0,5 балла. Всего 1 балл за пункт 1-7.

**1-8.**  $\text{H-Ar-F}$  1 балл

**1-9.** Очистить аргон от азота можно физическими (криогенная дистилляция, специальные мембраны) или химическими методами (например, поглощением азота горячей титановой или магниевой губкой). Реакции  $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$ ;  $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ . 1 балл

*Ответ «очистка от азота» без указания метода – 0,5 балла.*

*Полным баллом оцениваются альтернативные решения, не противоречащие условиям задачи.*

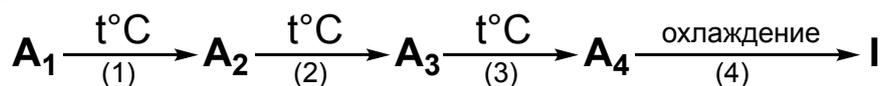
*Итого  $1+4,5+4+1+2,5+4+1+1+1 = 20$  баллов за задачу.*

**Литература:**

1. Rayleigh, L., & Ramsay, W. (1895). Argon, a new constituent of the atmosphere. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A, 186, 187-241.
2. Khriachtchev, L., Pettersson, M., Runeberg, N., Lundell, J., & Räsänen, M. (2000). A stable argon compound. Nature, 406(6798), 874-876.

## Задача 2.

Соединения I-IV образуют циклы одинакового размера. I можно получить из A<sub>1</sub> по следующей схеме:



Известно, что кислая соль A<sub>2</sub> содержит 0,833 % водорода по массе, а также что из 1 г A<sub>1</sub> можно получить A<sub>2</sub> при его обработке 1,51 г бромистого тионила.

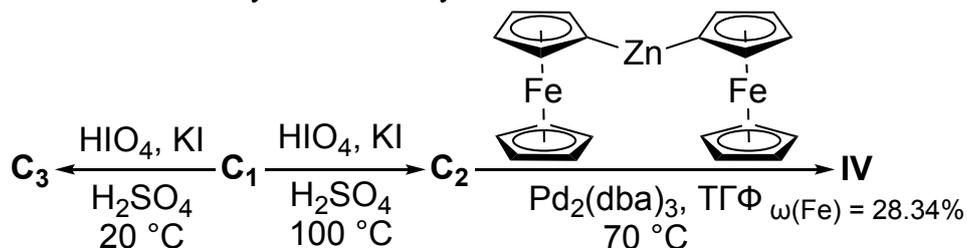
2-1. Расшифруйте схему, определив структурные формулы веществ A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub>, I (всего 5 веществ) и записав уравнения реакций 1-4 (всего 4). Ответы подтвердите расчётами.

Вещество II образуется при взаимодействии B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub> (реакция 5). B<sub>1</sub> получается, если прилить к бинарному соединению B<sub>3</sub> избыток соляной кислоты (реакция 6). В B<sub>3</sub> мольные доли элементов относятся, как 3 : 1, а массовые доли, как 3 : 2 соответственно. Соединение B<sub>2</sub> содержит такой же катион, как в B<sub>3</sub>, а анион B<sub>2</sub> и катион B<sub>1</sub> имеют одинаковую геометрию и один общий элемент.

Если вместо B<sub>2</sub> взять вещество B<sub>4</sub> ионного строения, в твёрдом состоянии катион и анион которого имеют одинаковый элементный состав, то получится III (реакция 7). В газовой фазе молекулы B<sub>4</sub> имеют строение тригональной бипирамиды.

2-2. Определите структурные формулы веществ II, III и B<sub>1</sub>-B<sub>4</sub> (всего 6 веществ), напишите уравнения реакций 5-7 (всего 3).

Вещество IV можно получить по следующей схеме:

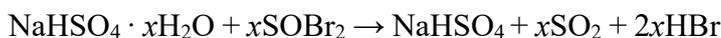


Известно, что C<sub>2</sub> – бинарное соединение, имеющее ось симметрии 6 порядка, C<sub>3</sub> – имеет ось симметрии 2 порядка, а C<sub>1</sub> содержит в 3 раза больше атомов водорода, чем C<sub>3</sub>.

2-3. Определите структурные формулы веществ C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и IV (всего 4 вещества). Ответ подтвердите расчетами и рассуждениями.

## Решение и критерии

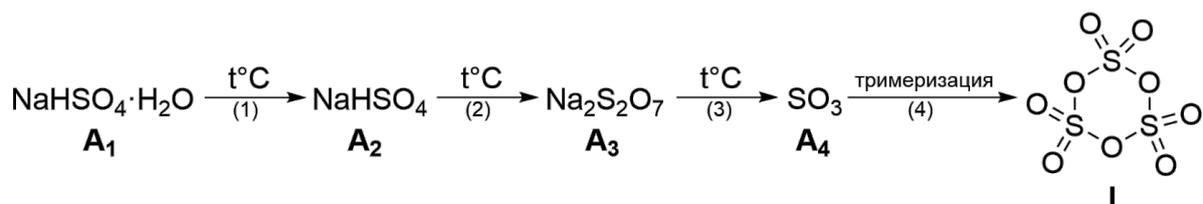
**2-1.** Решение начнём с определения соли  $A_2$ . Рассчитаем её молярную массу, предполагая, что кислая соль является однозамещённой:  $M(A_2) = 1/\omega(H) = 120$  г/моль. Вычтя один атом H получаем 119 г/моль, что равно одному атому Na и  $SO_4$ -группе, тогда  $A_2$  -  $NaHSO_4$ . Вещество  $A_1$  представляет собой гидрат состава  $NaHSO_4 \cdot xH_2O$ , который под действием тионилбромида обезвоживается:



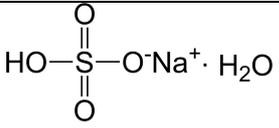
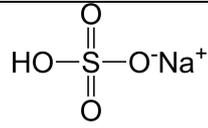
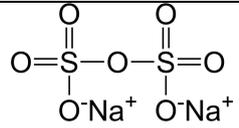
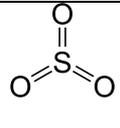
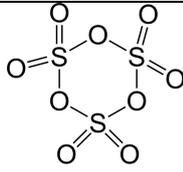
$$n(SOBr_2) = 1.51/208 = 7.26 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(NaHSO_4 \cdot xH_2O) = 1/(120 + 18x) = 7.26 \cdot 10^{-3}/x, \text{ отсюда } x = 1 \text{ и } A_1 - NaHSO_4 \cdot H_2O$$

Расшифрованная цепочка выглядит следующим образом:



Структурные формулы веществ:

				
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	<b>I</b>

Уравнения реакций 1-4:

- $NaHSO_4 \cdot H_2O \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$
- $2NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$
- $Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3$
- $3SO_3 \rightarrow (SO_3)_3$

Вещества **I**,  $A_1$ - $A_4$  по 1,1 балла

Уравнения реакций 1-4 по 0,5 балла

Приведение молекулярных формул вместо структурных – 0,5 балла

(Ответы без обоснования - 0 баллов)

Всего 7,5 баллов за пункт 2-1.

**2-2.** Для соединения  $B_3$  можно записать:  $B_3 - A_3B$ , тогда  $\omega(A) = 3 \cdot M(A)/M(A_3B)$  и  $\omega(B) = M(B)/M(A_3B)$  и отсюда по условию  $\omega(A)/\omega(B) = 3 \cdot M(A)/M(B) = 3/2$ . Видно, что атомная масса  $A$  меньше  $B$  в 2 раза. Под элемент  $B$ , проявляющий в соединении  $B_3$  с.о. -3 может подходить азот, тогда элемент с вдвое меньшей атомной массой - литий и  $B_3 - Li_3N$ . При реакции с избытком  $HCl$  образуются  $LiCl$  и  $NH_4Cl$ , и под  $B_1$  подойдёт именно хлорид аммония, поскольку тогда вещество  $B_2$  будет содержать в своём составе катионы лития, а анион иметь вид  $\text{Э}H_4^-$ . Наиболее логичным вариантом в качестве  $\text{Э}$  здесь будет бор и тогда  $B_1 - NH_4Cl$ ,  $B_2 - Li[BH_4]$

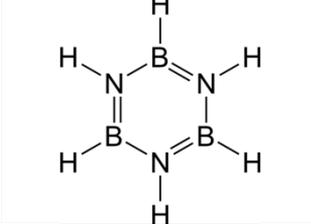
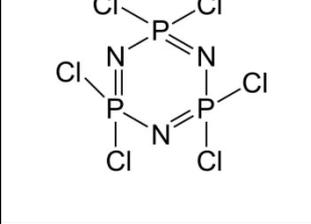
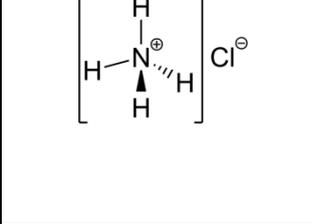
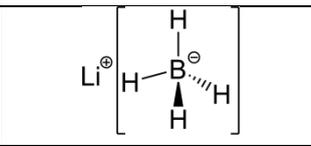
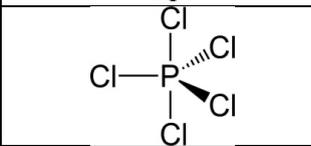
При нагревании тетрабората лития и хлорида аммония образуется вещество состава  $B_3N_3H_6$ , называемое также *боразолом* или *неорганическим бензолом*, поскольку полностью изоэлектронно ему (содержит такое же количество электронов в молекуле). Они обладают одинаковой структурой, ведь молекулы представляют собой плоские шестиугольники, все длины связей в цикле равны за счёт делокализации  $\pi$ -электронов. Итого: **II** -  $B_3N_3H_6$ .

По условию, в газообразном состоянии формулу  $B_4$ , согласно методу Гиллеспи, можно представить в виде  $\text{Э}^+Cl_5^-$  (одинаковый с  $NH_4Cl$  анион), тогда в твёрдом состоянии соединение  $B_4$

запишем, как  $[\text{Э}'\text{Cl}_4][\text{Э}'\text{Cl}_6]^+$ , тогда под элемент, образующий такой пентахлорид, а также устойчивые шестичленные циклы хорошо подходит фосфор, получаем: Э' - P (P<sub>4</sub>), **B<sub>4</sub>** - PCl<sub>5</sub>.

При взаимодействии пентахлорида фосфора с хлоридом аммония получается вещество состава (PNC<sub>l</sub>)<sub>n</sub>, которое может существовать как в циклической (P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>), так и в полимерной формах, которые обладают высокой термостойкостью и каучукоподобными свойствами, отсюда и название **неорганический каучук**. Итого: **III** - P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>.

Структурные формулы веществ:

		
<b>II</b>	<b>III</b>	<b>B<sub>1</sub></b>
	$\text{Li}_3^+\text{N}^{3-}$	
<b>B<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>3</sub></b>	<b>B<sub>4</sub></b>

Уравнения реакций 5-7:

- 5)  $3\text{Li}[\text{BH}_4] + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + 3\text{LiCl} + 9\text{H}_2\uparrow$
- 6)  $\text{Li}_3\text{N} + 4\text{HCl} \rightarrow 3\text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 7)  $3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{PCl}_5 \rightarrow \text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 + 12\text{HCl}$

Вещества **II**, **III**, **B<sub>1</sub>**-**B<sub>4</sub>** по 1,1 балла

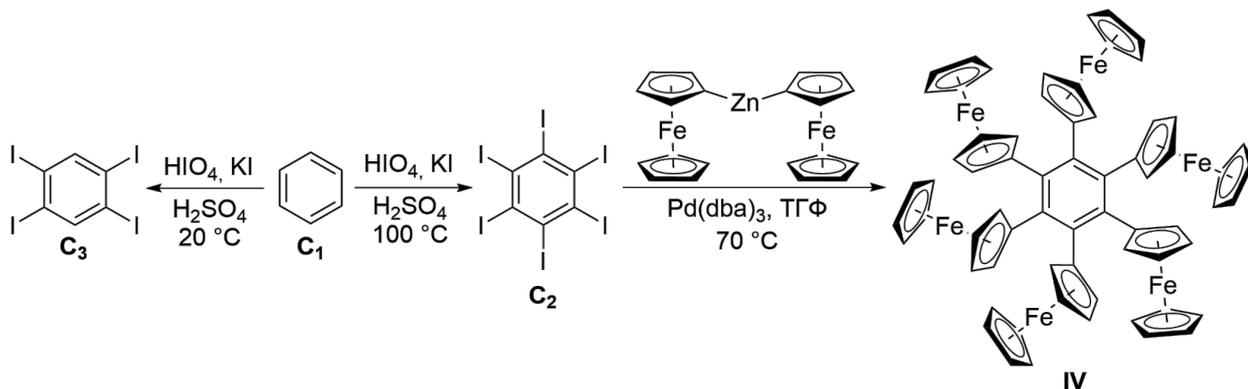
Уравнения реакций 5-7 по 0.5 балла

Приведение молекулярных формул вместо структурных (кроме **B<sub>3</sub>**) – 0,5 балла

(Ответы без обоснования - 0 баллов)

**Всего 8,1 балла за пункт 2-2.**

**2-3.** Начнём с определения **C<sub>1</sub>** и запишем его формулу как  $\text{X}_y\text{H}_z$ . Реакция взаимодействия со смесью  $\text{HIO}_3$  и  $\text{KI}$  приводит к замещению атомов водорода на йод, причём при  $t = 100^\circ\text{C}$  происходит полное замещение всех атомов с образованием бинарного соединения  $\text{X}_y\text{I}_z$ . Наличие элемента симметрии 6 порядка позволяет сделать вывод, что  $z = 6$ . Тогда получается, что атомы элемента **X** должны образовывать шестичленный цикл исходя из условия задачи, а это приводит нас к общей формуле  $\text{X}_6\text{I}_6$ , где наиболее логичным вариантом в качестве **X** будет углерод. Тогда **C<sub>1</sub>** -  $\text{C}_6\text{H}_6$ , **C<sub>2</sub>** -  $\text{C}_6\text{I}_6$ . Проведение реакции при комнатной температуре способствует неполному замещению атомов водорода, а исходя из соотношения атомов водорода в **C<sub>1</sub>** и **C<sub>3</sub>** получаем, что брутто-формула **C<sub>3</sub>** -  $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_4$ . Чтобы понять взаимное расположение атомов **H** и **I**, нужно учесть наличие оси 2 порядка (то есть такой оси, при повороте вокруг которой на  $360/2 = 180^\circ$  молекула совмещается сама с собой). Тогда **C<sub>3</sub>** - 1,2,4,5-тетраиодбензол. Дальнейшая обработка диферроценилцинком приводит к замещению 6 атомов йода на 6 ферроценильных групп (реакция *Негшиши*) с образованием гексаферроценилбензола, в чём легко убедиться, используя массовую долю железа. Схема с указанием всех структурных формул представлена ниже.



Вещество C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, IV – по 1,1 балла

Приведение молекулярных формул вместо структурных – 0,5 балла

(Ответы без обоснования - 0 баллов)

Всего 4,4 балла за пункт 3-1.

Итого 7,5+8,1+4,4 = 20 баллов за задачу.

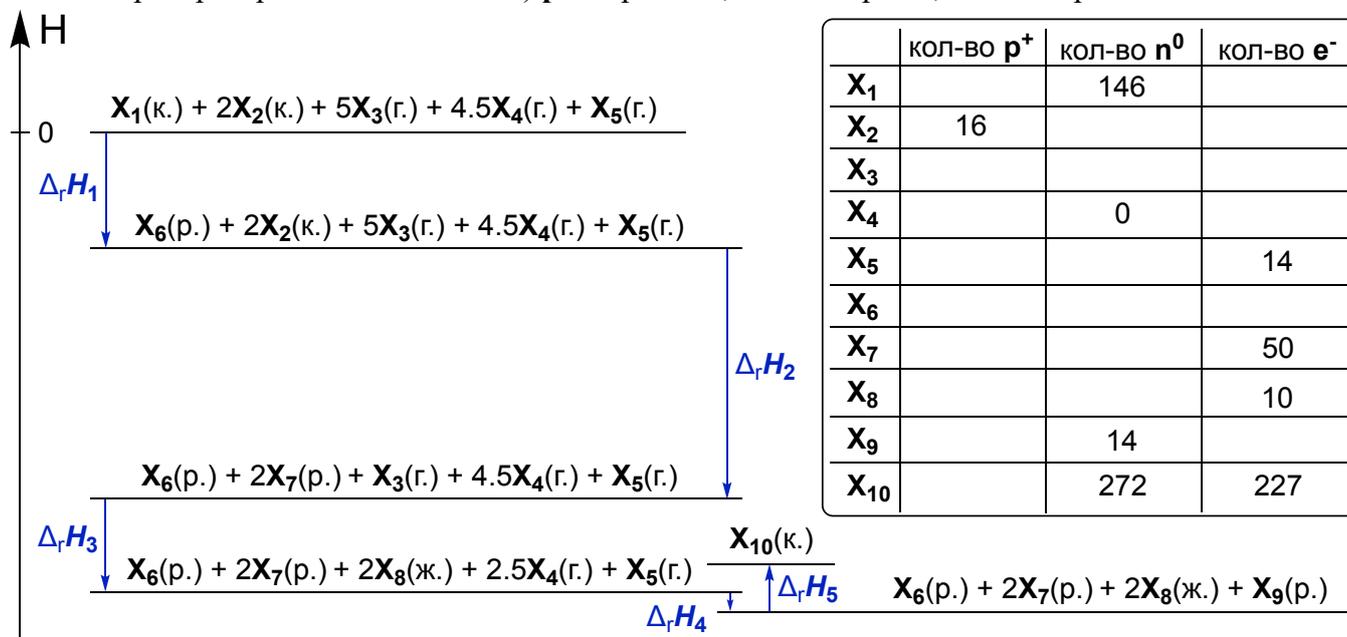
#### Литература:

Yong Yu, Andrew D. Bond, Philip W. Leonard, Ulrich J. Lorenz, Tatiana V. Timofeeva, K. Peter C. Vollhardt, Glenn D. Whitener, Andrey A. Yakovenko, *Chem. Commun.*, **2006**, 2572-2574.

### Задача 3.

Изменение энтальпии системы при протекании в ней химической реакции можно представить в виде энтальпийной диаграммы, где по вертикальной оси откладываются значения энтальпии системы до и после реакции. Длина соединяющей их стрелки показывает изменение энтальпии системы, т.е.  $\Delta_r H$ .

На схеме приведена зашифрованная энтальпийная диаграмма некоторых превращений. В начальном состоянии в системе содержится 1 моль  $X_1$ , 2 моль  $X_2$ , 5 моль  $X_3$ , 4,5 моль  $X_4$  и 1 моль  $X_5$ . Для некоторых веществ в таблице дополнительно приведены данные о составе (для наиболее распространённых изотопов)  $p^+$  – протоны,  $n^0$  – нейтроны,  $e^-$  – электроны.



Водные растворы  $X_6$  нестабильны при хранении. Первый путь разложения происходит с образованием легкого газа,  $X_{11}$  (содержит 88  $e^-$ ) и  $X_{12}$  (содержит 10  $e^-$ ) (**реакция 6**), второй – с образованием другого легкого газа,  $X_{13}$  (содержит 90  $p^+$ ) и некоторых элементарных частиц (**реакция 7**).

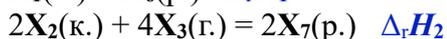
3-1. Используя обозначения  $X_1 - X_{10}$ , запишите уравнения реакций, соответствующих  $\Delta_r H_1 - \Delta_r H_5$  (всего 5).

3-2. Определите  $X_1 - X_{13}$ , запишите их формулы (всего 13).

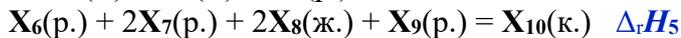
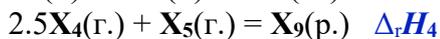
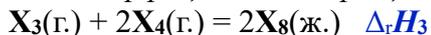
3-3. Запишите реакции разложения 6 и 7 (всего 2).

### Решение и критерии.

#### 3-1.



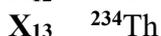
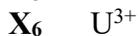
если коэффициенты сокращены – 0,5 балла;



Каждое уравнение реакции по 1 баллу. Если не указаны состояния всех веществ – 0,5 балла. Если коэффициенты расставлены неверно или пропущен/указан лишний реагент/продукт – 0 баллов.

Всего 5 баллов за пункт 3-1

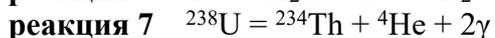
#### 3-2.



Каждое вещество по 1 баллу. Для  $X_{13}$  допустима любая разумная степень окисления.

Всего 13 баллов за пункт 2-2

#### 3-3.



Каждое уравнение реакции по 1 баллу. Для реакции 7 допустимы любые разумные степени окисления и элементарные частицы в продуктах.

Всего 2 балла за пункт 2-3

Итого  $5+13+2 = 20$  баллов за задачу.

#### Задача 4



Из корнеплодов растения семейства Амарантовые (*Amaranthaceae*) выделяют дисахарид **A**. При взаимодействии **A** с разбавленным водным раствором бинарного соединения **X**, образуются соединения **B** и **C**, являющиеся структурными изомерами друг друга (*реакция 1*). Вещества **A**, **B** и **C** широко применяются в пищевой промышленности. При нагревании вещества **B** с концентрированным водным раствором **X** образуется состоящее из трех элементов вещество **D** (в виде рацемической смеси), простое вещество **Y** и вода (*реакция 2*). При дальнейшем нагревании, вещество **D** реагирует с избытком **X**, давая в качестве продуктов ахиральное бинарное соединение **E** и простое вещество **Y** (*реакция 3*). Интересно, что если в качестве исходного вещества для взаимодействия с **X** взять соединение **C**, то мы получим тот же продукт **D**, только несколько медленнее, чем в случае **B**. Отличить изомерные вещества **B** и **C** можно с помощью раствора вещества **Y** в NaOH. В случае вещества **C** наблюдается мгновенное обесцвечивание реакционной смеси (*реакция 4*). Для вещества **B** обесцвечивание также наблюдается, но занимает оно гораздо больше времени и на первый взгляд кажется, что реакция вовсе не протекает. Чтобы протекание *реакции 4* было более наглядным, в реакционную смесь добавляют соединение **F**. Любопытно отметить, что длительное кипячение **F** в присутствии разбавленного **X** приводит к образованию водного раствора **C** (*реакция 5*).

4-1. Как называется растение, о котором идет речь в условии задачи?

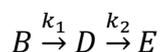
4-2. Определите вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **X** и **Y**. Приведите их структурные формулы (отражающие стереохимические особенности) и названия (всего 8).

4-3. Приведите уравнения реакций 1–5 (всего 5).

4-4. Почему для вещества **B** все-таки происходит обесцвечивание в реакции с **Y**? Приведите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

4-5. Как еще можно отличить вещества **B** и **C**? Приведите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

Поскольку вещество **D** в условиях *реакции 2* со временем превращается в **E**, для обеспечения максимального выхода соединения **D** важно вовремя завершить реакцию путем охлаждения и разбавления реакционной смеси.



Зависимость концентрации вещества **D** от времени в данном случае описывается уравнением:

$[D] = [B]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ , где  $[B]_0$  – начальная концентрация вещества **B**,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости соответствующих реакций,  $t$  – время.

4-6. Выведите выражение для расчета  $t_{max}$ , при котором наблюдается максимальная концентрация **D**.

При температуре 120 °C  $k_1 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 5,00 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Исходная концентрация вещества **B** составляет 0,500 моль/л.

4-7. Рассчитайте  $t_{max}$  и  $[D]_{max}$  в данных условиях.

4-8. Чему равна концентрация **B** в этот момент?

## Решение и критерии.

**4-1.** Речь идет о сахарной свекле (засчитывать также свекла обыкновенная) – *1 балл*

(«свекла» без видového уточнения – *0,5 балла*)

**4-2.** Структурные формулы и названия соединений:

<b>A – сахароза</b>	<b>B – фруктоза</b>	<b>C – глюкоза</b>
<b>D – (±)-2-иодгексан</b>	<b>E – гексан</b>	<b>F – крахмал</b>
<b>H-I</b>	<b>I-I</b>	
<b>X – иодоводород</b>	<b>Y – йод</b>	

Каждая верная структурная формула – *по 0,5 баллу (всего 4 балла)*

Каждое верное название – *по 0,5 балла (всего 4 балла)*

За верные молекулярные формулы вместо структурных, либо за структурные, не отражающие стереохимию – *по 0,25 балла*

Для углеводов допускается использование любых проекционных формул (кресловидных, Хеурса, Фишера), а также любых правильных названий (как систематических, так и тривиальных). Для крахмала полным баллом засчитываются структурные формулы как с учетом, так и без учета разветвления. Вариант «амилоза» вместо «крахмал» также засчитывается полным баллом.

**Всего 8 баллов за пункт 4-2**

**4-3.** Уравнения реакций:

Реакция 1:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$  (гидролиз сахарозы)

Реакция 2:  $C_6H_{12}O_6 + 13HI = C_6H_{13}I + 6I_2 + 6H_2O$  (восстановление фруктозы)

Реакция 3:  $C_6H_{13}I + HI = C_6H_{14} + I_2$  (восстановление 2-иодгексана)

Реакция 4:  $C_6H_{12}O_6 + I_2 + 2NaOH = C_6H_{10}O_6 + 2NaI + 2H_2O$  (окисление до лактона) либо

$C_6H_{12}O_6 + I_2 + 3NaOH = C_6H_{11}O_7Na + 2NaI + 2H_2O$  (окисление до глюконата натрия)

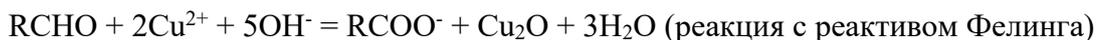
Реакция 5:  $HO-(C_6H_{10}O_5)_n-H + (n-1)H_2O = nC_6H_{12}O_6$  (гидролиз крахмала)

Каждое верное уравнение – *0,5 балла (всего 2,5 балла за пункт 4-3)*

Допускается использование как структурных, так и молекулярных формул.

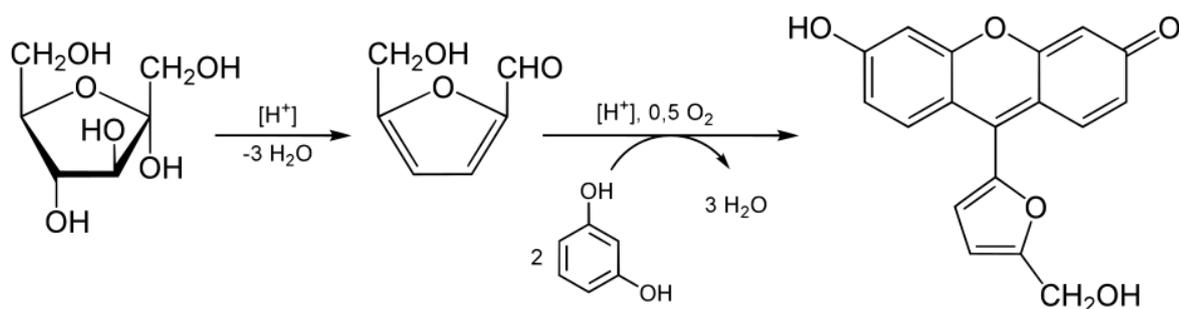
**4-4.** В щелочной среде возможна изомеризация фруктозы в глюкозу и маннозу через эндиолятную форму.

Для того, чтобы отличить глюкозу от фруктозы можно использовать любой из методов определения восстанавливающих сахаров: реактив Толленса, реактив Бенедикта, реактив Фелинга:



Во всех данных реакциях используется щелочная среда, в которой возможна перегруппировка кетоз в альдозы, поэтому для фруктозы протекание реакции также будет наблюдаться, хоть и медленнее.

Можно использовать реакцию Селиванова на кетозы:



**4-5.** Глюкоза в данном случае будет реагировать медленнее и давать бледно розовую окраску.

Верная причина обесцвечивания иода в реакции с фруктозой – **0,5 балла**

Любая верная качественная реакция для отличия альдоз от кетоз с уравнением реакции – **0,5 балла**  
(без уравнения – **0,25 балла**)

Вывод о том, что фруктоза также будет вступать в реакцию за счет изомеризации – **0,5 балла**

**Всего 1,5 балла за пункты 4-4 и 4-5**

**4-6.** Для нахождения максимума функции, приведенной в условии задачи, найдем ее производную и приравняем ее нулю:

$$[D] = [B]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = [B]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

Поскольку выражение перед скобками всегда положительно, нулю должно быть равно выражение в скобках:

$$-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} = 0$$

$$k_2 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = (k_2 - k_1)t$$

$$t_{max} = \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1}$$

*Верный вывод – 1 балл*

*Ответ без вывода – 0 баллов*

**4-7.** Начнем с расчета  $t_{max}$ :

$$t_{max} = \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \left( \frac{5 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-3}} \right)}{5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}} = 924,2 \text{ мин} = 15,4 \text{ ч}$$

Получив значение  $t_{max}$ , рассчитаем  $[D]_{max}$  в ЭТОТ МОМЕНТ:

$$\begin{aligned} [D]_{max} &= [B]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{max}} - e^{-k_2 t_{max}}) \\ &= 0,5 \times \frac{2 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}} (e^{-2 \times 10^{-3} \cdot 924,2} - e^{-5 \times 10^{-4} \cdot 924,2}) = 0,315 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \end{aligned}$$

Превращение вещества **B** описывается обычной кинетикой первого порядка (судя по размерности константы скорости), поэтому в момент времени  $t_{max}$ :

$$[B] = [B]_0 \cdot e^{-k_1 t_{max}} = 0,5 \cdot e^{-2 \times 10^{-3} \cdot 924,2} = 0,079 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

*Расчет  $t_{max}$  – 2 балла*

*Расчет  $[D]_{max}$  – 2 балла*

*Расчет  $[B]$  – 2 балла*

*Ответ без расчета – 0 баллов*

**Всего 6 баллов за пункты 4-7 и 4-8**

**Итого 1+8+2,5+1+0,5+1+4+2= 20 баллов за задачу**

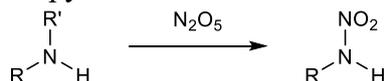
**Литература:**

Dietary Sugars: Chemistry, Analysis, Function and Effects / ed. V.R. Preedy. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012. – 904 p

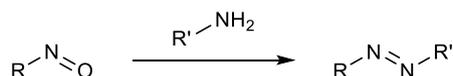
### Задача 5.

Органическая химия традиционно считается химией углерода: в школьном курсе химии именно атомы углерода образуют «скелет» молекулы, тогда как остальные элементы лишь дополняют его в виде функциональных групп. Но так бывает не всегда. В данной задаче вам предстоит познакомиться с необычными соединениями, в которых привычная иерархия нарушается: атомов азота в них значительно больше, чем углерода. Уникальное строение этих веществ обуславливает их применение – от энергоёмких материалов до противоопухолевых и кардиологических препаратов.

Методы создания связей N-N значительно отличаются от методов создания C-C. Одним из методов создания связи N-N является реакция нитроаминирования. Для её осуществления вторичный амин вводят в реакцию с пентаоксидом азота; при этом важно, чтобы один из заместителей был легко окисляемой группой.

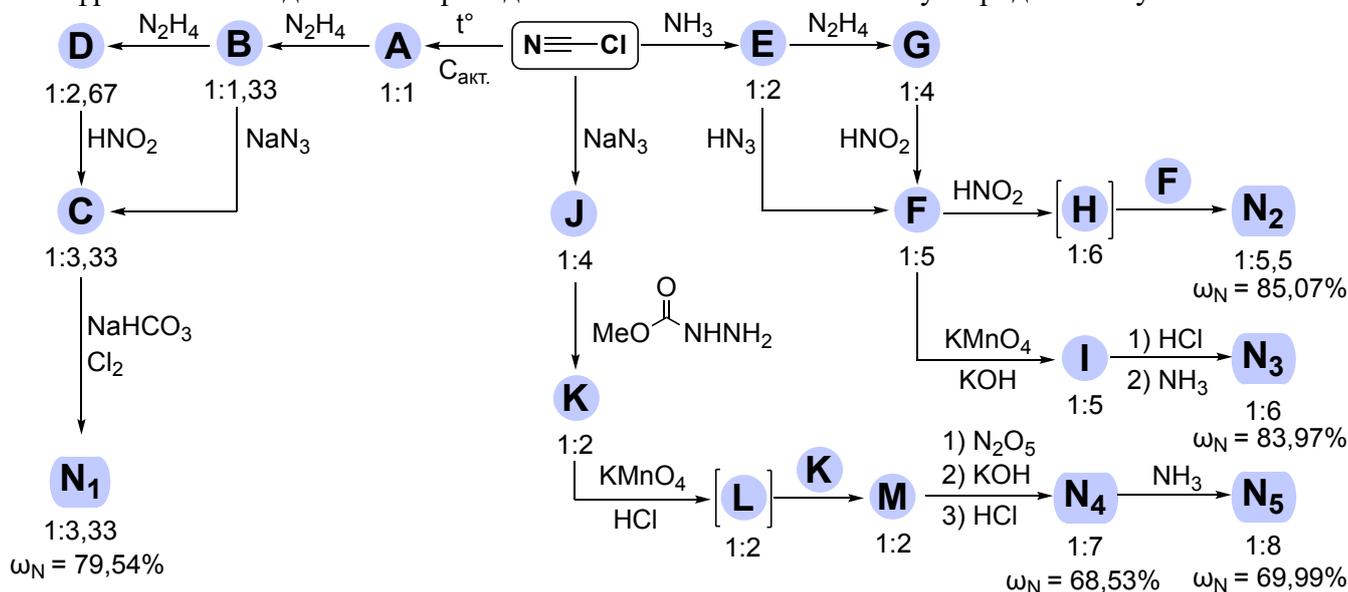


Взаимодействие аминов с нитрозирующими агентами ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NOBF}_4$ ) в общем случае начинается с образования соединений вида  $\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{N}^+\text{NO}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Дальнейшие превращения этого интермедиата определяются строением амина и условиями реакции. Например, такой путь реализуется в реакции Байера-Миллса, в которой нитрозосоединение реагирует с другим первичным амином в кислой среде с образованием азосоединения, что также приводит к образованию связи между атомами азота.



**5-1.** Какие методы создания связей N-N вы знаете? Приведите не менее двух уравнений реакций.

Ниже приведена схема получения некоторых азотсодержащих соединений. Под каждым зашифрованным соединением приведено отношение числа атомов углерода к числу атомов азота.



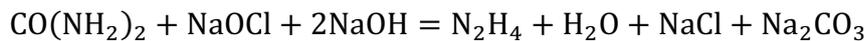
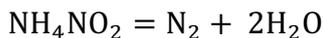
**5-2.** Изобразите структурные формулы соединений А – М, а также N<sub>1</sub> – N<sub>5</sub> (всего 18).

#### Дополнительные сведения:

1. Соединения F и K являются циклическими.
2. В реакции  $\text{M} \rightarrow \text{N}_4$  на первом шаге выделяются 4 молекулы  $\text{CO}_2$ .
3. Соединения H и L содержат две связи азот-кислород, а N<sub>4</sub> и N<sub>5</sub> – шесть.
4. Соединения I, M, N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub> содержат одинаковый структурный фрагмент.
5. Больше половины зашифрованных соединений имеют в своей структуре один и тот же гетероцикл.

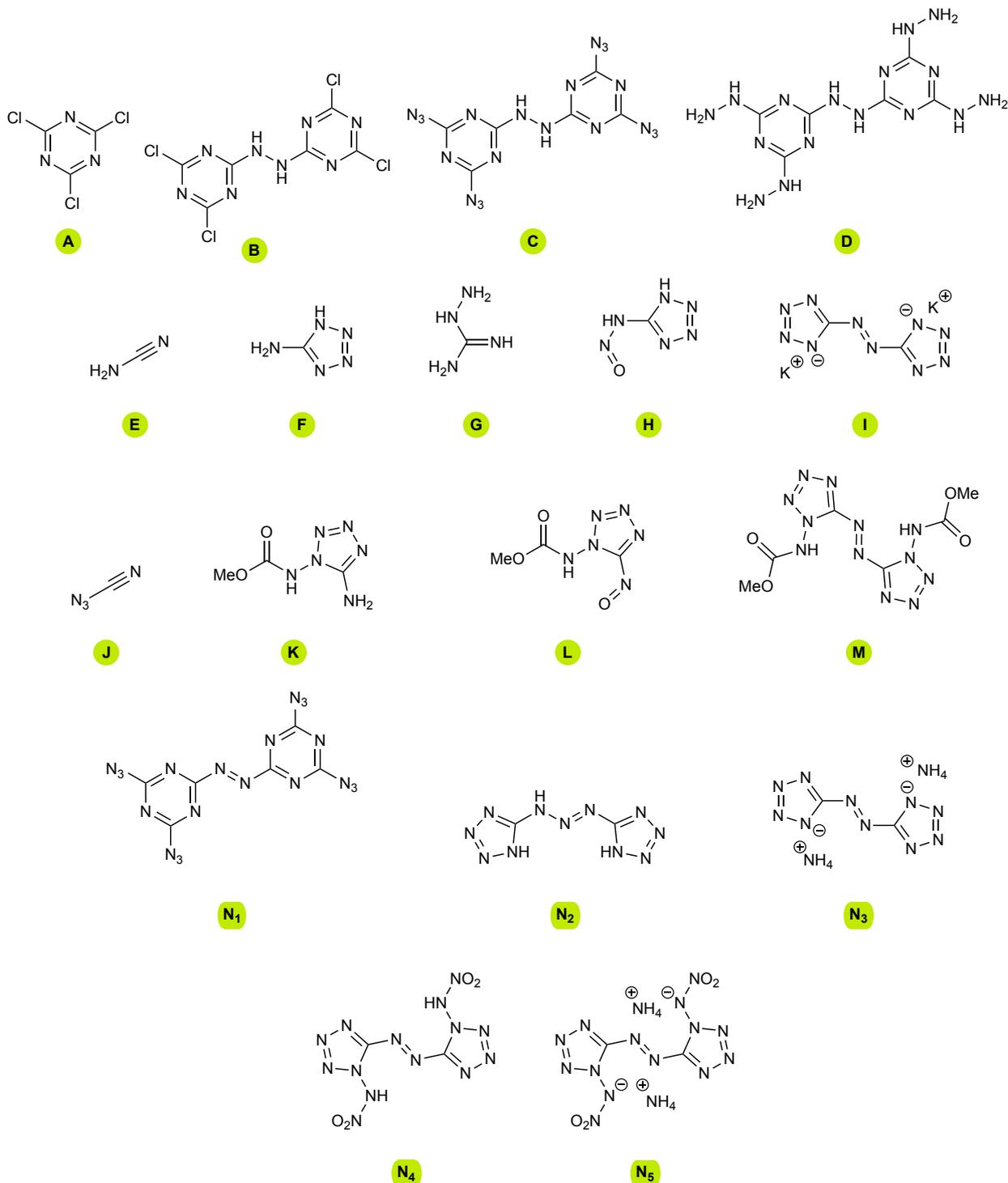
## Решение и критерии.

5-1. Методы создания N-N связи:



По 1 баллу за каждое уравнение реакции. Если реакция не уравнена – 0,5 баллов. Полным баллом оцениваются альтернативные решения, не противоречащие условиям задачи. Всего 2 балла за пункт 1.

5-2. Структурные формулы:

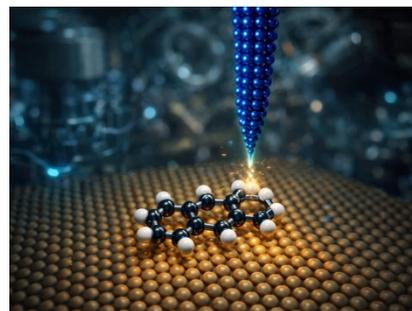


Каждое соединение по 1 баллу. Всего 18 баллов за пункт 5-2.

Итого  $2+18=20$  баллов за задачу.

### Задача 6.

Идея молекулярных фабрик основана на возможности создавать вещества на уровне отдельных атомов и молекул. Для этого необходимо наблюдать, перемещать и химически модифицировать отдельные частицы. Такой уровень контроля стал возможен благодаря сканирующему туннельному микроскопу (СТМ), который регистрирует туннельный ток между металлическим острием и поверхностью, записывая карту туннельных токов  $I(x,y)$ . В упрощенной модели зависимость тока  $I$  от расстояния  $d$  между объектом и иглой имеет экспоненциальный вид (все величины в СИ):



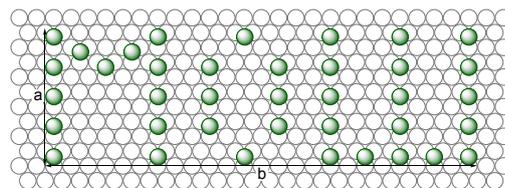
$$I(d) = I_0 e^{-2kd}, \quad k = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$$

где  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона,  $\Phi = 4,5$  эВ – работа выхода электронов,  $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34}$  Дж/с – приведенная постоянная Планка.  $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Пусть на пустой поверхности на координатах  $(0,0)$  находится одиночный атом ксенона. При прохождении иглы над этими координатами туннельный ток изменился в 50000 раз.

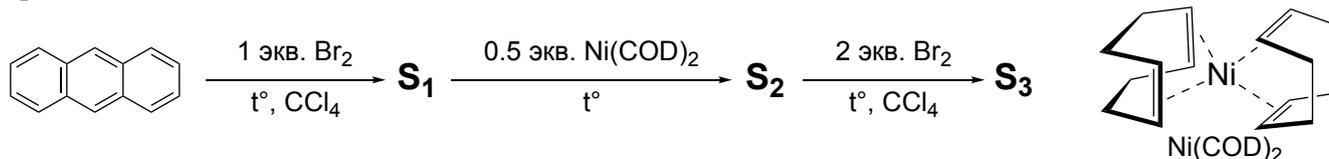
- 6-1. Туннельный ток увеличился или уменьшился при прохождении иглы над атомом ксенона?
- 6-2. Рассчитайте значение константы  $k$ , укажите размерность.
- 6-3. Определите эффективную высоту атома ксенона в нм.

СТМ позволяет помимо наблюдения передвигать атомы. Для этого иглу устанавливают над атомом и увеличивают туннельный ток. В результате этого, взаимодействие между иглой и атомом становится достаточно сильным, и атом начинает следовать за движением иглы в плоскости  $(x,y)$ . Последовательно перемещая атомы и проверяя их положение, можно выкладывать заданные изображения из отдельных атомов. Пример такой картины из атомов ксенона представлен справа. Ван-дер-Ваальсов радиус атома ксенона 216 пм.



- 6-4. Оцените размер изображения  $a \times b$ , ответ приведите в нм.

На подложке СТМ можно полноценно собирать молекулы с атомарной точностью. Один из примеров такого процесса – создание графеновых нанолент из мономера  $S_3$ , синтез которого представлен на схеме:



Для проведения синтеза на подложку сублимируют несколько молекул  $S_3$ . Затем подложку нагревают до  $200^\circ\text{C}$ , что приводит к разрыву связей C-Br. Образующиеся бирадикальные интермедиаты обладают достаточной энергией для диффузии вдоль поверхности и образования связей C-C, в результате чего получается полимер. Затем подложку нагревают до  $400^\circ\text{C}$ , что вызывает внутримолекулярное дегидрирование и образование графеновых нанолент размерами примерно  $1 \times 20$  нм.

- 6-5. Оцените размеры одной молекулы антрацена, используя справочные данные о длинах связей для аренов:  $l(\text{C-C}) = 0,14$  нм,  $l(\text{C-H}) = 0,11$  нм.
- 6-6. Расшифруйте цепочку, укажите структурные формулы соединений  $S_1$ - $S_3$  (всего 3).
- 6-7. Определите, сколько в среднем молекул  $S_3$  необходимо для синтеза одной ленты.
- 6-8. Запишите полный процесс синтеза одной ленты из  $S_3$  используя структурные формулы.
- 6-9. Рассчитайте, сколько времени потребуется для «поштучного» создания таких нанолент в видимых количествах (1 мг), если один цикл синтеза занимает примерно 1 час и приводит к образованию примерно миллиона нанолент.

### Решение и критерии.

**6-1.** Относительно тока над поверхностью, ток над атомом увеличился, так как уменьшится расстояние между проводником и иглой. *1 балл.*

**6-2.**

$$k = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) \cdot (4,5 \cdot (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}))}{(1,06 \cdot 10^{-34} \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}}{\text{с}})^2}} = 1,08 \cdot 10^{10} \frac{\text{кг}^{\frac{1}{2}} \text{с}}{\text{Дж}^{\frac{1}{2}}}$$
$$= 1,08 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$$

$$k = 10,8 \text{ нм}^{-1}$$

*1 балл за значение (при погрешности более 5% - 0 баллов) и 1 балл за размерность.*

**6-3.**

$$\ln \frac{50000}{1} = 2kd$$

$$d = 0,5 \text{ нм}$$

*1 балл (при погрешности более 5% - 0 баллов).*

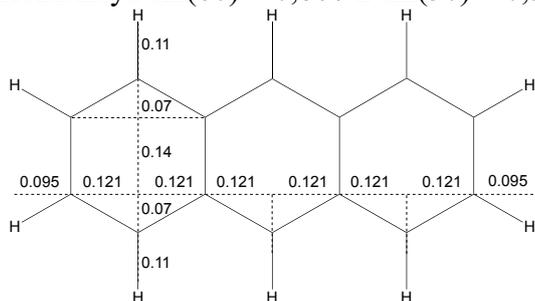
**6-4.**

Размер изображения 9 x 25 атомов. С учетом радиуса, размер 3,9 x 10,8 нм.

*2 балл (при погрешности более 10% - 0 баллов).*

**6-5.**

Используя  $\sin(60) = 0,866$  и  $\sin(30) = 0,5$ , найдем размеры молекулы:



$$2 \cdot 0,11 + 2 \cdot 0,07 + 0,14 = 0,5 \text{ нм}$$

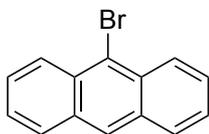
$$2 \cdot 0,095 + 6 \cdot 0,121 = 0,92 \text{ нм}$$

Размеры 0,5 x 0,92 нм

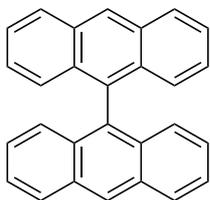
*2 балла (при погрешности более 5% - 0 баллов).*

**6-6.**

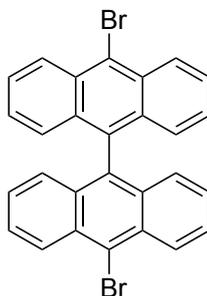
**S<sub>1</sub>**



**S<sub>2</sub>**



**S<sub>3</sub>**

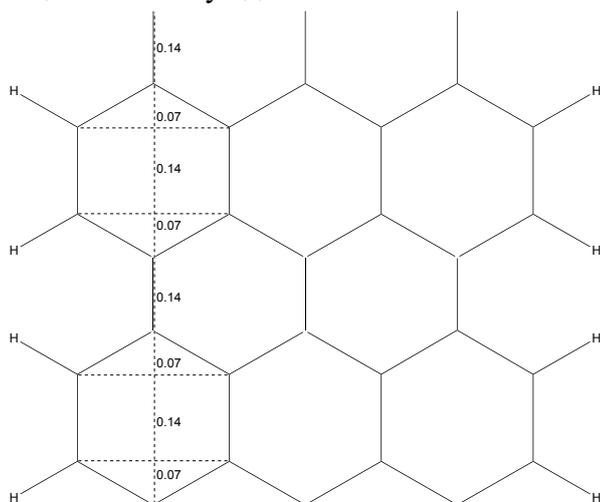


*2 балла за каждую верную структуру.*

*Всего 6 баллов за пункт 6-6.*

**6-7.**

Оценим высоту одного звена:

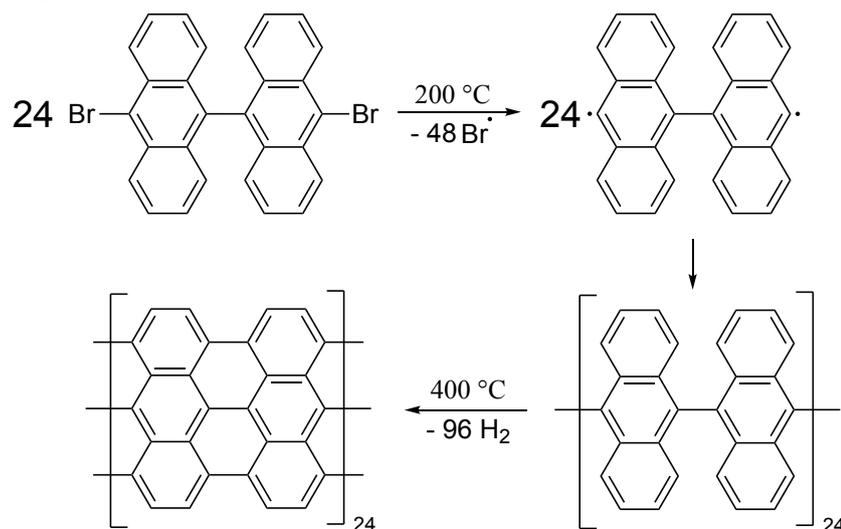


$$4 \cdot 0,07 + 4 \cdot 0,14 = 0,84 \text{ нм}$$

$$\text{Количество звеньев} = 20 / 0,84 = 24$$

$$\text{Количество молекул } S_3 = 24$$

2 балла (при погрешности более 5% - 0 баллов).

**6-8**

2 балла за верное описание процесса

**6-9**

Элементный состав одного звена –  $C_{28}H_8$

Формула всей ленты –  $C_{672}H_{192}$

$M(\text{лент}) = 8264,9 \text{ г/моль}$ .

$m(\text{одной ленты}) = M(\text{лент})/N_A = 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ г}$

$m(\text{миллиона лент}) = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ г}$

$N = 10^{-3} / 1,4 \cdot 10^{-14} = 7 \cdot 10^{10} \text{ циклов}$

$T = 7 \cdot 10^{10} \text{ ч} = 3 \cdot 10^9 \text{ дней} = 8 \cdot 10^6 \text{ лет}$

2 балла (при погрешности более чем на порядок - 0 баллов).

Всего  $1+2+1+2+2+6+2+2+2=20$  баллов.

**Литература:**

Ruffieux, P., Wang, S., Yang, B., Sánchez-Sánchez, C., Liu, J., Dienel, T., ... & Fasel, R. (2016). On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. Nature, 531(7595), 489-492.