

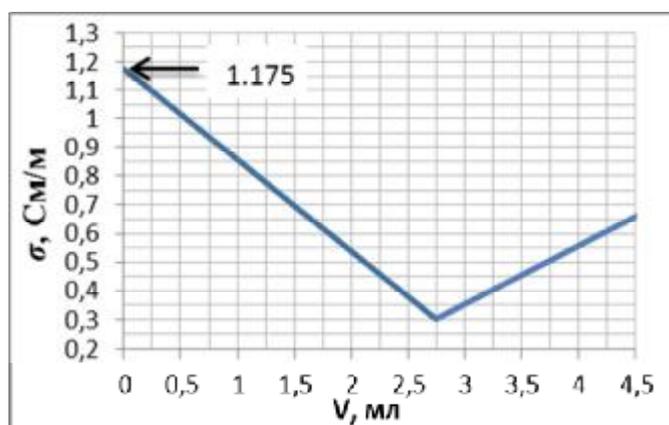
## РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Кондуктометрия – один из старейших электрохимических методов анализа, основанный на измерении электропроводности  $\sigma$  [См/м]. Электропроводность раствора связана с присутствием ионов. Каждый ион характеризуется молярной электропроводностью  $\lambda$  [См·м<sup>2</sup>/моль], которая зависит от его заряда  $z$  и подвижности  $\mu$  [См·м<sup>2</sup>/Кл]:  $\lambda = |z| \cdot \mu \cdot F$ , где  $F$  – постоянная Фарадея. Общая электропроводность раствора равна сумме электропроводностей ионов:  $\sigma = \sum \sigma_i = \sum \lambda_i \cdot c_i$  где  $c$  – концентрация иона [моль/м<sup>3</sup>].

1. Подвижности ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  составляют  $2.07 \cdot 10^{-7}$  и  $3.63 \cdot 10^{-7}$  См·м<sup>2</sup>/Кл, соответственно. Рассчитайте молярные электропроводности этих ионов  $\lambda(\text{OH}^-)$ ,  $\lambda(\text{H}^+)$  и электропроводность ( $\sigma$ ) чистой воды.

В первом опыте 50.0 мл раствора сильной одноосновной кислоты **НА** оттитровали 0.500М раствором щелочи. Получили кривую зависимости электропроводности раствора от объема щелочи (рис.).



2. Какие ионы вносят вклад в электропроводность до точки эквивалентности, в точке эквивалентности и после нее? Диссоциацией воды пренебрегите.

3. Определите кислоту **НА** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  или  $\text{HBr}$ ) и щелочь ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ ), учитывая значения молярной электропроводности ионов (мСм·м<sup>2</sup>/моль):

$$\lambda(\text{K}^+) = 7.35, \lambda(\text{Na}^+) = 5.01, \lambda(\text{Li}^+) = 3.86, \lambda(\text{Cl}^-) = 7.63, \lambda(\text{Br}^-) = 7.80, \lambda(\text{ClO}_4^-) = 6.52.$$

4. Рассчитайте электропроводность раствора после добавления 6.0 мл щелочи.

Во втором опыте 20 мл смеси  $\text{HCl}$  и слабой органической кислоты  $\text{H}_n\text{B}$  ( $K_a \sim 10^{-5}$ ) разбавили до 100 мл и кондуктометрически оттитровали раствором  $\text{KOH}$  (0.600М). Результаты титрования приведены в таблице:

V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12
σ, См/м	0.600	0.489	0.377	0.267	0.233	0.278	0.324	0.489	0.655	0.985	1.312

5. Сколько протонов слабой кислоты  $\text{H}_n\text{B}$  оттитровывается?

6. Рассчитайте концентрации обеих кислот в неразбавленном растворе.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

## Задача 2

Для определения концентрации  $\text{CoCl}_2$  к 100 мл анализируемого водного раствора добавили 5.0 мл 0.2М раствора нитрита калия, 2 мл ацетатного буферного раствора, нагрели до кипения и оставили на 4 ч. Полученный желтый осадок гексанитристокобальтата калия  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  отфильтровали через стеклянный фильтр, промыли на фильтре 0.01М раствором  $\text{KNO}_3$ , растворили в серной кислоте и перенесли в мерную колбу, доведя общий объем раствора до 100 мл. Аликвоту такого раствора объемом 10.0 мл оттитровали 0.0500М раствором перманганата (до появления его фиолетовой окраски), затратив при этом 13.75 мл титранта.

1. Запишите уравнения: а) образования  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; б) взаимодействия перманганата с нитрит-ионом в кислой среде; в) взаимодействия перманганата с  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , если весь кобальт переходит в степень окисления +2.
2. Рассчитайте концентрацию соли кобальта в анализируемом растворе по результатам титрования.
3. От чего зависит растворимость  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  в маточном растворе после осаждения? Выберите все правильные ответы: а) от константы устойчивости комплексного иона  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ; б) от произведения растворимости осадка; в) от концентрации  $\text{K}^+$ ; г) от концентрации  $\text{Co}(\text{II})$ ; д) от концентрации  $\text{NO}_2^-$ .
4. Рассчитайте растворимость гексанитристокобальтата калия в маточном растворе (г/л) исходя из произведения растворимости  $K_S = [\text{K}^+]^3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}] = 4.3 \times 10^{-10}$  и зная, что константа устойчивости комплексного иона велика.
5. Оцените погрешность титрования (%), вызванную растворимостью осадка в маточном растворе (потери при промывании осадка не учитывайте).
6. Оцените оптимальный объем промывочного раствора (0.01М  $\text{KNO}_3$ ), приводящий к минимальной погрешности титрования, если таковая вызвана, с одной стороны, попаданием в колбу для титрования нитрит-ионов при недостаточно промытом осадке, а с другой – потерями при промывании осадка, вызванными растворимостью такового в промывочной жидкости. Нарисуйте вид зависимости обеих составляющих погрешности от объема промывочного раствора  $V_y$ . При расчетах примите, что непромытый осадок захватывает маточный раствор в количестве, равном половине его массы  $m$ , а каждый миллилитр промывочного раствора удаляет 1% объема захваченного маточного раствора.

### Задача 3

Для определения концентрации ионов металлов используют полярографию. В классическом варианте этого метода (рис.) изменяют потенциал между ртутной каплей и донной ртутью (например, от 0.0 до  $-1.5$  В), при этом измеряя силу тока.

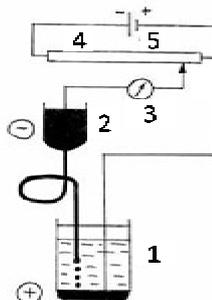
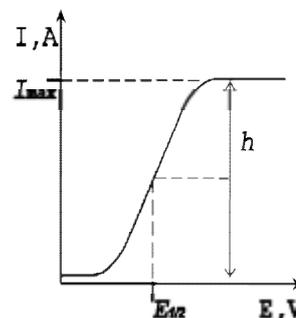


Схема полярографической установки: 1 - электролитическая ячейка (с донной ртутью на дне); 2 - сосуд с ртутью (капающий ртутный электрод); 3 - гальванометр; 4 - реостат; 5 - источник тока

Если в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться на ртутном катоде, то при определенном потенциале ток  $I$  скачкообразно возрастает. Зависимость  $I = f(E)$  (полярограмма) содержит высоту волны  $h$  (см), или предельный ток  $I_{\max}$ , пропорциональные концентрации определяемого иона, и потенциал на полувысоте волны  $E_{1/2}$  (потенциал полуволны), зависящий от природы иона.



1. Навеску  $PbCl_2$  растворили в 1М растворе  $KNO_3$  (чтобы обеспечить электропроводность) в колбе на 100.0 мл ( $V_0$ ). Аликвоту полученного раствора объемом 10.00 мл ( $V_1$ ) полярографировали, получив волну высотой 5.0 мм ( $h_1$ ). Затем в ячейку добавили 4.50 мл ( $V_2$ ) раствора  $PbCl_2$  ( $c_2 = 3$  мг/л) и получили высоту волны 8.1 мм ( $h_2$ ). Запишите формулу для расчета массы навески и найдите эту массу.

2. Рассчитайте произведение растворимости ( $K_S$ )  $PbCl_2$ , если при полярографировании его насыщенного раствора в 1М  $KNO_3$  получили полярограмму с  $I_{\max} = 43.2$  мкА, а в случае стандартного раствора  $Pb^{2+}$  (5.0 мМ)  $I_{\max} = 13.6$  мкА.

3. а) Навеску сплава, содержащего цинк, свинец и кадмий, перевели в раствор и полярографировали, изменяя потенциал от 0 до  $-1.2$ В. Перед записью полярограммы через анализируемый раствор барботировали инертный газ. Используя данные таблицы и отмеченные значения  $I_{\max}$ , изобразите на графике вид полярограммы (кривая № 1) и отметьте на каждой волне точку, соответствующую  $E_{1/2}$ .

Ион	$E_{1/2}$ , В
Zn(II)	-0.99
Cd(II)	-0.62
Pb(II)	-0.41
O <sub>2</sub>	-0.1, -0.9

б) Используя данные таблицы, изобразите полярограмму этого раствора, записанную без удаления кислорода (кривая № 2). Приведите уравнения полуреакций с участием кислорода, протекающие на ртутном капающем электроде в щелочной и кислой средах.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

4. Потенциал восстановления комплексного соединения  $\text{MetL}_x$  описывается уравнениями:  $E = E_{1/2}(\text{Met}^{n+}) + 0.059/n \cdot \lg[\text{Met}^{n+}] = E_{1/2}(\text{MetL}_x) + 0.059/n \cdot \lg[\text{MetL}_x]$ , где  $E_{1/2}(\text{Met}^{n+})$  и  $E_{1/2}(\text{MetL}_x)$  – потенциалы полуволны свободного иона и его комплексного соединения;  $[\text{MetL}_x]$  и  $[\text{Met}^{n+}]$  – равновесные концентрации,  $n$  – заряд иона металла.

а) Запишите реакцию образования комплекса свинца(II) с глицином и выражение для общей константы устойчивости  $\beta_2$  комплекса  $\text{Pb}(\text{gly})_2$ . Какие реакции с участием глицина и иона свинца(II), конкурирующие с комплексообразованием, протекают в нейтральном водном растворе? Запишите по одной такой реакции.

б) Запишите выражение для расчета потенциала полуволны комплекса  $\text{Pb}(\text{gly})_2$  с учетом его константы устойчивости. Рассчитайте  $E_{1/2}$  восстановления  $\text{Pb}(\text{gly})_2$  ( $\beta_2 = 3.2 \cdot 10^7$ ) в 0.5М растворе глицина при  $\text{pH} \approx 7-8$ . Сравните его с табличным значением  $E_{1/2}$  иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Что легче восстанавливается:  $\text{Pb}(\text{gly})_2$  или акваион  $\text{Pb}^{2+}$ ?

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Для изучения равновесия между classical (**J**) и nonclassical (**G**) таутомерами Luo и Crabtree в 1990 году синтезировали ряд моноядерных комплексов (**C** – **J**) *d*-металла (**Me**). В качестве исходного соединения они использовали **B**, 4.098 г которого можно получить по реакции присоединения из 3.273 г  $\text{MeO}_n$  и эквимолярной массы  $\text{NaO}_n$  при 250°C. Для синтеза комплексов **B** растворили в спирте, добавили 6.210 г  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$  ( $\text{Me}_2\text{PhP}$ ), концентрированную  $\text{HCl}$ , кипятили 18 часов с обратным холодильником и выделили оранжевое **C** (*m* г, выход 80%). Через раствор **C** в спирте пропускали при кипячении  $\text{CO}$  пока не образовалось 4.408 г желтого **D** (выход 50%). К раствору **D** в эфире добавили  $\text{LiAlH}_4$  и кипятили с обратным холодильником 40 часов до получения содержащего лиганд **L** и не содержащего  $\text{Cl}^-$ , желтого **E** ( $w_{\text{Me}} = 29.50$ ;  $w_{\text{P}} = 14.73$ ;  $w_{\text{O}} = 2.53\%$ ). **E** растворили в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , протонировали  $\text{HBF}_4$  при 208 К и получили бледно-желтый раствор равновесной смеси **G** и **J**, имеющей электропроводность близкую с  $\text{LiAlH}_4$ . В комплексах **D**, **E**, **G** к.ч. = 7, а в **J** к.ч. = 8. Для  $\text{G} \rightleftharpoons \text{J}$  Luo и Crabtree получили  $\Delta H^0 = -4.6$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = -10$  Дж/моль·К.

1. Расшифруйте **Me** и установите формулу **B**.
2. Установите формулы неэлектролитов **C**, **D** и **E**, если это комплексы  $\text{Me}(3+)$  и вычислите *m*.
3. Расшифруйте **G** и **J**, если в ИК-спектрах **J** есть полоса  $1832 \text{ см}^{-1}$ , а **G** – две полосы  $1838$  и  $2692 \text{ см}^{-1}$  (в спектрах  $\text{KMeL}_4$  есть полоса  $1828 \text{ см}^{-1}$ , а  $\text{L}_2$  –  $4159 \text{ см}^{-1}$ ).
4. Напишите уравнения реакций образования комплексов.
5. Вычислите  $\Delta G^0$  и состав равновесной смеси **G** и **J** в мол.% при 208 К, считая, что  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  не зависят от температуры.
6. Предложите строение фрагмента интермедиата при переходе от **G** к **J**, если расстояния:  $\text{L-L}$  в **G** – 0.084; в **J** – 0.160; в интермедиате 0.138 нм.
7. Изобразите диаграмму МО для  $\text{L}_2$  и перекрывание орбиталей в **G** при образовании связей **Me** с лигандами, содержащими **L**.

### Задача 2

*Ученье без размышления бесполезно,  
но и размышление без ученья опасно  
Конфуций (551 до н.э. – 479 до н.э.)*

Степени окисления галогенов в соединениях могут изменяться в широком диапазоне, что приводит к образованию разнообразных соединений и структур. При работе с соединениями галогенов необходимо помнить, что некоторые производные соединений

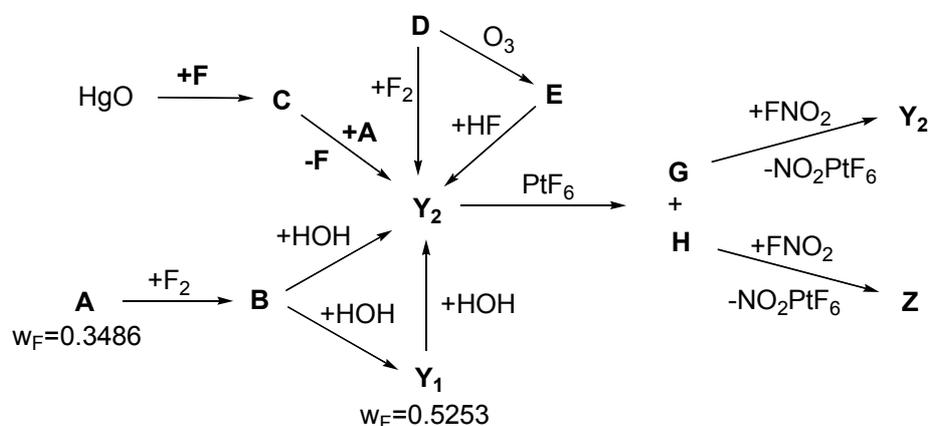
50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

галогенов могут быть очень ядовитыми или взрывоопасными, что требует особой осторожности при исследовании этих соединений.

Соединения **X**, **Y<sub>1,2</sub>**, **Z** имеют одинаковый качественный состав. Степень окисления центрального атома растет в ряду **X**, **Y**, **Z**. Соединение **B**, полученное фторированием бинарного соединения **A** ( $w_F = 34.86\%$ ), при частичном гидролизе может дать вещество **Y<sub>1</sub>** ( $w_F = 52.53\%$ ) или **Y<sub>2</sub>**. Вещество **Y<sub>2</sub>** в более чистом виде можно получить тремя способами: а) реакцией вещества **A** с буровато-желтым газом **C**, б) фторированием желто-оранжевого газа **D**, в) гидрофторированием темно-красной жидкости **E**. Вещества **C** – **E** – бинарные и имеют одинаковый качественный состав, один из элементов тот же, что центральный атом молекул **X** – **Z**. Степень окисления этого элемента растет в ряду **C**, **D**, **E**; степень окисления **A** и **C** совпадают. Получение **C** при взаимодействии простого вещества **F** с оксидом ртути – один из немногих методов получения **C** в чистом виде.

Для получения соединения с большей степенью окисления соединение **Y<sub>2</sub>** было окислено таким сильным окислителем, как  $PtF_6$ . В результате этой реакции получают только две соли **G** и **H**, в эквимольных количествах. При действии нитрил фторида на эти соли образуются, соответственно, исходный продукт **Y<sub>2</sub>** и новый продукт **Z**.

Все описанные превращения представлены на схеме. Учтите, что указаны не все побочные продукты.



1. Расшифруйте все зашифрованные вещества. Учтите, что получение **Y<sub>2</sub>** из **C** проходит через стадию образования нестабильного соединения **X**, которое быстро диспропорционирует на эквимольные количества **Y<sub>2</sub>** и **A**.
2. Напишите уравнения указанных реакций на схеме реакций.
3. Укажите структурные формулы и гибридизацию центрального атома веществ **B**, **C**, **D**, катионов солей **G**, **H**, а также **X**, **Y<sub>1,2</sub>** и **Z**.
4. Объясните, почему жидкость **E** проводит электрический ток.
5. Напишите уравнения гидролиза соединений **C**, **D**, **E**.

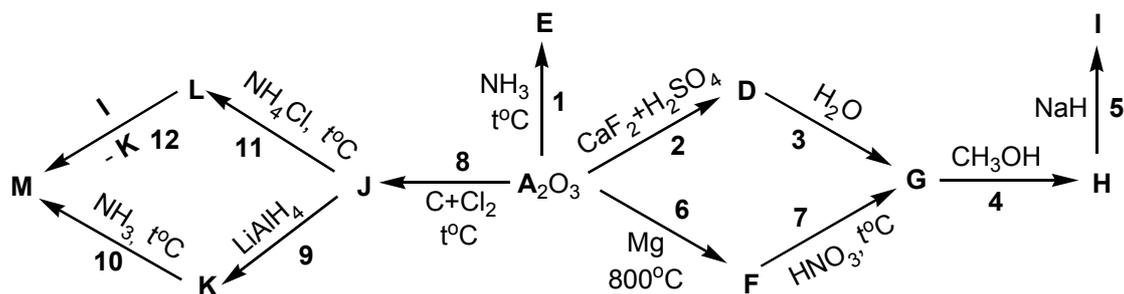
### Задача 3

*Уголек как золото: и блестит и ценится.  
(русская народная поговорка)*

В неорганической химии встречаются вещества, которые по своим физическим и химическим свойствам аналогичны органическим. В этой задаче Вам предлагается познакомиться с тремя группами соединений, являющихся примерами такого сходства.

У углерода есть большое количество аллотропных модификаций – графит, алмаз, фуллерены, графен, углеродные нанотрубки. Неорганическое бинарное соединение **E**, может образовывать структуры аналогичные всем перечисленным. (**E**)<sub>3</sub> изоэлектронно ячейке C<sub>6</sub> в структуре графита. Соотношение элементов, входящих в состав **E** 1:1. При давлении 7 ГПа и температуре 1500°C **E** приобретает кристаллическое строение алмаза. Уступая ему по твердости, **E** превосходит алмаз по термостойкости, прочности и химической инертности, благодаря чему широко применяется для шлифовки сталей.

Элементы, входящие в **E**, образуют также **M** – бесцветную жидкость, которую ещё называют «неорганическим бензолом» за схожий запах и циклическую структуру с системой делокализованных  $\pi$ -электронов. Из-за разности в электроотрицательности входящих в **M** атомов, он более реакционноспособен в реакциях присоединения по сравнению с бензолом.



1. Определите **E** и **M**, напишите уравнения реакций, представленных на схеме.
2. Напишите реакцию, которая может протекать при обработке сталей алмазными шлифовальными кругами и сокращать срок их службы.

Помимо **E** схожее строение с некоторыми аллотропными модификациями углерода, имеют также соединения некоторых переходных металлов. Наиболее активно ведутся работы по получению «неорганического графена» на их основе для создания оптоэлектронных полупроводников. Бинарное вещество **N** было одним из первых, для которого удалось получить монослой аналогичные слоистой структуре графена. Получение заданной структуры **N** происходит в несколько этапов. В начале 10<sup>-3</sup> моль соли аммония **B** подвергают термическому разложению при 90°C и давлении 1 атм, в результате чего выделяется 178 мл газа с резким неприятным запахом, 1,008 г оксида **O** шестивалентного металла **C** (содержание кислорода в оксиде **O** 33,3% масс.) и 89 мл паров воды. Далее, при

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

взаимодействии **O** с сероводородом в токе водорода при температуре 400°C образуются монослои **N**.

3. Определите зашифрованные вещества **N**, **B**, **C**. Какой нежелательный продукт будет образовываться, если проводить реакцию без водорода? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Через 20 дней после закрытия 49-й Международной Менделеевской Олимпиады в журнале Science сотрудниками MIT была опубликована статья о получении иона  $P_xN_y^-$  – неорганического аналога циклопентадиенил аниона (Cp). По масс-спектру  $P_xN_y^-$  было определено его массовое число  $m/z = 104$ .

4. а) установите брутто-формулу аниона, если известно, что в спектре  $^{15}N$  ЯМР наблюдается два сигнала,  $x$  и  $y$  целые числа;

б) нарисуйте резонансные структуры  $P_xN_y^-$ .

Помимо  $P_xN_y^-$  существуют другие неорганические соединения изоэлектронные Cp, содержащие фосфор, азот и серу;

с) предложите три брутто-формулы соответствующих катиона, аниона и молекулы.

5. а) сформулируйте правило ароматичности Хюккеля для органических веществ;

б) определите количество  $\pi$ -электронов в **M** и  $P_xN_y^-$ .

## РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Молекулы  $A_2$ , образованные нуклидами со спинами ядер  $i \neq 0$ , имеют ядерные (спиновые) изомеры. Ядра атомов  $A$  с нечетным числом нуклонов описываются статистикой Ферми – Дирака и *орто*-изомер ( $o-A_2$ ) имеет нечетный полный ядерный спин молекулы  $I$  ( $I = \Sigma i$ ), а *пара*-изомер ( $p-A_2$ ) – четный.

1. Приведите  $I$  для  $o-H_2$  и  $p-H_2$ . Стрелками укажите взаимную ориентацию спинов ядер.

Для реакции  $p-H_2 \rightleftharpoons o-H_2$  константа равновесия  $K = \chi_o/\chi_p = f(T)$  при низких  $T$  (таблица), а при высоких –  $K \neq f(T)$ .  $K = 2.98$  (400 К);  $3.00$  (500 К);  $3.00$  (600 К).

2. Выведите уравнение  $\ln K = A + B/T$ , если  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  и  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ . Используя значения  $\chi$ , вычислите  $A_{cp}$  и  $B_{cp}$  и заполните пропуски в таблице.

$T, K$	20	30	40	60	100
$\chi_p, \text{ мол. \%}$		97.0		65.8	38.6
$K$	$1.89 \cdot 10^{-3}$		0.127		

3. Вычислите  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , считая, что они не зависят от  $T$ .

В 2010 году J. Ingues предложил трехстадийную схему для реакции при высоких  $T$ . На первой стадии  $p-H_2$  (1 атм, 600 К,  $V$ ,  $\chi_p = 1$ ) переходит в  $o-H_2$  (1 атм, 600 К,  $V$ ,  $\chi_o = x$ ) и  $p-H_2$  (1 атм, 600 К,  $V$ ,  $\chi_p = 1 - x$ ) с энтропией  $\Delta S_I = 9.2x$  Дж/К. На второй стадии  $o-H_2$  и  $p-H_2$  смешиваются и энтропия равна  $\Delta S_{II} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ . На третьей стадии изменяется  $T$  и  $\Delta S_{III} = C_V \cdot \ln(T/600)$ .

4. Укажите условие, при котором  $K \neq f(T)$ , если  $d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2$ .

5. Вычислите  $\Delta S_{I+II} = \Delta S_I + \Delta S_{II}$  для  $x = 0.6, 0.7, 0.8$  и  $0.85$ . Постройте график  $\Delta S_{I+II} = f(x)$ , установите  $x$  для  $\Delta S_{I+II} = \max$ , вычислите для него  $K_0$  и сравните с приведенными в условии  $K$  для высокой  $T$ .

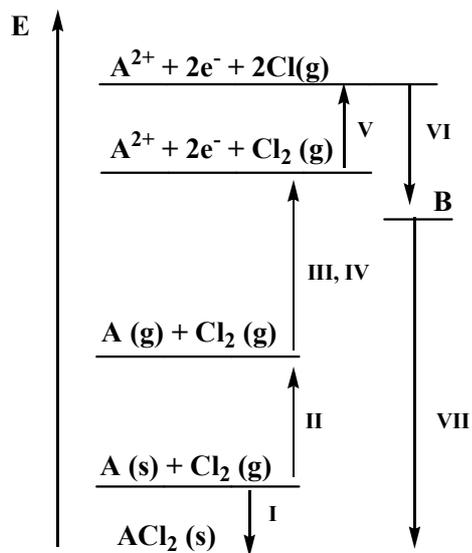
6. Установите минимальную  $T$ , при которой работает схема, если изменение энтропий в результате реакции и при изменении  $T$  одинаковы, а  $C_V = 20.9$  Дж/моль·К.

Ядра атомов  $A$  с четным числом нуклонов описывают статистикой Бозе – Эйнштейна и  $o-A_2$  имеет четный спин, а  $p-A_2$  – нечетный. Величина  $\chi_i$  пропорциональна возможным состояниям  $2I + 1$ .

7. Укажите  $I$  для *орто*- и *пара*-изомеров дейтерия ( $o-D_2$  и  $p-D_2$ ).

8. Вычислите максимально возможное содержание изомеров для  $H_2$  и  $D_2$  и укажите стабильные.

## Задача 2



Стадия	II	III	IV	V	VI
Энергия, кДж/моль	164	549	1064	243	-349

Запись цикла Борна – Габера, основанного на законе Гесса, является удобным и наглядным методом изучения термодинамики химических реакций. На рисунке изображен такой цикл для реакции образования хлорида металла **A**, сравнивающий два пути этого процесса – из простых веществ (I) и из идеального газа ионов вещества (VII). Последний проходит через стадии сублимации **A** (II), двукратной ионизации **A** (III, IV), диссоциации хлора (V), ионизации атомов хлора (VI).

При растворении карбоната металла **A** в соляной кислоте по реакции  $\text{ACl}_2(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{ж}) = \text{ACl}_2(\text{р-р}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  поглощается 69.7 кДж теплоты.  $\text{ACl}_2$  кристаллизуется из раствора в виде гексагидрата, для разложения которого с целью получения безводной соли нужно затратить 344.3 кДж теплоты.

1. а) Вычислите энергию кристаллической решетки ( $E_{\text{кр}}$ )  $\text{ACl}_2$ . б) Запишите состав частиц, соответствующих состоянию **B**.

вещество	$\text{ACl}_2(\text{тв})$	$\text{ACl}_2(\text{р-р})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{ACl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$	$\text{CO}_2(\text{г})$
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-1220	-805.4	-285.8	-241.8	-2624	-393.5

Металл **A** имеет плотность 2.54 г/см<sup>3</sup> и кубическую гранецентрированную решетку. Радиус атома **A** равен 0.217 нм.

2. а) Выразите радиус атома металла через параметр *a* элементарной ячейки. б) Определите **A**.

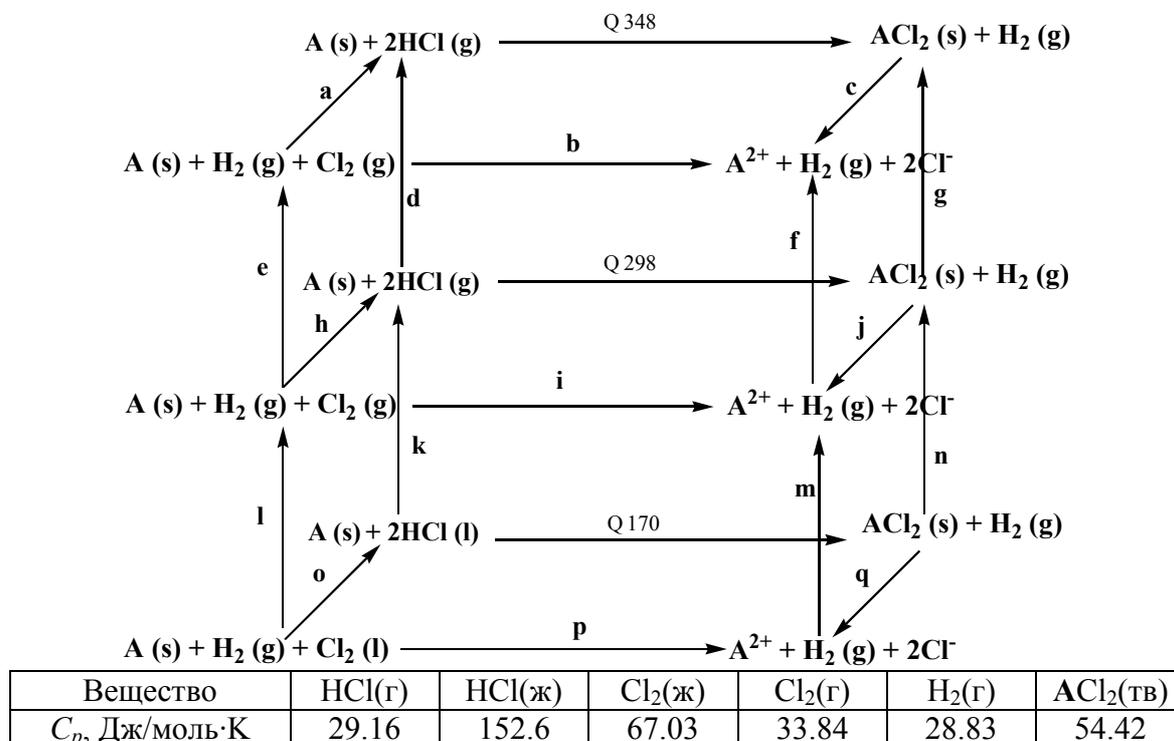
Рассмотренный выше цикл описывает процессы, происходящие при фиксированной температуре, давлении и других параметрах. Построение трехмерного цикла Борна – Габера с изменяющимися внешними параметрами позволит прогнозировать термодинамически наиболее выгодные пути сложных химических реакций. На нижеприведённом рисунке в качестве примера изображена схема простой реакции взаимодействия металла **A** с соляной кислотой при трех разных температурах 348, 298 и 170 К. При температуре 170 К хлор и соляная кислота находятся в жидком состоянии.

Обозначения:  $Q_T \equiv \Delta_r H^\circ_T$ ;  $\mathbf{a} = \Delta_f H^\circ_{348}(\text{HCl}, \text{г})$ ;  $\mathbf{c} = [\Delta H_{\text{кр.}} + 3RT]$ ;  $\mathbf{f} = [C_p(\text{A}^{2+}, \text{г}) + 2C_p(\text{Cl}^-, \text{г}) + 2C_p(\text{H}_2, \text{г})]\Delta T$ ;  $\mathbf{g} = [C_p(\text{ACl}_2, \text{тв}) + C_p(\text{H}_2, \text{г})]\Delta T$ ;  $\mathbf{h} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl}, \text{г}) = -92.3$  кДж/моль;

$j = [\Delta H_{к.р.} + 3RT]$ ;  $o = \Delta_f H^0_{170}(\text{HCl, ж})$ ;  $b = -2976$  кДж/моль,  $e = 4.39$  кДж/моль;  $d = 4.171$  кДж/моль;  $k = -92.0$  кДж/моль;  $l = -92.09$  кДж/моль;  $n = -76.97$  кДж/моль.

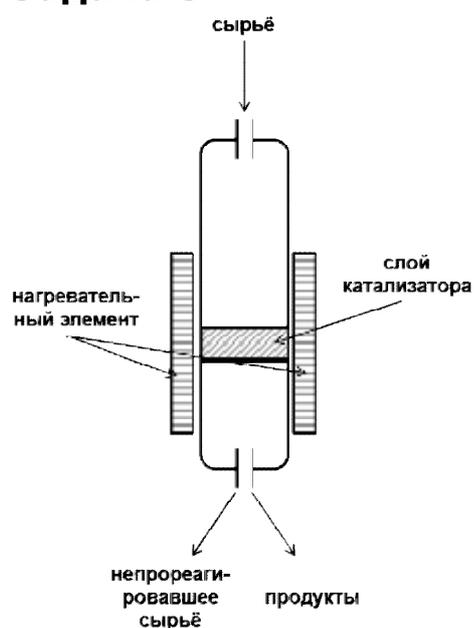
3. Напишите выражения энергий процессов **b**, **d**, **e**.

Определите  $\Delta_r H^0_{348}$ ,  $\Delta_r H^0_{298}$ ,  $\Delta_r H^0_{170}$  (кДж/моль), используя трехмерный цикл Борна – Габера и данные пункта 1



Необходимые константы: универсальная газовая постоянная  $R = 8.314$  Дж/моль·К, постоянная Авогадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

### Задача 3



В настоящее время не существует общей теории катализа, которая позволяла бы предсказать активность того или иного катализатора в определённой химической реакции на основании его физико-химических свойств. Для такого прогноза требуется знание механизма работы катализатора в каталитической реакции, а именно, всех элементарных стадий превращения реагентов в продукты на активных центрах. Чтобы упростить задачу, часто сначала проводят кинетическое исследование, в ходе которого выявляют примерную кинетическую схему реакции. Эта схема представляет собой последовательность промежуточных и побочных соединений, которые образуются в ходе превращения реагентов в продукты.

Принципиальная схема проточного реактора, часто используемого в промышленных гетерогенно-каталитических реакциях, приведена на рисунке. Для количественного определения активности катализатора используют конверсию сырья  $C$  (отношение количества прореагировавшего сырья к общему количеству поданного), селективность  $S(X)$  по целевому продукту  $X$  (отношение количества данного продукта к суммарному количеству продуктов) и выход  $Y(X)$  продукта  $X$ .

1. Установите выражение для выхода продукта через конверсию сырья и селективность по продукту.

Для исследования кинетической схемы превращения варьируют время контакта катализатора с сырьём. Для этого изменяют скорость подачи сырья, не меняя навески катализатора, и изучают распределение продуктов реакции (по выходу).

2. Установите выражение для времени контакта катализатора с сырьём ( $\tau$ , с) на основании массы катализатора ( $m$ , кг), его насыпной плотности ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) и объёмной скорости подачи сырья ( $V$ , л/мин).

Исследования каталитического превращения **A** в **B** проводили в проточном реакторе при температуре 200°C. В качестве катализатора был использован материал с насыпной плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup>. Навеска катализатора во всех экспериментах была 0.5 кг, а объёмную скорость подачи сырья варьировали в пределах 1–30 л/мин. В ходе исследования было обнаружено, что, помимо целевого продукта **B** и непрореагировавшего **A**, в конечной смеси присутствуют также побочные продукты **C**, **D** и **E**. Зависимость выхода каждого из продуктов от скорости подачи сырья указаны в таблице.

3. а) На основании данных таблицы рассчитайте для каждого значения скорости подачи сырья время контакта катализатора с сырьём; б) Составьте кинетическую схему реакции, используя зависимость выхода каждого из продуктов от времени контакта. Считать, что все превращения являются необратимыми реакциями первого порядка.

V, л/мин	Выход, %			
	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
30.0	0	2	0	9
5.0	2	18	4	26
2.5	6	22	9	38
1.5	17	15	12	46
1.0	40	5	2	50

4. а) Пользуясь выходом продуктов реакции, рассчитайте конверсию **A** для всех значений времени контакта (заполните таблицу в листе ответов); б) Какой функцией должна описываться зависимость конверсии от времени контакта, если принять, что на катализаторе протекает только одностадийное необратимое превращение **A** в **B**?

5. Рассчитайте конверсию **A** при температуре 210°C в тех же условиях (скорость подачи сырья – 5 л/мин), считая, что энергия активации превращения **A** в **B** равна 50 кДж/моль.

## РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

### Задача 1

Полиэлектролиты (ПЭ) - полимеры, молекулы которых содержат группы, способные к ионизации в водных растворах. ПЭ могут взаимодействовать с другими заряженными частицами по механизму ионного обмена.

1. Изобразите структурные формулы повторяющихся звеньев полимеров, перечисленных в Листе ответов. Из предложенного списка выберите пару ПЭ, способных взаимодействовать друг с другом в водном растворе с образованием интерполиэлектролитного комплекса.

Водорастворимый полимер хитозан получают гидролизом природного полимера хитина (см. структуру в Листе ответов) уксусной кислотой.

2. Запишите схему реакции гидролиза хитина с образованием хитозана и определите количество заряженных групп в одной макромолекуле хитозана, если его молекулярная масса 492310 г/моль, а средняя масса мономерного звена 164.10 г/моль.

В кислых водных растворах хитозан существует в форме поликатиона и способен взаимодействовать с отрицательно заряженными частицами. Например, взаимодействие водных растворов хитозана и соединения А (50.00% С, 5.60% Н, 44.40% О по массе) дает рыхлый осадок интерполиэлектролитного комплекса. Температура замерзания водного раствора натриевой соли А (1 мас.%, криоскопическая константа воды 1.86 кг·град/моль) составляет  $-0.208^{\circ}\text{C}$ .

3. Определите брутто-формулу и молекулярную массу А. Считайте диссоциацию А полной.

Желтое соединение В, полученное взаимодействием молибдата(VI) аммония с фосфорной кислотой в избытке азотной кислоты (не окислительно-восстановительная реакция), является представителем группы веществ, включающих многозарядный анион сложной структуры. Соответствующие этим соединениям кислоты являются аналогами поликислот и способны вступать в реакции с полиоснованиями с образованием интерполиэлектролитных комплексов.

4. а) Запишите уравнение реакции получения В, если после высушивания до постоянной массы при  $150^{\circ}\text{C}$  массовая доля металла в нем составляет 61.36%, а фосфора – 1.65%.

б) Сколько анионов В приходится на одну молекулу хитозана (см. вопрос 2) в стехиометричном поликомплексе? Если вам не удалось найти ответ на вопрос 2, примите количество ионогенных групп в молекуле хитозана равным  $N$ .

Энтальпия реакций образования полиэлектролитных комплексов близка к нулю, и эти реакции протекают благодаря высокой положительной энтропии. Повышение энтропии

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

связано с выделением в объем раствора малых ионов, изначально локализованных вблизи полииона.

5. Укажите, какие низкомолекулярные ионы выделяются в результате взаимодействия:

а) полиэлектролитов, выбранных вами при ответе на вопрос 1

б) хитозана и кислоты, соответствующей **В**. Если вам не удалось найти ответ на вопросы 1, 2 и 4, приведите примеры любых других пар полиэлектролитов (не более двух пар; в этом случае изобразите их структуры).

Повышение энтропии за счет высвобождения в объем раствора малых ионов частично компенсируется энтропийно невыгодным процессом соединения полиионов (изначально свободно распределенные во всем объеме раствора, после образования комплекса они локализованы в осадке нерастворимого комплекса). Примите во внимание, что энтропия связана с количеством микросостояний системы, которыми может быть реализовано заданное макросостояние.

6. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их склонности к образованию комплексов с хитозаном: трибромуксусная кислота **С**, кислота **А**, кислота, соответствующая соединению **В**. Массовая доля какого элемента будет максимальной в высушенном осадке комплекса, полученного реакцией хитозана со смесью этих кислот (каждая из них взята в избытке по сравнению со стехиометричным соотношением)?

## Задача 2

Авторам задачи №6 IChO-2015,  
большим ценителям свежесдобитого хлеба, посвящается

Готовка в вакууме (фр. *sous-vide*) – метод приготовления пищи, при котором мясо или овощи помещаются в пластиковый пакет с откачанным воздухом и медленно томятся при сравнительно низкой и точно контролируемой температуре, обычно в водяной бане. Данный метод имеет ряд преимуществ. Так, если речь идет о кусках мяса, которые принято отваривать или тушить, правильный подбор температуры (~60°C) позволяет полностью преобразовать мышечный коллаген (фибрилярный белок, составляющий основу соединительной ткани) в желатин при максимальном сохранении сочности блюда.

1. Напишите в общем виде уравнение реакции, которая лежит в основе превращения коллагена в желатин.

Цвет говядины на 90–95% обусловлен белком миоглобином, а точнее, соотношением трех его форм (различаются ионом и/или связанным с ним лигандом):

миоглобина (Mb), содержащего  $Fe^{2+}$  и молекулу воды;

оксимиоглобина (MbO<sub>2</sub>), содержащего  $Fe^{2+}$  и молекулу кислорода;

метмиоглобина (MMb<sup>+</sup>), содержащего  $Fe^{3+}$  и молекулу воды.

Парное мясо внутри куска более темное, чем снаружи, и практически не содержит ММб+. Метод *sous-vide* позволяет за счет контроля температуры и равномерности прогрева толщи куска мяса получить идеальные блюда с разной степенью прожарки, отличающиеся цветом мякоти.

Степень прожарки мяса (стейка)	Цвет	Температура приготовления, °C
Extra-rare or Blue ( <i>bleu</i> )	Ярко-красный	46–49
Medium ( <i>demi-anglais</i> )	Розовый в центре, более красный по периферии	60–65
Well done ( <i>bien cuit</i> )	Серо-коричневый	71
Overcooked ( <i>trop cuit</i> )	Черный	>100

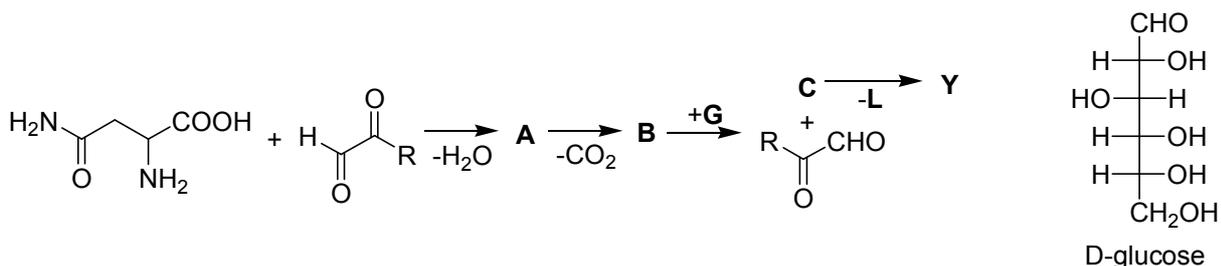
2. Определите, какая форма миоглобина (Mb, MbO<sub>2</sub> или ММб+) преобладает при каждой из перечисленных степеней прожарки стейков.
3. Укажите, какой еще процесс, протекающий при приготовлении мяса методом *sous-vide*, может обусловить разницу во вкусе в зависимости от степени прожарки.

Обычная жарка мяса на сковороде приводит к типичным запаху, цвету и вкусу блюда. Это связано, в том числе, с образованием продуктов реакции Майяра (протекает при  $t > 150^\circ\text{C}$ ). К недостаткам *sous-vide* относится невозможность реакции Майяра, что сказывается на восприятии блюда гурманами.

Соединение **X**, придающее блюду запах сливочного масла, образуется по реакции Майяра. Формула **X** может быть представлена в виде C<sub>p</sub>H<sub>q</sub>O<sub>r</sub>, и для нее справедливо два уравнения:  $p + q + r = 12$  (1) и  $p \cdot q \cdot r = 48$  (2).

4. Установите молекулярную формулу **X**, если содержание водорода в **X** по массе составляет более 7%.
5. Изобразите структурную формулу **X**, если данное соединение содержит 2 типа атомов С и по одному типу атомов Н и О.

С другой стороны, технология *sous-vide* позволяет избежать образования ряда токсичных для человека соединений, например **Y** (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO). Образование **Y** по реакции Майяра протекает из аминокислоты аспарагина и 1,2-дикарбонильного соединения (например, производного D-глюкозы 3-дезоксиглюкозона) в соответствии со следующей схемой, на которой представлены уравнения реакций:



Известно, что **G** и **L** – бинарные вещества.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

6. Изобразите структуру 3-дезоксиглюкозона в проекции Фишера.  
 7. Изобразите структурные формулы соединений **A** – **C**, **G**, **L** и **Y**.

Основную опасность для человека несет метаболит **Y** – вещество **Z**, обладающее мутагенным действием и образующееся из **X** ферментативно в одну стадию. Известно, что **Z** содержит 36.75% O и 41.38% C по массе и имеет в своей структуре асимметрический атом C.

8. Предложите структурную формулу **Z**.

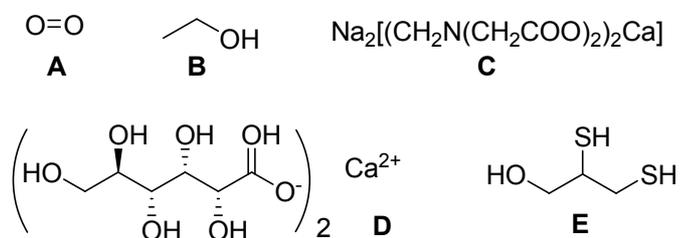
### Задача 3

*Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости; одна лишь доза делает яд незаметным.*  
*Парацельс*

Яды и их действие изучает токсикология. Ядами называют вещества, вызывающие нарушение жизнедеятельности организма при попадании в него в относительно небольших дозах (так, к летальному исходу для человека приводят уже 100 нг некоторых белковых токсинов и более 200 г поваренной соли). Поскольку человек ежедневно сталкивается с различными химикатами, знание токсикологических свойств веществ и возможных мер при отравлении ими жизненно важно. Вещества, ослабляющие действие яда на организм, называют антидотами.

1. В таблице содержатся названия встречающихся в химических лабораториях веществ (1 – 5), попадание которых в организм ведет к отравлению. На основании химических свойств, в листе ответов соотнесите вещество со структурой его антидота (**A** – **E**).

1	белый мышьяк
2	метиловый спирт
3	плавиковая кислота
4	свинцовый сахар
5	угарный газ



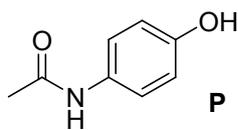
Любимым ядом в детективных историях является цианид. Его мишенью в организме является цитохром *c*-оксидаза - железосодержащий фермент дыхательной цепи. При отравлении цианидом калия или парами синильной кислоты требуется срочно вскрыть ампулу с изоамилнитритом и дать пострадавшему вдыхать его пары.

2. Изобразите структуру изоамилнитрита и запишите последовательность из трех уравнений реакций, протекающих в крови и объясняющих действие антидота. Помните, что кровь содержит гемоглобин! Несущественную часть органических молекул в реакциях можно обозначать R.

После оказания первичной помощи пациенту внутривенно вводят раствор тиосульфата натрия.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Задания

3. Запишите уравнение завершающей стадии детоксикации, если ее низкомолекулярными продуктами являются две серосодержащие частицы.



Часто причиной отравлений является передозировка лекарственных средств. При этом даже проверенные препараты, такие как **P**, становятся опасными. Токсичность **P** обусловлена продуктом его

одностадийного ферментативного превращения **P1** (9,40% N по массе), которое может протекать с участием одного из антидотов (**A** – **E**).

4. Установите структуру **P1**, если число атомов углерода в реакции не меняется.

Антидотом при таком отравлении служит вещество **PA** ( $C_5H_9NO_3S$ ), получаемое одностадийным синтезом из канонической аминокислоты. Оно является двухосновной кислотой ( $pK_a$  3.2 и 11.2), а его растворы обесцвечивают раствор  $KI_3$ . **PA** вступает в реакцию нуклеофильного присоединения к **P1**, единственным продуктом которой является ароматическое вещество **P2**.

5. Установите структуры **PA** и **P2**, приведите схемы реакций.

Передозировка **P** приводит к повреждениям печени с участием вещества **P1**.

6. Выберите в листе ответов, расхождение какой из биологически значимых молекул является причиной этого?

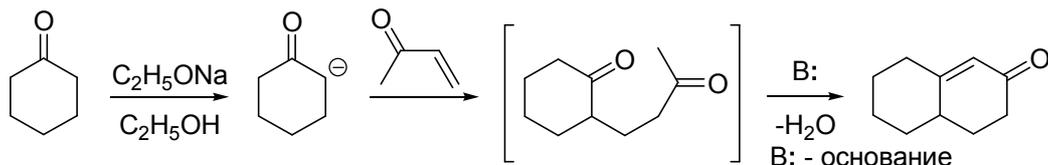
Одним из наиболее сильных (правда медленно действующих) ядов является **X1** – трехэлементное вещество, соль некоторого металла. Попадание внутрь даже 1 нг данного вещества может стать летальным: у пострадавшего постепенно развиваются тошнота, головная боль, гипертермия, кровоизлияния, расстройства ЖКТ и ЦНС. Известно, что числа атомов в формульной единице **X1** образуют геометрическую прогрессию, их сумма не превышает 15, а массовая доля углерода равна 16.2%.

7. Установите расчетом **X1** и приведите уравнение процесса, объясняющего токсичность данного вещества. Запишите реакцию термического разложения **X1**.

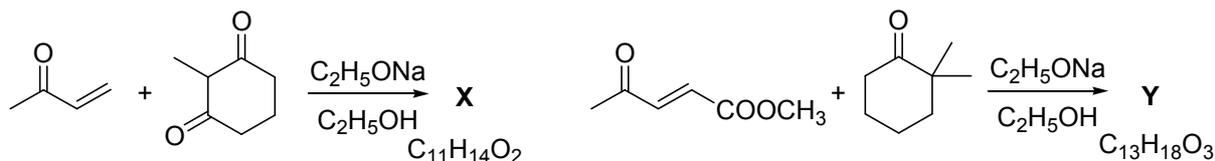
## РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Аннелирование по Робинсону является важной реакцией в синтезе природных соединений, антибиотиков, стероидов и т.д. Данная реакция состоит из следующих стадий: депротонирование кетона, присоединение образовавшегося аниона к метилвинилкетону (или его производному) по реакции Михаэля и последующая альдольно-кратоновая конденсация с образованием производного циклогексенона.

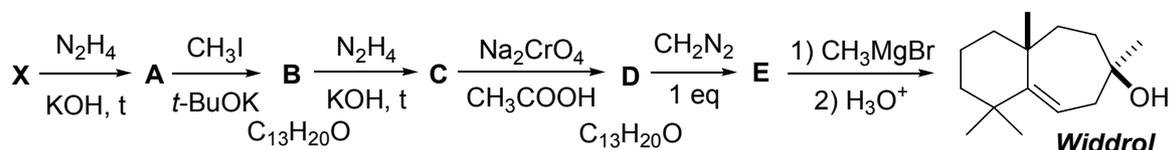


Ниже приведены две реакции. **X** – продукт аннелирования по Робинсону. Напротив, хотя образование **Y** включает стадию присоединения по Михаэлю, **Y** не содержит два аннелированных цикла, но содержит две разные группы C=O.



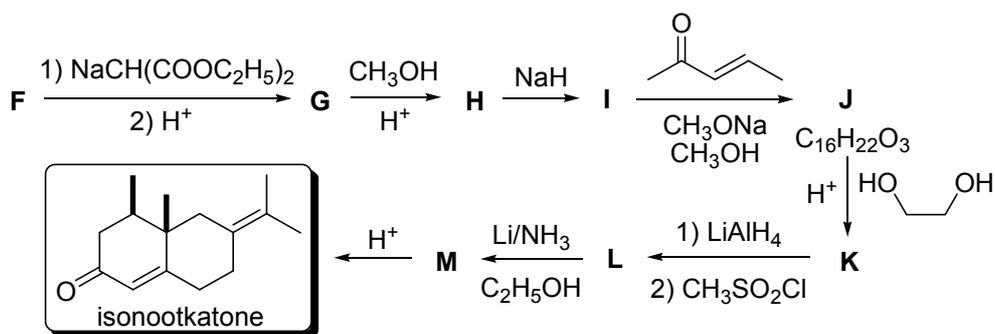
1. Напишите структурные формулы веществ **X** и **Y**.

Вещество **X** было использовано для синтеза рацемата терпеноида виддрол:



2. Напишите структурные формулы **A** – **E**.

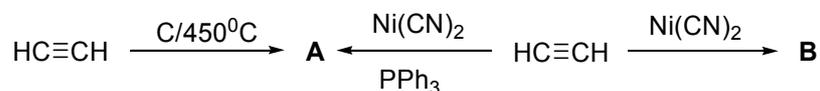
Аннелирование по Робинсону было использовано также для синтеза другого терпеноида – изонуткатона. Синтез начинается с дибромалкена **F**, спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого содержит 2 сигнала с интегральными интенсивностями 2:3, а одним из продуктов озонлиза которого является ацетон.



3. Напишите структурные формулы **F** – **M**.

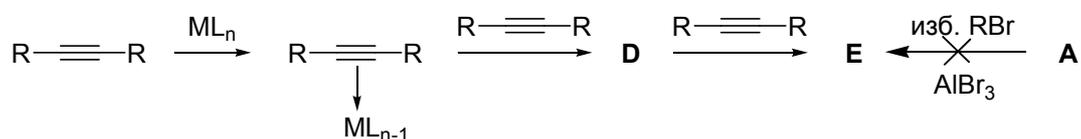
## Задача 2

Эффективным методом получения циклических соединений является циклоприсоединение, когда в одном реакционном акте образуются две или более связи. По числу атомов, участвующих в образовании цикла, по предложению IUPAC эти реакции классифицируют как  $(m+n+\dots)$ -циклоприсоединение.



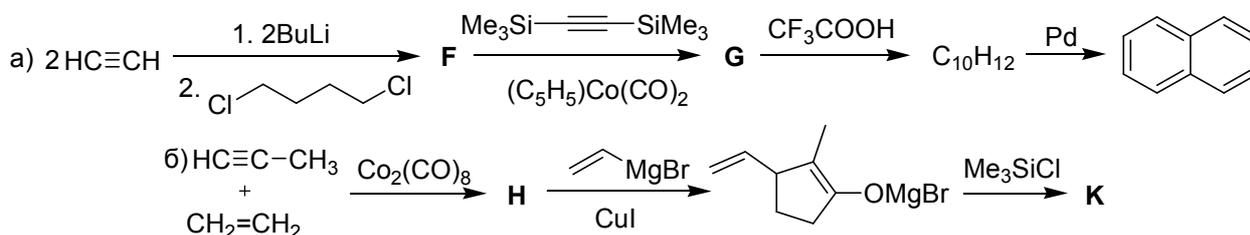
1. Установите структуры **A** и **B**, если  $M(\mathbf{A}) / M(\mathbf{B}) = 0.75$ .
2. Укажите тип реакций циклоприсоединения для **A** и **B**.

Использование в качестве катализаторов комплексов переходных металлов обеспечивает высокую селективность циклоприсоединения. Механизм образования **A** и его гомологов в присутствии комплекса  $\text{ML}_n$  можно представить следующим образом:



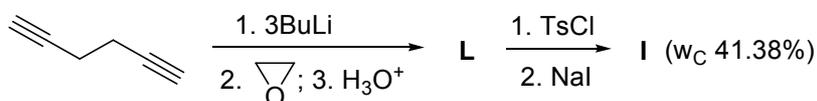
3. Установите структуры **D** и **E** для реакции, в которой в качестве катализатора используется комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ , если: а) **E** (спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого содержит дублет и мультиплет с относительной интенсивностью 6:1) – гомолог **A**; б) интермедиат **D**, являющийся формально продуктом  $(2+2+1)$ -циклоприсоединения, содержит 15.86% кобальта.
4. Напишите основной продукт реакции  $\mathbf{A} + 2\text{RBr}$  в присутствии  $\text{AlBr}_3$  в условиях кинетического контроля.

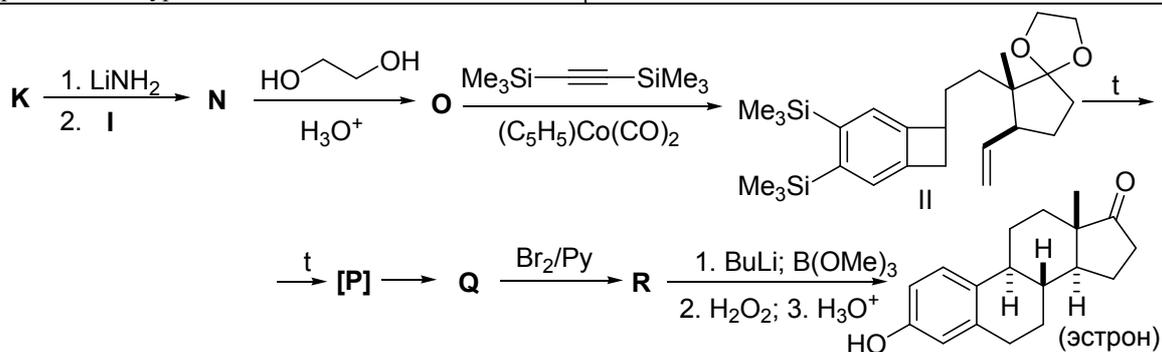
Циклоприсоединение в присутствии комплексов переходных металлов позволяет: а) получать полициклические структуры из нециклических предшественников; б) проводить циклизацию с одновременным введением функциональной группы:



5. Установите структуры **F**, **G**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , **H**, **K**.

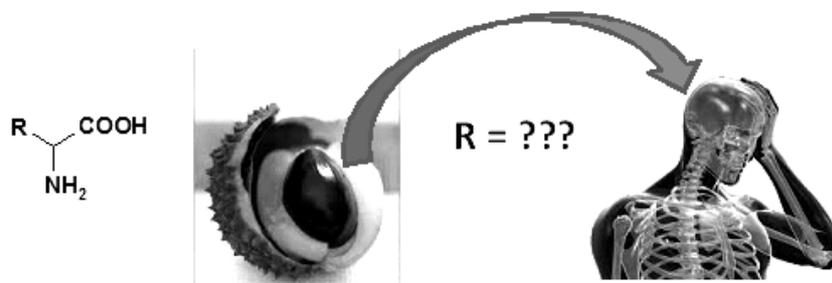
Уникальный набор методов циклоприсоединения обеспечивает синтез полициклических структур с одновременной сборкой нескольких циклов. Так, в синтезе полицикла – эстрона – в одной операции происходит образование трех циклов:



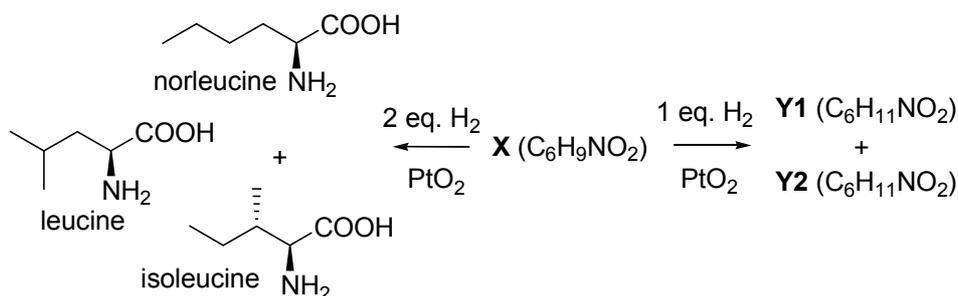


6. Расшифруйте вещества L, I, N, O, P, Q, R, если II, P, Q – изомеры, количество циклов в Q на два больше, чем в P.

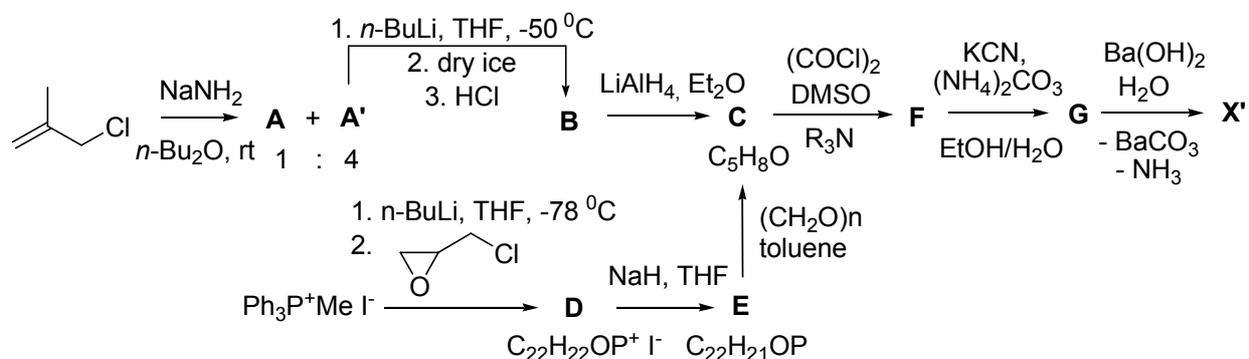
### Задача 3



В декабре 2015 года при расследовании эпидемиологической вспышки детской гипогликемической энцефалопатии в округе Музаффарпур индийского штата Бихар экспертами был сделан неожиданный вывод. Оказалось, что причиной данной вспышки была не инфекция, а  $\alpha$ -аминокислота X ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ ), которая содержится в семенах плодов фрукта личи. При попадании в организм она настолько понижает уровень сахара в крови, что может привести к летальному исходу. Данная аминокислота была впервые выделена британскими биохимиками еще 1962 году, и ее структура была установлена на основании данных о ее каталитическом гидрировании на катализаторе Адамса. При гидрировании кислоты X с одним эквивалентом водорода образуется смесь двух диастереомерных оптически активных кислот Y1 и Y2. В тоже время гидрирование кислоты X с двумя эквивалентами водорода приводит к смеси норлейцина, лейцина и изолейцина. Дополнительными данными, позволившими однозначно определить структуру, был спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , в котором наблюдался мультиплет с интегральной интенсивностью в 2 протона при 5.7 м.д.



Синтетические подходы к кислоте **X** были разработаны десятилетиями позже ее открытия. В 2006 в МГУ был осуществлен синтез смеси рацемических диастереомеров **X** (на схеме указано как **X'**). Синтез был осуществлен из ключевого интермедиата **C**, который можно получить двумя различными методами. В одном из методов исходным соединением является метилаллилхлорид, а в другом иодид трифенилметилфосфония.



1. Расшифруйте структуру аминокислоты **X**, укажите ее абсолютную конфигурацию в терминах *R,S*-номенклатуры, назовите ее по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите структурные формулы аминокислот **Y1** и **Y2**.
3. Расшифруйте схему синтеза смеси рацемических диастереомеров **X'**, если известно, что: а) вещество **A'** при нормальных условиях представляет собой газ, в его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует 2 сигнала, а в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  – 3 сигнала; б) вещество **E**, в котором атом фосфора пентакоординирован, является бициклическим; в) соединение **G** является производным имидазола (пятичленного цикла, содержащего два атома азота).