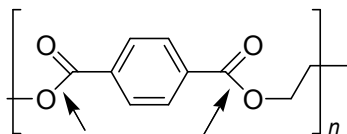
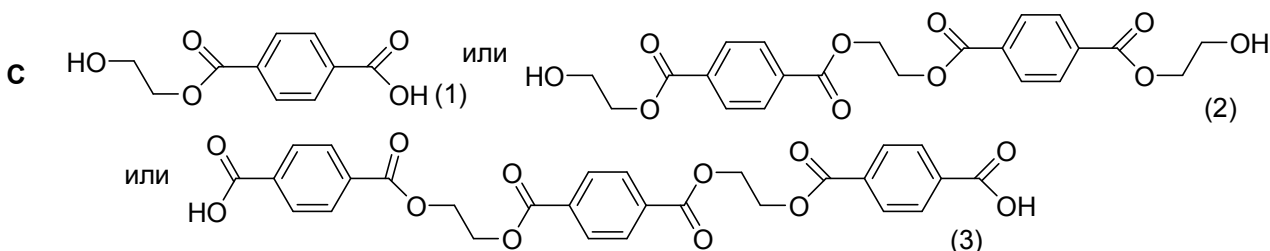
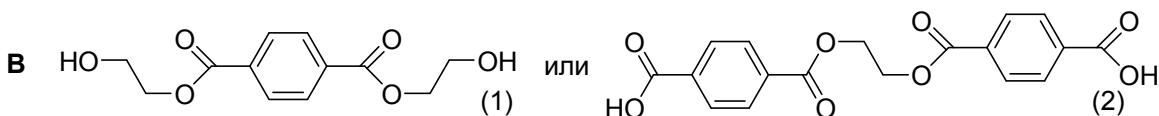
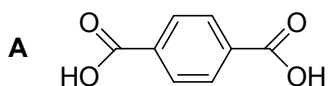


Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. В структуре ПЕТ есть только одно уязвимое место для фермента, катализирующего процесс гидролиза, – сложноэфирная связь (0.5 балла):

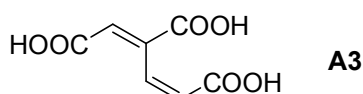


2. Так как мы установили, что процесс гидролиза затрагивает только сложноэфирные связи, то в соединениях **A**, **B** и **C** в качестве концевых групп выступают или гидроксильные, или карбоксильные группы. При этом с учетом соотношения общего числа атомов водорода и их типов в искомым молекулах можно заключить, что мы имеем дело с высоко симметричными соединениями. Комбинируя вышесказанное с ограничением по молярной массе, получаем: структура **A** определяется однозначно (терефталевая кислота), для **B** можно предложить две структуры, а для **C** – целых три.

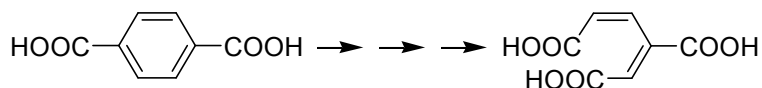


В действительности в случае соединений **B** и **C** происходит образование продуктов, помеченных знаком (1) (каждая структура по 0.5 балла, всего 3 балла).

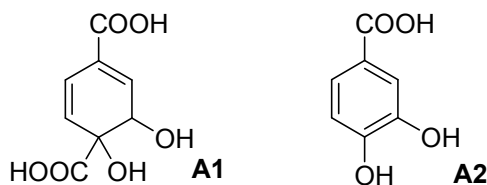
3. Так как мольные доли кислорода и водорода в соединении **A3** совпадают, то число атомов О равно числу атомов Н. Фрагмент молекулы **A3** (без двух функциональных групп Х) содержит 2 атома О и 4 атома Н. Тогда, предположив, что Х содержит x атомов О и y атомов Н, получаем уравнение: $2x + 2 = 2y + 4$, откуда $x = y + 1$. С учетом мольной доли С функциональная группа Х обязательно содержит углерод. Комбинируя эти данные, получаем, что Х – карбоксильная группа (–COOH). Отсюда структурная формула **A3** (0.25 балла за расчет, 0.5 балла за структуру, всего 0.75 балла):



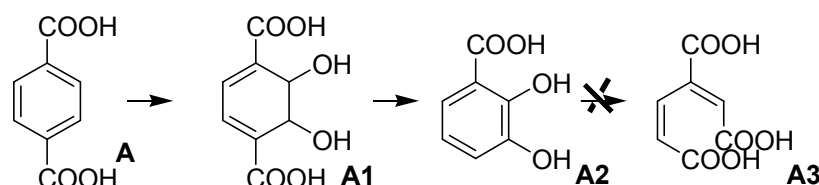
4. С целью сопоставления структур метаболитов **A** и **A3** представим переход $A \rightarrow A3$ в виде:



С учетом того, что на схеме представлены уравнения реакций, можно определить молекулярные формулы соединений **A1** ($C_8H_8O_6$) и **A2** ($C_7H_6O_4$). Отсюда, исходя из механизма реакций, можно установить формулы интермедиатов метаболического пути (каждая структура по 1 баллу, всего 2 балла):



Второй теоретически возможный вариант метаболизма не соответствует конечному продукту:

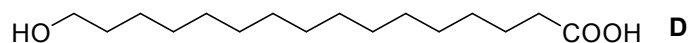


5. Бактерия *Ideonella sakaiensis* как минимум на двух стадиях метаболизма терефталевой кислоты использует молекулярный кислород, что свидетельствует об ее аэробности. Тот факт, что вещество **C** транспортируется внутрь бактерии из внеклеточного пространства говорит о том, что начальный ферментативный гидролиз PET протекает за счет фермента, выделяемого *Ideonella sakaiensis* на экспорт из клетки (0.75 балла).

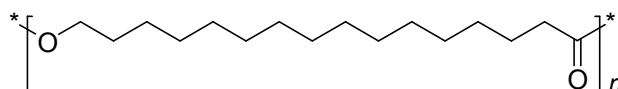
6. Площадь поверхности одной частицы PET-гранулята составляет: $S=4 \cdot \pi \cdot r^2 = 3.14 \text{ см}^2$. Соответственно, колония *Ideonella sakaiensis* в день будет уменьшать массу гранулы на: $3.14 \text{ см}^2 \cdot 13 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1} \cdot 1 \text{ сутки} = 0.41 \text{ мг}$. Начальная масса частицы PET-гранулята составляет: $= 754 \text{ мг}$, а 1% от ее массы – 7.54 мг . С учетом того, что при деградации 1% массы изменением площади сферы можно пренебречь (т.е. скорость процесса постоянна), получаем, что бактериям потребуется $7.54 / 0.41 \approx 18$ дней (1 балл).

7. Нетто-формула соединения **D**: $n(C) : n(H) : n(O) = \frac{70.54}{12.01} : \frac{11.84}{1.008} : \frac{17.62}{16.00} = 16 : 32 : 3$,

которая, с учетом ограничения молярной массы, является истинной $C_{16}H_{32}O_3$. Так как кутиназа гидролизует сложноэфирные связи PET, то, принимая во внимание специфичность фермента, можно предположить, что и кутин содержит сложноэфирные связи. При этом **D** может выступать в качестве единственного мономера, образующего кутин, поэтому его молекула должна содержать и карбоксильную, и гидроксильную группы. С учетом условий о строении молекулы **D**, приведенных в условии, получаем единственно возможную структуру (0.5 балла за расчет, 0.75 балла за структуру, всего 1.25 балла):

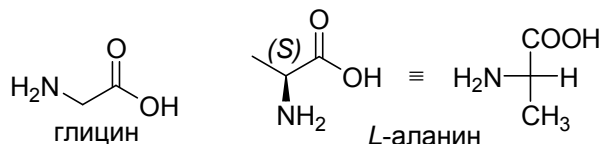


8. Полимер на основе 16-гидроксипальмитиновой кислоты (0.75 балла):

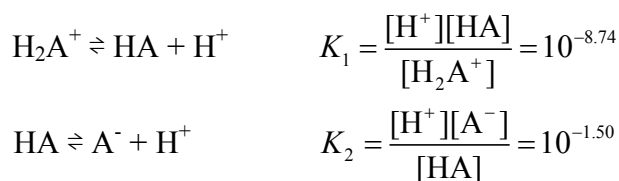


Задача 2 (авторы Швед А.М., Гладилин А.К.)

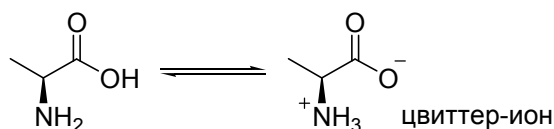
1. Из канонических α -аминокислот лишь одна (глицин, аминокусусная кислота) не обладает оптической активностью. Остальные аминокислоты, например, аланин (2-аминопропановая кислота) оптически активны и содержат, как минимум, один хиральный центр. В состав белков включаются только *L*-аминокислоты, что соответствует *S*-конфигурации α -углеродного атома, за исключением *L*-цистеина (ему соответствует *R*-конфигурация α -углеродного атома) и глицина (ахиральное соединение). (По 0.5 балла за примеры, по 0.25 балла за указание конфигурации и проекцию Фишера, всего 1.5 балла).



2. Кислотно-основные равновесия в растворах аминокислот можно представить в виде последовательности реакций диссоциации многоосновной кислоты. В сильнокислой среде аминогруппа протонирована, и аминокислота пребывает в виде положительно заряженных частиц H_2A^+ . В нейтральной среде аминокислота существует в нейтральной форме HA , которая в щелочной среде переходит в депротонированную отрицательно заряженную форму A^- (по 0.5 балла за каждое выражение, всего 1 балл):



3. Аминокислоты представляют собой вещества-амфолиты. Они содержат основную амино- и кислотную карбоксильную группы. В изоэлектрической точке, когда максимальная доля молекул обладает нулевым суммарным зарядом, аминокислота преимущественно находится в форме цвиттер-иона (внутренней соли) (0.25 балла за структуру аланина (указывать стереохимию необязательно), 0.25 балла за цвиттер-ионную форму, всего 0.5 балла).



4. В изоэлектрической точке суммарный заряд аминокислоты равен нулю, т.е. концентрации частиц H_2A^+ и A^- равны, а концентрация нейтрального цвиттер-иона максимальна. Используя выражения для K_1 и K_2 , получаем (0.5 балла):

$$[H_2A^+] = [A^-] \Rightarrow \frac{[H^+][HA]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{K_2}{[H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

pI (pH в изоэлектрической точке):

$$pI = -\log[H^+] = -\log(\sqrt{K_1 \cdot K_2}) = \frac{1}{2}(-\log K_1 - \log K_2) = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{8.74 + 1.50}{2} = 5.12$$

5. Поскольку протонирование амино- ($-\text{NH}_2$) и депротонирование кислотной ($-\text{AH}$) групп происходят независимо, молярные доли нейтральных форм данных групп:

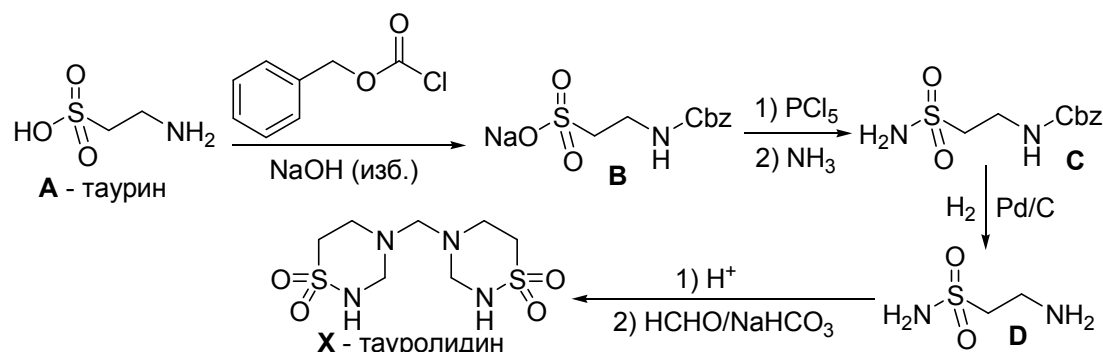
$$\alpha(-\text{NH}_2) = \frac{[-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_2] + [-\text{NH}_3^+]} = \frac{[-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_2] + [-\text{NH}_2] \frac{[\text{H}^+]}{K_1}} = \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-8.74}}{10^{-8.74} + 10^{-5.12}} = 2.40 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha(-\text{AH}) = \frac{[-\text{AH}]}{[-\text{AH}] + [-\text{A}^-]} = \frac{[-\text{AH}]}{[-\text{AH}] + [-\text{AH}] \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2} = \frac{10^{-5.12}}{10^{-5.12} + 10^{-1.50}} = 2.40 \cdot 10^{-4}$$

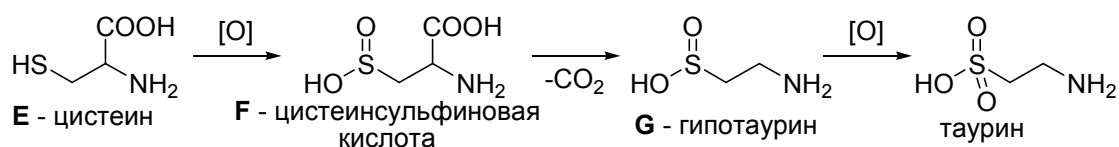
Тогда молярная доля полностью незаряженной формы **A** (по 0.5 балла за расчёты каждой молярной доли, всего 1.5 балла):

$$\alpha(-\text{NH}_2, -\text{AH}) = \alpha(-\text{NH}_2) \cdot \alpha(-\text{AH}) = (2.40 \cdot 10^{-4})^2 = 5.76 \cdot 10^{-8} (5.76 \cdot 10^{-6}\%)$$

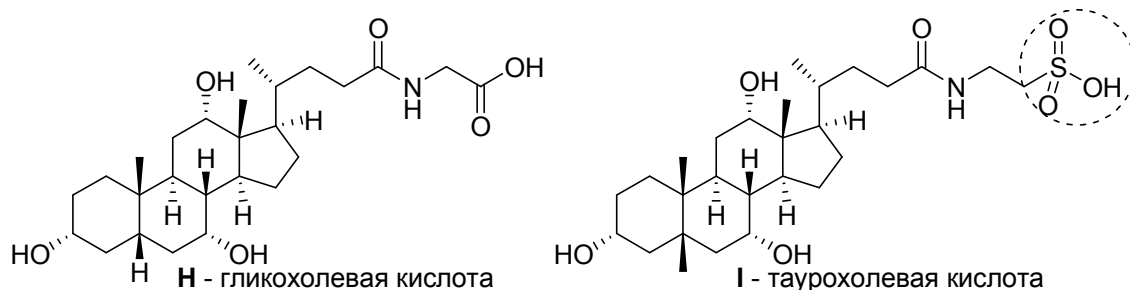
6. Поскольку **A** содержит амино- и кислотную группы, первая стадия – защита аминогруппы, вторая – образование хлорангидрида кислоты с последующим превращением в амид **C**. Затем происходит снятие защитной группы с образованием **D**, содержащего амидную и аминогруппы. Далее к **D** добавляют кислоту для выделения соответствующей соли и, наконец, получают тауролидин **X**, содержащий аминальные (аминоацетальные) группировки, действием формальдегида на нейтрализованный раствор **D**. Таким образом, **A** – 2-аминоэтансульфоновая кислота или таурин. $M(\text{A}) = M(\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_3\text{H}) = 125$ г/моль, а кислотные свойства **A** обеспечиваются сульфогруппой. Общая схема синтеза тауролидина (по 0.5 балла за структуры **A** – **D**, всего 2 балла):



7. Исходя из стадий биосинтеза **A**, аминокислота **E** должна иметь серосодержащую группу, подвергающуюся окислению, и 3 атома углерода. Условием удовлетворяет цистеин. В биосинтезе таурина из цистеина должны присутствовать стадии окисления S(II) до S(IV), S(IV) до S(VI) и декарбоксилирования. У некоторых млекопитающих (например, кошек) не происходит декарбоксилирование, а синтез прекращается на второй стадии. Тогда последовательность реакций такова (по 0.5 балла за каждую структуру, 0.5 балла за верный порядок стадий, всего 2 балла):

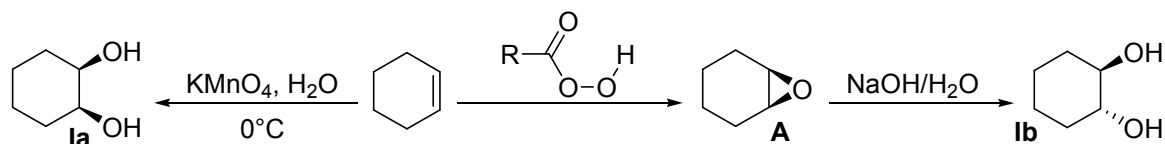


8. Глико- и таурохолевая кислоты – амиды, образованные соответствующими аминокислотами и холевой кислотой. Желчные кислоты и их конъюгаты участвуют в образовании мицелл с липидами пищи. При этом неполярные фрагменты конъюгатов ориентированы внутрь мицелл и контактируют с триацилглицеридами, а ионогенные группы экспонированы в просвет кишечника, что приводит к эмульгированию капель жира. Именно состояние эмульсии необходимо для эффективного расщепления жиров, которое осуществляется ферментом липазой. Так как неполярный фрагмент у глико- и таурохолевой кислот одинаковый, эффективность усвоения жиров будет определяться степенью диссоциации соответствующей кислотной группы. Таурохолевая кислота, обладая существенно более сильной кислотной группой, являясь более хорошим эмульгатором жиров (по 0.25 балла за каждую структуру, 0.25 балла за выбор соединения, 0.25 балла за функциональную группу, всего 1 балл).

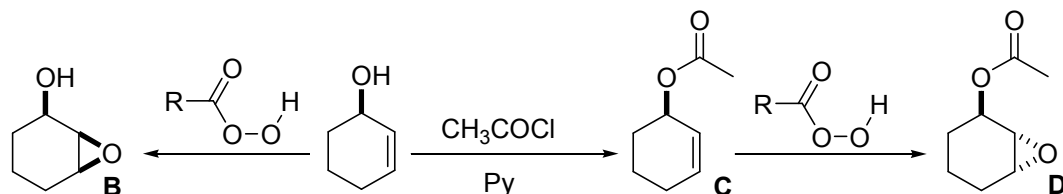


Задача 3 (автор Бахтин С.Г.)

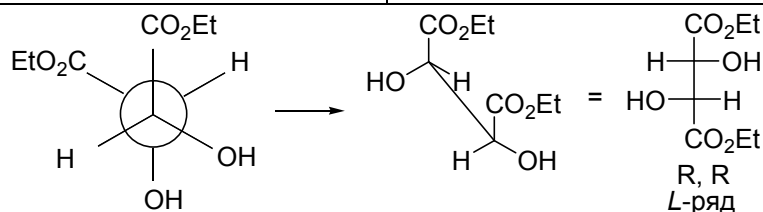
1. С учетом наличия элементов симметрии, **Ia** – *цис*-диол, **Ib** – его *транс*-изомер (три структурные формулы по 0.5 балла, всего 1.5 балла)



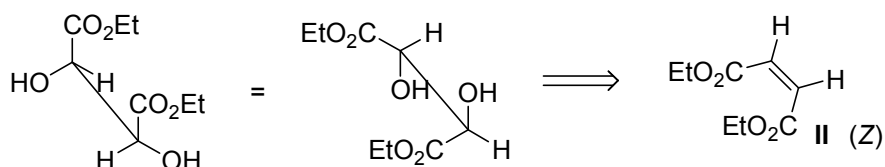
2. Донором водородной связи может быть только OH-группа, но не группа –OAc. Поэтому окисление циклогексенола идет с той же стороны, с которой находится гидроксигруппа (*син*-присоединение). Напротив, при окислении его ацетата определяющим является стерический контроль, то есть окисление идет *анти*- по отношению к объемной AcO-функции (три структурные формулы по 1 баллу, всего 3 балла).



3. В проекциях Фишера углеродный скелет главной цепи располагают по вертикали. Выполним конформационное превращение (структура (–)-DET в виде проекции Фишера – 0.5 балла, указание *L*-ряда – 0.5 балла, всего 1 балл)

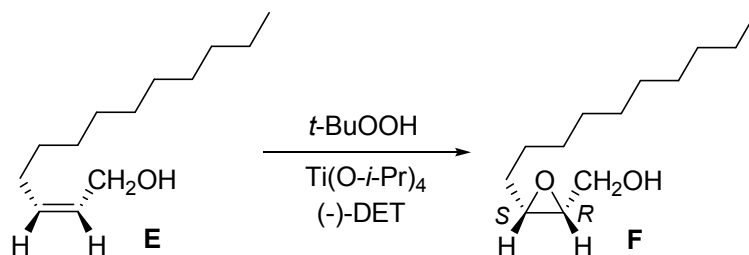


4. Из п. 1 следует, что последовательная обработка алкена надкислотой и водным раствором щёлочи приводит к *транс*-дигидроксилированию двойной связи. Тогда преобразуем структуру DET к конформации, где OH группы расположены в *транс*-положении друг к другу. Из этой конформации видно, что исходный алкен имеет *Z*-конфигурацию (1 балл за структурную формулу II).



5. Дублет и септет в спектре ЯМР ^1H , а также их относительная интенсивность указывают на наличие радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. То есть, алкоголят металла – $\text{Me}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_n$. При $n = 2$, **Me** – Mg (не подходит, т.к. это не переходный металл); при $n = 4$, **Me** – Ti, алкоголят $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ (1 балл за формулу алкоголята).

6. Нарисуем по названию структуру **E**, приведём её вид в соответствие с правилом Шарплесса, что позволяет определить стереохимию эпексидирования соединения **E**, то есть написать структурную формулу **F**. Атом C(2) в соединении **F** имеет абсолютную конфигурацию (*R*), а атом C(3) – абсолютную конфигурацию (*S*) (структура **E** – 0.5 балла, структура **F** – 1 балл, указание абсолютной конфигурации двух хиральных центров в **F** – по 0.5 балла, всего 2.5 балла).



Задача 4 (автор Беклемишев М.К.)

Подобные реакции с «замедлителями» называются реакциями Ландольта.

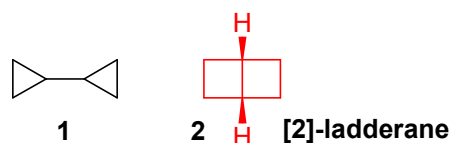
1. a) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 балл) (1)
- b) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ (1 балл) (2)
- c) Судя по временам появления молекулярного йода и концентрациям АК, эти величины пропорциональны друг другу ($\tau = \gamma[\text{АК}]$) с коэффициентом пропорциональности $\gamma = 3.1 \cdot 10^4$ (0.5 балла)
- d) Скорость реакции (1) при постоянном значении pH с учетом заданного условием первого порядка по йодид-иону: $-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$ (1 балл, всего 3.5 балла).

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
I теоретический тур	Решения

2. а) Среднюю скорость расходования АК можно оценить так:
 $-d[AK]/dt = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}/40 \text{ c} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}/16 \text{ c} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}/4 \text{ c} = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ M/c}$ (1 балл).
- б) Из $-d[AK]/dt = k_1[H_2O_2][\Gamma]$ найдем $k_1 = 3.1 \cdot 10^{-5}/(0.125 \cdot 0.05) = 0.0050 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (1 балл).
- в) Оценим скорость реакции (1) в условиях задания (д), зная k_1 : $d[I_2]/dt = k_1[H_2O_2][\Gamma] = 0.005 \cdot 0.05 \cdot 0.05 = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M/c}$. Учитывая, что реакция (2) быстрая и $d[I_2]/dt = -d[AK]/dt$, найдем, за какое время наработается концентрация йода, отвечающая указанной в задании $[AK]$: $\tau = [AK]/k_1[H_2O_2][\Gamma] = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M/c} = 100 \text{ c}$ (2 балла, всего 4 балла)
3. а) $-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2][\Gamma] + k_{Mo}[H_2MoO_5][\Gamma]$ (1 балл).
- б) В выражении из п. 2с появится дополнительный член ($k_{Mo}[H_2MoO_5][\Gamma]$), связанный с каталитическим действием молибдата: $\tau = [AK]/(k_1[H_2O_2][\Gamma] + k_{Mo}[H_2MoO_5][\Gamma]) = 1.25 \cdot 10^{-3} / (1.25 \cdot 10^{-5} + k_{Mo} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \cdot 0.05) = 50 \text{ c}$, откуда $k_{Mo} = 2.5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ (1 балл).
- в) $\tau = [AK]/(k_1[H_2O_2][\Gamma] + k_{Mo}[H_2MoO_5][\Gamma]) = 1.25 \cdot 10^{-3} / (1.25 \cdot 10^{-5} + 2.5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \cdot 0.05) = 25 \text{ c}$ (0.5 балла, всего 2.5 балла)

Задача 5 (автор Волочнюк Д.М.)

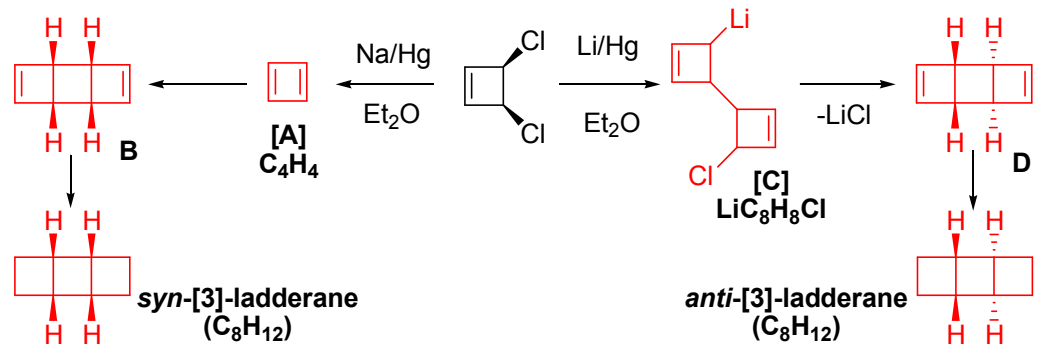
1. Предложенное решение не является самым эффективным, а скорее иллюстрирует логику, позволяющую решить эту задачу со стандартным набором навыков и знаний, характерных для преобладающего большинства участников олимпиады. Итак, для расшифровки структурной формулы [2]-ладдерана из степени его ненасыщенности, равной двум, делаем вывод, что это может быть алкин, диен, циклоалкен или бициклическое соединение. Далее можно нарисовать все возможные изомеры и выбрать из них те, что подходят по симметрии. Однако это займет слишком много времени. Присутствие всего двух сигналов в ^{13}C ЯМР спектре свидетельствует о его высокой симметрии. Из всех возможных углеродных скелетов такую высокую симметрию могут иметь только два приведенных ниже.



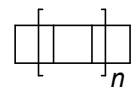
Обе эти структуры также имеют по 3 сигнала в ^1H ЯМР спектре, причем структура типа **2** может существовать только в *цис*-сочленении, как показано на рисунке (*транс*-сочленение невозможно из-за огромного напряжения). При выборе из этих двух структур [2]-ладдерану однозначно приписываем структуру **2**, так как она не имеет свободно вращающихся связей. Название этого соединения по номенклатуре **бицикло[2.2.0]гексан** (структура и название по 1 баллу).

2. Для ответа на этот вопрос можно продолжить топологические упражнения, а можно расшифровать соединения, исходя из химических соображений. Легко предположить, что интермедиат **A** – это антиароматический циклобутadiен (другие возможные изомеры C_4H_4 ,

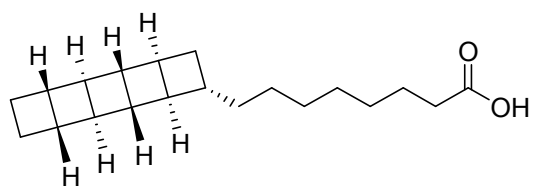
например, метиленоциклопропен и бутатриен не подходят ни с химической точки зрения, ни по симметрии возможных продуктов димеризации). Тогда соединение **B** – продукт димеризации циклобутана по реакции Дильса-Альдера, то есть *син*-сочлененный трициклический диен, гидрирование которого даёт *син*-[3]-ладдеран. Определив его структуру, можно тут же написать структуру *анти*-[3]-ладдеран, а также и вторую часть схемы (по 1 за ладдераны, а также за структуры **B** и **D**; по 0.5 за структурные формулы **A** и **C**, всего 5 баллов).



3. Из всего вышеобсуждённого можно сделать вывод о том, какова общая структурная формула $[n]$ -ладдерана (1 балл).



4. Проанализировав всю информацию, которая дана относительно структуры *пентациклоанаммоксовой кислоты*, можно однозначно определить ее структуру, которая изображена ниже (1 за скелет + 0.5 за относительную конфигурацию заместителя по отношению к циклам + 0.5 за абсолютную конфигурацию, всего 2 балла)



Задача 6 (автор Лиханов М.С.)

1. При горении металлы способны окислиться до оксидов, субоксидов, пероксидов, надпероксидов. Перебирая возможные степени окисления для металлов и типы их кислородных соединений, получим следующие варианты: M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , M_2O_2 , где M – неизвестный металл. Тогда, исходя из массовых долей кислорода, имеем 10 уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} \text{для случая } M_2O: \frac{16}{16+2x} = 0.45 \text{ и } \frac{16}{16+2x} = 0.41 \\ MO: \frac{16}{16+x} = 0.45 \text{ и } \frac{16}{16+x} = 0.41 \\ M_2O_3: \frac{48}{48+2x} = 0.45 \text{ и } \frac{48}{48+2x} = 0.41 \end{aligned}$$

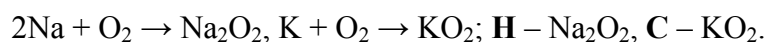
51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
I теоретический тур	Решения

$$\text{MO}_2: \frac{32}{32+x} = 0.45 \text{ и } \frac{32}{32+x} = 0.41$$

$$\text{M}_2\text{O}_2: \frac{32}{32+2x} = 0.45 \text{ и } \frac{32}{32+2x} = 0.41$$

Во всех случаях x – масса неизвестного металла. Решая уравнения, находим, что для варианта MO_2 с $\omega(\text{O}) = 45\%$ $x = 39.1$ – это калий. А для случая M_2O_2 и $\omega(\text{O}) = 41\%$ $x = 23.0$ – это натрий (1 балл за расчет).

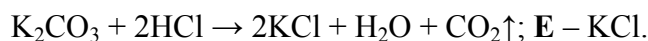
Таким образом, **A** и **B** – это щелочные металлы натрий и калий соответственно. Горение натрия приводит к образованию пероксида натрия, а калий сгорает с образованием надпероксида:



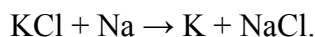
KO_2 поглощает углекислый газ с образованием карбоната и выделением кислорода:



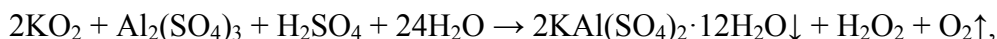
Взаимодействие карбоната калия с соляной кислотой – простая реакция обмена:



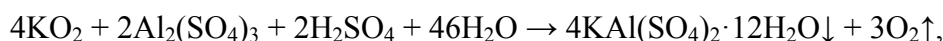
Получение калия из расплава его хлорида с парами натрия:



Прибавление надоксида калия к подкисленному раствору сульфата алюминия с последующим охлаждением – путь к росту красивых ограненных прозрачных кристаллов алюмокалиевых квасцов. При этом контролируемое и медленное добавление KO_2 к раствору вызывает выделение кислорода и образование H_2O_2 :

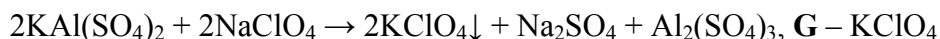


Неконтролируемое быстрое прибавление KO_2 приводит к распаду перекиси водорода и в результате реакции суммарно выделяется кислород:



F – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (любая из написанных реакций считается верной)

Раствор квасцов взаимодействует с раствором перхлората натрия с выпадением малорастворимого перхлората калия:



(по 0.5 балла за каждое вещество и уравнение реакции, всего 8.5 баллов)

2. Сдвиг равновесия в реакции $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{K} + \text{NaCl}$ связан с большей летучестью калия по сравнению с натрием (0.5 балла).

3. Известен пример комплекса натрия с криптаном – криптат натрия, в котором происходит разделение Na^+ и Na^- , аналогичная ситуация наблюдается и в комплексе натрия с 15-краун-5 эфиром (по 0.25 балла за каждый комплекс, всего 0.5 балла).

4. Интерметаллид Na_2K (0.5 балла).

Задача 7 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Формула **X** – Ca_3SiO_5 (или $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), формула **Y** – Ca_2SiO_4 (или $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

Если записать состав компонентов из таблицы с помощью оксидов и сравнить с их обозначениями, то можно увидеть принцип обозначения: $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (или $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) – C_4AF , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (или $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – C_3A . Буквой **C** обозначается оксид кальция CaO , буквой **A** – оксид алюминия Al_2O_3 , буквой **F** – оксид железа Fe_2O_3 , буквой **M** – оксид магния MgO . Тогда оксид кремния SiO_2 должен обозначаться буквой **S**. Нижний индекс показывает количество формульных единиц данного оксида в веществе. Международное обозначение **X** – C_3S , **Y** – C_2S (по 0.25 балла за формулу и обозначение **X** и **Y**, всего 1 балл)

2. Расчет будем вести на 100 г портландцемента, а затем (для 100 т цемента) все величины увеличим в 10^6 раз.

В 100 г цемента должно содержаться 3.00%, или 3.00 г SO_3 , для чего к клинкеру следует

добавить $\frac{3.00}{M(\text{SO}_3)} \cdot M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 6.45$ г гипса, который при смешивании с клинкером

частично обезвоживается и превратится в $\frac{6.45}{M(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})} \cdot M(\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) = 5.44$ г

алебастра (0.5 балла). Тогда масса клинкера в 100 г цемента должна быть равна $(100 - 5.44) = 94.56$ г.

В клинкере должно содержаться $94.56 \cdot 0.015 = 1.418$ г MgO . Массовая доля MgO в периклазе составляет $(1.00 - \omega(\text{SiO}_2)) = 0.915$, поэтому необходимо $\frac{1.418}{0.915} = 1.55$ г периклаза (0.5 балла).

С учетом массовых долей компонентов в клинкере масса CaO в нем должна быть равна:

$$M(\text{CaO}) \cdot \left[3 \cdot \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_3\text{S})}{M(\text{C}_3\text{S})} + 2 \cdot \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_2\text{S})}{M(\text{C}_2\text{S})} + 4 \cdot \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_4\text{AF})}{M(\text{C}_4\text{AF})} + 3 \cdot \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_3\text{A})}{M(\text{C}_3\text{A})} \right] = 63.82 \text{ г.}$$

Для образования такого количества CaO необходимо $M(\text{CaCO}_3) \cdot \frac{63.82}{M(\text{CaO})} = 114.0$ г CaCO_3 .

Массовая доля CaCO_3 в известняке равна $(1.00 - \omega(\text{SiO}_2)) = 0.915$, поэтому необходимо $\frac{114.0}{0.915} = 124.6$ г известняка (0.5 балла)

Количество Al_2O_3 и Fe_2O_3 в клинкере должно быть равно соответственно:

$$\frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_4\text{AF})}{M(\text{C}_4\text{AF})} + \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_3\text{A})}{M(\text{C}_3\text{A})} = 0.0586 \text{ моль и } \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_4\text{AF})}{M(\text{C}_4\text{AF})} = 0.0165 \text{ моль.}$$

Обозначим массы (в граммах) необходимых глины (состоит из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 и Fe_2O_3) и железной руды (состоит из Fe_2O_3 , SiO_2 и Al_2O_3) через **a** и **b** соответственно. Поскольку эти оба минерала содержат одновременно Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составим уравнения баланса массы этих компонентов:

$$0.0586 = \frac{a \cdot (1.00 - \omega(\text{SiO}_2) - \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3))}{M(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} + \frac{b \cdot \omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$0.0165 = \frac{b \cdot (1.00 - \omega(\text{SiO}_2) - \omega(\text{Al}_2\text{O}_3))}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} + \frac{a \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Решая систему приведенных двух уравнений с двумя неизвестными, получим $a = 17.12$ и $b = 2.12$, следовательно, необходимо 17.12 г глины (1 балл) и 2.12 г железной руды (1 балл).

Количество SiO_2 в клинкере должно быть равно $\frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_3\text{S})}{M(\text{C}_3\text{S})} + \frac{94.56 \cdot \omega(\text{C}_2\text{S})}{M(\text{C}_2\text{S})} = 0.3451$ моль,

или $0.3451 \cdot M(\text{SiO}_2) = 20.71$ г. В периклазе содержится $1.55 \cdot 0.085 = 0.132$ г SiO_2 , в известняке содержится $124.6 \cdot 0.085 = 10.59$ г SiO_2 , в глине содержится $17.12 \cdot 0.085 + 2 \cdot M(\text{SiO}_2) \cdot \frac{17.12 \cdot (1.00 - \omega(\text{SiO}_2) - \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3))}{M(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 8.375$ г SiO_2 и в железной руде содержится

$2.12 \cdot 0.085 = 0.180$ г SiO_2 . Тогда дополнительно необходимо $(20.71 - 0.132 - 10.59 - 8.375 - 0.180) = 1.43$ г кварцевого песка. Соответственно, для получения 100 т портландцемента необходимо 6.45 т гипса, 1.55 т периклаза, 124.6 т известняка, 17.12 т глины и 2.12 т железной руды и 1.43 т кварцевого песка (1 балл, всего 4.5 баллов).

3. В 100 г портландцемента содержится: в составе алебастра 3.00 г SO_3 , $\frac{3.00}{M(\text{SO}_3)} \cdot M(\text{CaO}) = 2.10$ г CaO и $0.5 \cdot \frac{3.00}{M(\text{SO}_3)} \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0.3375$ г ≈ 0.34 г H_2O ; в составе клинкера 1.418 г ≈ 1.42 г MgO, 63.82 г CaO, $0.0586 \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.98$ г Al_2O_3 , $0.0165 \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.64$ г Fe_2O_3 и 20.71 г SiO_2 . Массовые доли оксидов в портландцементе соответственно равны:

Оксид	SO_3	H_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
$\omega, \%$	3.00	0.34	65.92	20.71	5.98	2.64	1.42

(по 0.5 балла за каждый оксид, всего 3.5 балла)

4. Для расчёта LSF следует использовать массовую долю только того CaO, который входит в состав клинкера, т.е. 63.82%.

$$\text{LSF} = \frac{63.82}{2.80 \cdot 20.71 + 1.18 \cdot 5.98 + 0.650 \cdot 2.64} = 0.956 \text{ или } 95.6\%. \quad (1 \text{ балла})$$

Следует отметить, что LSF в реальности лежит в пределах 92% – 98%.

Задача 8 (автор Гулевич Д.Г.)

1. В таблице приведены две группы ионов металлов, потенциал восстановления которых либо больше, либо меньше 0 В. Введение ионов металлов, электродный потенциал восстановления которых лежит выше стандартного водородного электрода, приводит к протеканию конкурентной по отношению к восстановлению протонов реакции образования металлической

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
I теоретический тур	Решения

фазы. Если же электродный потенциал восстановления иона металла лежит ниже этого значения, то в системе происходят реакции ионов с h^+ , следовательно, увеличивается разделение заряда и скорость целевого процесса. Таким образом, для допирования фотокатализатора можно использовать платину, серебро, медь и рутений (каждый металл по 0.25 балла, всего 1 балл)

2. а) Ширина запрещённой зоны для наночастицы TiO_2 радиусом 2 нм:

$$E_g = 3.0 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} + \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot (2 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0.74 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} - \frac{1.8 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 184 \cdot 2 \cdot 10^{-9}} =$$

$$= 4.98 \cdot 10^{-19} + 1.67 \cdot 10^{-21} - 3.22 \cdot 10^{-22} = 4.99 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 3.13 \text{ эВ}.$$

Таким образом, ширина запрещённой зоны увеличилась на 0.12 эВ (расчёт E_g – 0.5 балла)

б) Так как $E_g(R) > E^0$, то длина волны поглощаемого излучения уменьшается (0.25 балла)

в) $\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} = 0.74 m_e$. Так как $m_e^* = 12.5 m_h^*$, то $\frac{12.5 m_h^* \cdot m_h^*}{12.5 m_h^* + m_h^*} = 0.74 m_e$, и $m_h^* = 0.8 m_e$,

$m_e^* = 12.5 \cdot 0.8 m_e = 10 m_e$ (расчёт m_e^* и m_h^* по 1 баллу, всего 2.75 балла)

3. Учитывая, что для восстановления водорода, необходимо два электрона, получим:

$n_e = 2V_{\text{макс}} N_A / 60 \text{ с} = 2 \times 5.6 \cdot 10^{-6} \times 6.02 \cdot 10^{23} / 60 = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ электронов/с}$. Удельная мощность

источника света

$$\frac{P}{n_p} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Тогда

$$\frac{n_p}{t} = \frac{\lambda \cdot P}{h \cdot c} = \frac{421 \cdot 10^{-9} \cdot 0.067}{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ фотонов/с}.$$

Квантовый выход $\phi = (1.1 \cdot 10^{17} / 1.4 \cdot 10^{17}) \cdot 100\% = 78.6\%$, т. е. каждые 100 фотонов, попадающих на фотокатализатор, генерируют 79 электронов, участвующие в реакции получения водорода. В пересчёте на молекулярный водород $\phi(H_2) = \phi/2 = 39.3\%$ (расчёт n_e – 1 балл, n_p – 2 балла, ϕ – 0.25 балла, $\phi(H_2)$ – 0.25 балла, всего 3.5 балла)

4. а) Единицы измерения x и y , приведённые на графике, указывают на то, что он был построен в координатах $y = 1/W(H_2)$, $x = 1/C_A$; (сопоставление осей x и y по 0.5 балла)

б) При построении графика выражение для скорости выделения водорода было переписано в виде

$$\frac{1}{W_{H_2}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_A} \cdot \frac{1}{C_{O_A}}$$

В уравнении $y = 3.27 + 1.78x$, $3.27 = 1/k$ тангенс угла наклона равен $1.78 = 1/kK_A$. Тогда $k = 0.306 \text{ ммоль/ч}$, $K_A = 1.84 \text{ л/моль}$ (расчёт k – 0.75 балла, K_A – 1 балл, всего 2.75 балла)