

ПРОЕКТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

11 класс

Решение №1

1. Из описания элемента становится понятно, что речь идёт о кремнии. Кремний активно используется в атомной промышленности, на его основе создают процессоры и множество других компонентов микроэлектроники. Ну и конечно, на каждом пляже можно найти песок, общая формула которого SiO_2 . Кремний также является ближайшим аналогом углерода, поэтому некоторые учёные предполагают, что на отдалённых планетах могла зародиться не углеродная, а кремниевая жизнь.

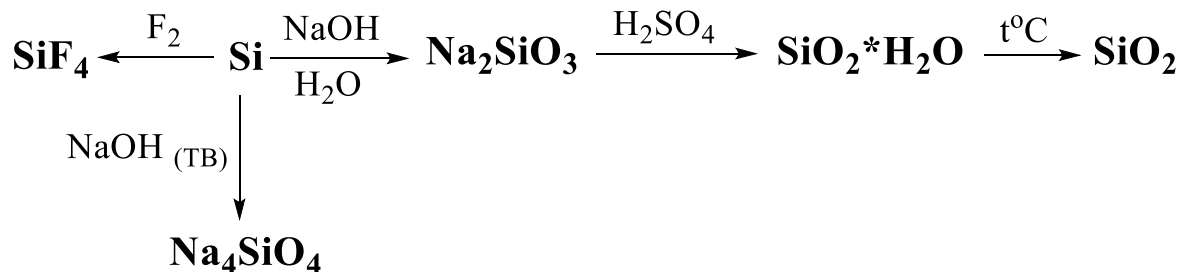
Также можно предположить, что вещество **A** является некоторым фторидом элемента **X**. Исходя из массовой доли фтора в **A** несложным перебором получаем:

| Кол-во фтора в A | Молярная масса X |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 7 (Li) |
| 2 | 14 (N) |
| 3 | 21 |
| 4 | 28 (Si) |
| 5 | 35 |

LiF неплохо подходит по цифрам, однако далее по условиям задачи и описанию элемента можно отбросить этот вариант.

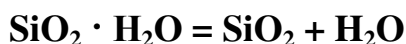
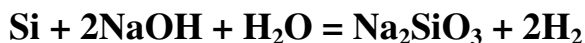
NF_2 попросту не существует.

Остаётся единственный вариант – SiF_4 , что подтверждает наши предположения.



| | | |
|---|--------------------------------------|---|
| X – Si | A – SiF_4 | B – Na_2SiO_3 |
| C – $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | D – SiO_2 | E – Na_4SiO_4 |

2.



3. Конечно, как уже было сказано ранее, кремний в виде SiO_2 является основным компонентом песка. Соответственно, это вещество **D**. Помимо приведённых в тексте

задачи примеров кремний также встречается в составе солнечных батарей и различных полимеров – силиконов. В принципе любой адекватный ответ засчитывается.

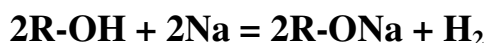
4. Действительно, крупнейший в мире центр современных инноваций и инвестиций – Кремниевая долина.

Критерии оценивания

| Пункт | Балл |
|--|-----------|
| 1. Верно определены вещества X, A – E – 12 баллов (по 2 балла за каждое вещество) | 12 баллов |
| 2. Верно написаны уравнения реакций – 5 баллов (по 1 баллу за каждое уравнение реакции, если вещества верные, а уравнено неверно – 0.5 баллов) | 5 баллов |
| 3. Верно указано вещество D (SiO ₂) в качестве песка – 1 балл. Любое верное применение кремния, не описанное в задаче – 1 балл. | 2 балла |
| 4. Верно указано название – 1 балл | 1 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение №2

1. Исходя из описание веществ, можно предположить, что речь идёт и некотором спирте и карбоновой кислоте. Оба они взаимодействуют с металлическим натрием с выделением водорода, оба могут быть получены в процессе брожения, оба проявляют кислотные свойства. Рассмотрим общую реакцию взаимодействия -ОН группы с металлическим натрием.



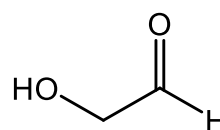
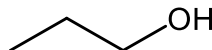
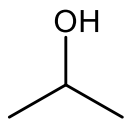
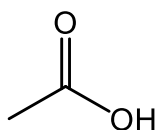
Таким образом:

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{0.18667}{22.4} = 0.00833 \text{ моль}$$

$$n(R-OH) = 2 \cdot n(H_2) = 0.01666 \text{ моль}$$

$$M(R-OH) = \frac{m(R-OH)}{n(R-OH)} = \frac{1}{0.01666} = 60 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

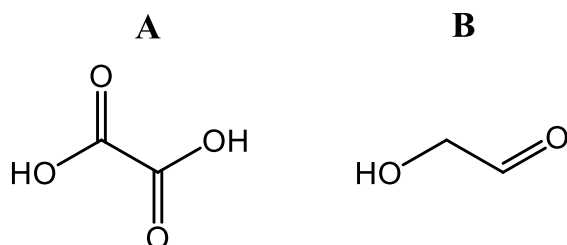
Такая молярная масса соответствует 4-м веществам, подходящим под описание вещества В:



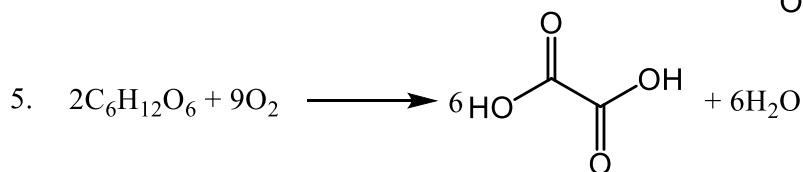
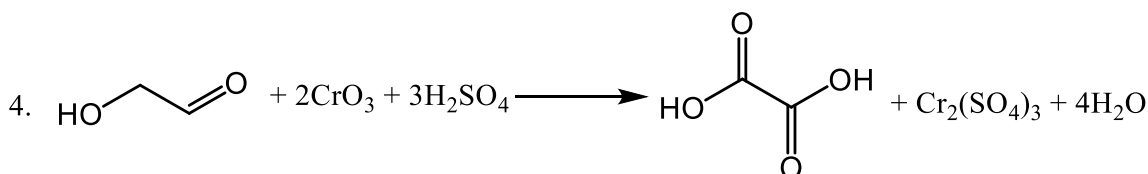
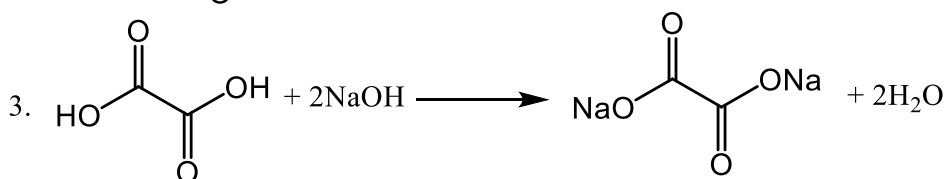
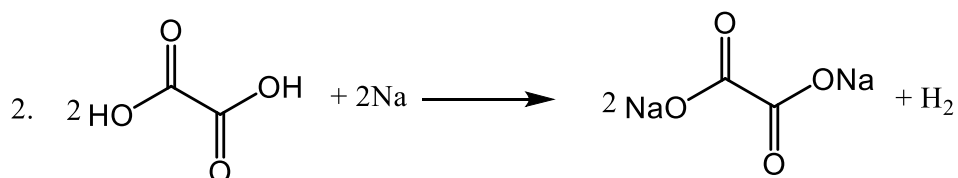
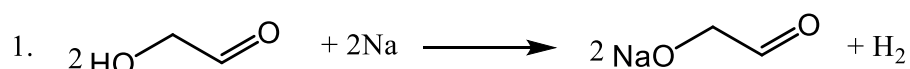
Все они реагируют с металлическим натрием с выделением водорода. Однако если взглянуть на следующий пункт и заметить, что действием CrO₃ в H₂SO₄ на вещество В должно получаться вещество А, можно легко отместить неверные варианты:

1. Уксусная кислота вообще не будет окисляться в данных условиях
2. Изопропанол окислится оксидом хрома до ацетона, который не реагирует с металлическим натрием
3. Пропанол-1 неплохо подходит под условия. При его окислении получается пропановая кислота, которая реагирует как с металлическим натрием, так и с гидроксидом. При этом, она может быть получена в результате пропионовокислого брожения. Однако, пропионовая кислота не так часто встречается в растениях, а пропионат кальция растворим в воде и не оседает в почках.
4. Гликолевый альдегид окисляется в данных условиях до щавелевой кислоты, которая также является продуктом щавелевокислого брожения. Помимо этого, щавелевая кислота гораздо более распространена в природе, а оксалаты кальция – одни из компонентов почечных и мочевых камней.

Таким образом:

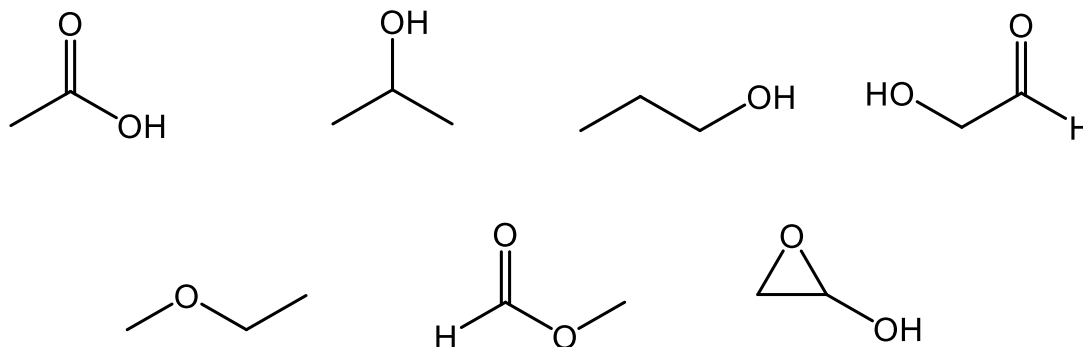


2.



3. Как уже было сказано ранее **A** – щавелевая кислота, а соответствующий вид брожения – щавелевокислое.

4. Данный пункт также уже был частично решён. Четыре изомера, реагирующих с металлическим натрием мы назвали. Помимо этого существуют также соответствующие эфиры – простой и сложный, а также нестандартное производное оксирана.



Критерии оценивания

| Пункт | Балл |
|--|-----------|
| 1. Верно определены вещества А и В – 6 баллов (по 3 балла за каждое). | 6 балла |
| 2. Верно написаны уравнения <i>реакций 1-5</i> – 5 баллов (по 1 баллу за каждую реакцию) | 5 баллов |
| 3. Верное название А – 1 балл Верное название брожения – 1 балл | 2 балла |
| 4. Верно изображены все изомеры – 7 баллов (по 1 баллу за каждый изомер) | 7 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение №3

1.

1 – Двугорлая колба

2 – Капельная воронка

3 – Обратный холодильник

4 – Магнитная мешалка с нагреванием

5 – Якорь магнитной мешалки

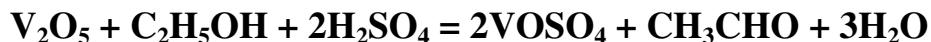
2.

Для оксида **P** рассчитаем молярную массу исходя из массовой доли кислорода:

| Формула оксида | Молярная масса оксида, г\моль | Молярная масса элемента, г\моль |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Э ₂ O | 36.37 | 10.12 (В?) |
| ЭO | 36.37 | 20.37 (Ne?) |
| Э ₂ O ₃ | 109.12 | 30.56 (P?) |
| ЭO ₂ | 72.74 | 40.74 (Ca?) |
| Э ₂ O ₅ | 181.96 | 50.98 (V) |

Лучше всего как по массе, так и по химической правдоподобности подходит оксид ванадия V_2O_5 . Это подтверждается и химическими свойствами: при кипячении этанолом в кислой среде V^{+5} переходит в V^{+4} , имеющий голубую окраску.

Реакция 1:



Далее при добавлении ацетилацетона образуется известный комплекс ацетилацетонат ванадия:

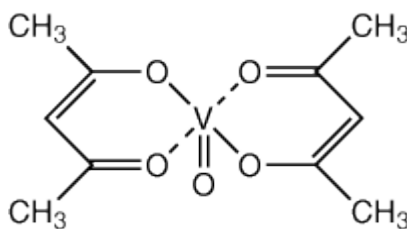
Реакция 2:



Состав комплекса также подтверждается расчётами:

$$M(X) = \frac{12 \cdot 10}{0.4529} = 264.96 \text{ г/моль}$$

3. X – известный комплекс ацетилацетонат ванадила.



4. В данном процессе этанол играет роль не только восстановителя, но и полярного органического растворителя.

Критерии оценивания

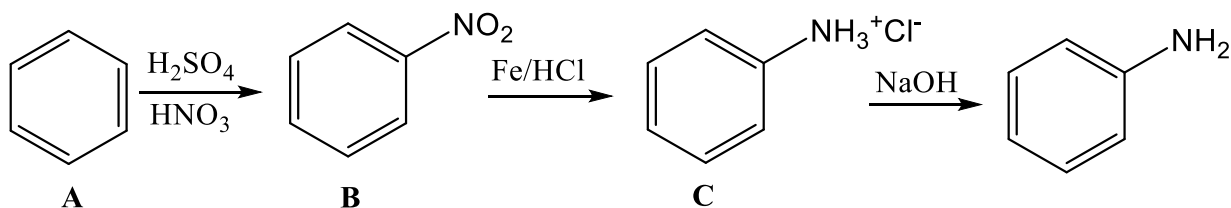
| Пункт | Балл |
|---|-----------|
| 1. Верно определены составляющие установки 1-5 – 5 баллов (по 1 баллу за каждый) | 5 баллов |
| 2. Верно определены вещества Р и X – 4 балла (по 2 балла за каждое). Верно написаны уравнения реакций – 4 балла (по 2 балла за каждое) | 8 баллов |
| 3. Верное название комплекса – 2 балла Верная структура комплекса – 3 балла | 5 балла |
| 4. Верно указаны роли спирта – 2 балла (по 1 баллу за каждую роль) | 2 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение №4

1) По исторической справке сразу становится ясным, что вещество А – бензол.

Проведем расчёт по массовым долям элементов вещества **D**

Рассчитаем отношение количества атомов серы к атомам азота: $n(S) : n(N) = 14,01/32 : 12,27/14 = 0,438 : 0,876 = 1:2$, т.е на каждый атом серы приходится по 2 атома азота



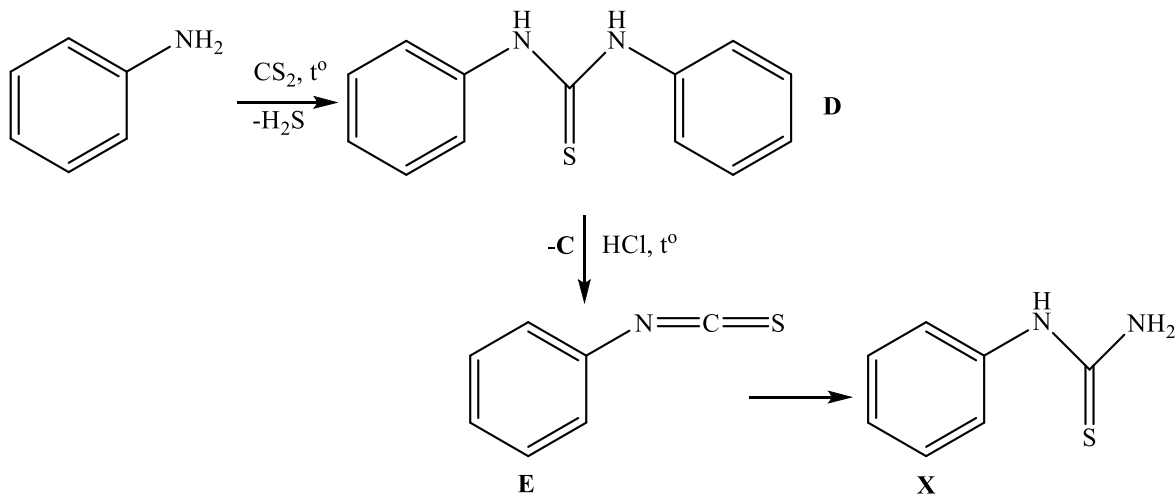
Поскольку продукт **D** получается из анилина и сероуглерода, то помимо азота и серы в его состав может входить только углерод и водород.

Если предположить, что сера в этом соединении одна, то $M(\mathbf{D}) = 32/0,1405 = 227,76$ г/моль. Тогда, на углерод и водород приходится $227,76 - 32 - 28 = 168$ г/моль, что соответствует 13 углеродам и 12 водородам

В общем виде, $a\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + b\text{CS}_2 = c\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} + \text{неизвестное}$

Логично предположить, что $a=2$, $b=c=1$, тогда неизвестное H_2S

D – дифенилмочевина



В последующей реакции протекает реакция элиминирования фенилизоцианата – **E**. В дальнейшем присоединение аммиака приводит к образованию искомого продукта **X**.

2) Нитрующая смесь

| Пункт | Балл |
|--|-----------|
| 1. Правильно написана структурная формула вещества А-Е – по 2 балла за каждое (суммарно 10) Правильно написана структурная формула вещества Х – 3 балла | 13 баллов |
| 2. Правильное название – 1 балл, за приведенный механизм – 1 балл. Главное, чтобы был получен катион нитрония | 2 балла |
| 3. Правильное название – 1 балл | 1 балл |
| 4. Правильный расчет количества литров морской воды – 2 балла Правильный расчет массы в граммах (можно мг) вещества А – 2 балла | 4 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение №5

1. Исходя из условия, либо же построив приблизительный график по точкам, можно получить, что зависимость является линейной вида $y = ax + b$, поэтому просто необходимо подставив нашу высоту пика либо в график, либо в уравнение зависимости (не подумайте, что в условии точки даны с ошибками, просто они имеют погрешность). Получаем

| | | | |
|---------------------------|-------------|--------------------------------|---------|
| уравнение | зависимости | примерно | равное: |
| $h = 960 \cdot C + 0,4$, | откуда | $C \approx 6,15 \cdot 10^{-3}$ | моль/л. |

2. Найдем количество моль:

$$n = C \cdot V = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,020 \text{ мл} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

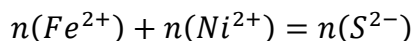
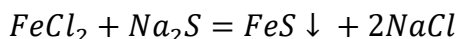
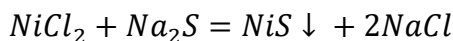
$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,0345 \text{ г}}{1,23 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = 280,68 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NiX}_i \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Ni}) + 7M(\text{H}_2\text{O}) + iM(\text{X})$$

$$iM(\text{X}) = (280,68 - 58,69 - 7 \cdot 18) \text{ г/моль} \approx 96 \text{ г/моль}$$

Для Ni^{2+} и $i = 1$ логично предположить, что X является сульфат-анионом, а сама соль представляет собой гептагидрат сульфата никеля (II): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3. Запишем уравнения реакций, которые протекают по ходу осадительного титрования:



$$\begin{aligned} n(\text{FeCl}_2) + n(\text{NiCl}_2) &= n(\text{Na}_2\text{S}) = C(\text{Na}_2\text{S}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1000 \text{ М} \cdot 0,025 \text{ мл} \\ &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \end{aligned}$$

$$m_{\text{смеси}} = m(\text{FeCl}_2) + m(\text{NiCl}_2) = M(\text{FeCl}_2) \cdot n(\text{FeCl}_2) + M(\text{NiCl}_2) \cdot n(\text{NiCl}_2) = 0,320 \text{ г}$$

Воспользуемся последними двумя выражениями и составим систему уравнений, решив которую получим:

$$n(\text{FeCl}_2) = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{NiCl}_2) = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

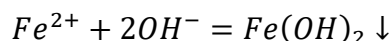
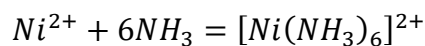
Найдем одну из масс и посчитаем массовые доли составляющих двухкомпонентной смеси:

$$m(\text{FeCl}_2) = M(\text{FeCl}_2) \cdot n(\text{FeCl}_2) = 0,212 \text{ г}$$

$$\omega(\text{FeCl}_2) = \frac{m(\text{FeCl}_2)}{m_{\text{смеси}}} = 0,663 = 66,3\%$$

$$\omega(\text{NiCl}_2) = 33,7\%$$

4. Т.к. аммиакаты железа(II) малоустойчивы, то они не образуются, в отличие от устойчивых аммиакатов никеля. В среде с таким высоким pH (раствор аммиака) катионы железа будут образовывать осадок гидроксида.



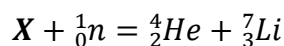
Приведенные выше уравнения показывают возможность разделения этих двух металлов

Критерии оценивания:

| Пункт | Балл |
|--|-----------|
| 1. За догадку о линейной интерполяции – 5 баллов; Верно найденная концентрация – 2 балла | 7 баллов |
| 2. За верно рассчитанный анион и формулу соли – 4 балла | 4 балла |
| 3. За уравнения реакции – по 1 баллу; За расчет количества веществ – по 1 баллу; За верно найденные массовые доли – по 1 баллу | 6 баллов |
| 4. Присутствуют объяснения выбора образующихся продуктов – 1 балл За уравнения реакций – по 1 баллу | 3 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение №6

1. По описанию элемента можно предположить, что это неметалл (ковалентные связи), который при облучении нейтронами образует литий и гелий. Получается следующее уравнение ядерной реакции:



Из этой записи становится очевидно, что **X** – бор. Отсюда, в аббревиатуре БНЗТ легко разгадать: Б – бор, Н – нейтрон. Оставшиеся две буквы можно расшифровать из условия: З – захватная, Т – терапия (т.к. помогает лечить опухоли). Таким образом: БНЗТ – бор-нейтрон захватная терапия.

2. Начать решение, можно по-разному. Если участник не знаком с тонкостями химии бора, то стоит обратить внимание на указание массовых долей: в **D** крайне высокая массовая доля бора, что заставляет задуматься о возможном составе: B_xH_y , т.к. водород один из четырёх элементов, которые весят меньше бора. Более того, указание на выделение водорода можно считать подсказкой ведущей к этой идеи. Расчёт **D** из предположения, что это боран (соединение водорода и бора) приводит к следующим результатам:

$$\frac{M(B) * x}{M(B) * x + M(H) * y} = 0,8845$$

$$1,40x = y$$

| x | y | x | y |
|----------|-------------|-----------|--------------|
| 1 | 1,40 | 6 | 8,40 |
| 2 | 2,80 | 7 | 9,80 |
| 3 | 4,20 | 8 | 11,20 |
| 4 | 5,60 | 9 | 12,60 |
| 5 | 7,00 | 10 | 14,00 |

Наиболее подходящими являются бораны состава B_5H_7 и $B_{10}H_{14}$. Здесь стоит вспомнить условие, где говориться о структуре аниона соли **Е**, из которого можно предположить, что состав $B_{10}H_{14}$ ближе к подобному структуре, чем B_5H_7 (однако, такой ответ тоже оценивается).

Вторая массовая доля относится к **В**, но главная подсказка, ведущая к разгадке состава, про аддукт. Аддукт – это продукт взаимодействия двух молекул, такого что связи внутри этих молекул сохраняются. Типичный пример такого взаимодействия, это образование иона аммония. Известно, что многие соединения бора являются кислотами Льюиса, поэтому для образования аддукта им нужно связаться с основанием Льюиса. Под эту роль подходит диэтиловый эфир ($C_4H_{10}O$), а сам бор может быть связан с фтором (маловероятно, что фтор от восстановителя). Таким образом, состав (его можно подтвердить расчётами) аддукта – $BF_3 \cdot C_4H_{10}O$. (Допустима запись $BF_3 \cdot Et_2O$).

Из описания **А** и указания на наличие натрия, легко узнаётся $NaBH_4$. Вещество **С** можно рассчитать, из указаний, что оно содержит натрий и качественный состав отличается от борана лишь на один элемент. То есть, он состоит из натрия, бора и водорода. Составим уравнение:

$$\frac{M(B) * x}{M(B) * x + M(H) * y + M(Na) * z} = 0,6643$$

$$5,414x - 22,817z = y$$

Очевидно, что число атомов может быть только натуральным, поэтому можно составить таблицу:

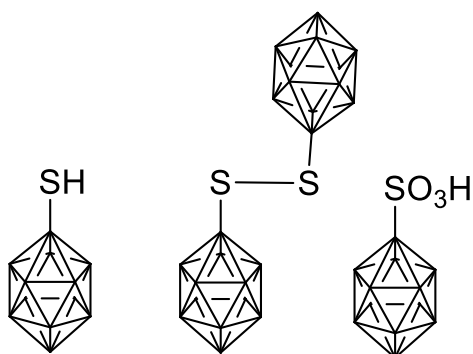
| x | z | Y |
|----|---|--------|
| 5 | 1 | 4,289 |
| 6 | 1 | 9,708 |
| 7 | 1 | 15,127 |
| 8 | 1 | 20,546 |
| 9 | 1 | 25,965 |
| 10 | 1 | 31,384 |

| | | |
|-----------|----------|---------------|
| 9 | 2 | 3,159 |
| 10 | 2 | 8,578 |
| 11 | 2 | 13,997 |

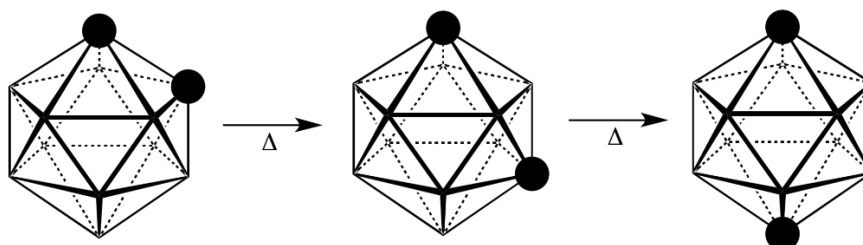
Из таблицы видно, что лучше всего подходит состав **C** – $\text{Na}_2\text{B}_{11}\text{H}_{14}$. Последнее вещество можно разгадать по структуре, представленной на картинке: оно содержит 12 атомов бора. Далее в условии, можно найти упоминание про заряд кластеров: -2. Отсюда можно вывести: **E** – $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Итого:

| A | B | C | D | E |
|-----------------|---|---|------------------------------|---|
| NaBH_4 | $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ | $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ | $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ |

3. Из описания реакций можно сделать вывод, что меркаптопроизводное гораздо реакционноспособнее, чем **E**. Также возможны другие объяснения: лучшая растворимость, лучшее связывание с опухолевыми клетками, за счёт тиольной группы. Подробнее: *I.B. Sivaev, V.V. Bregadze (2009) Eur. J. Inorg. Chem., p. 1433*. Структуры (в вершинах икосаэдра -BH):



4. Очевидно, соседний элемент – углерод. Это подтверждает расчёт, который указывает на ацетилен. Подобные кластерные соединения называют карбораны. **G** является ортокарбораном, таким, что две вершины икосаэдра занимают не атомы бора, а углерода. Снизу на схеме слева направо: орто-**G**, мета-**G**, пара-**G** (черные сферические вершины -CH, черные вершины -BH):



Хоть в тексте задачи не упоминается использование карборанов для медицины, но они активно используются в исследованиях: *Chem. Rev. 2011, 111, 5701–5722*.

Критерии оценивания

| Пункт | Балл |
|--|-----------|
| 1. За описание бора – 1 балл, за расшифровку БНЗТ – 1 балл | 2 балла |
| 2. За каждое правильное вещество – 1 балл | 5 баллов |
| 3. За логичное предположение – 3 балла, за структуры – 1 балл | 6 баллов |
| 4. За правильное название (карбораны) – 1 балл, за структуры – 2 балла | 7 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |