

Генеральный партнер олимпиады – Сбербанк — приветствует участников! Сбер сегодня — это команда единомышленников, которые разрабатывают новые крутые технологии и горят идеей менять мир к лучшему.



Для нас твоё участие в олимпиаде «Высшая проба» означает, что ты не боишься сложных задач, ориентирован на развитие, личностный рост и ответственно относишься к своему будущему. Верим в тебя, искренне желаем удачи на заключительном этапе.

**Время выполнения заданий – 240 минут**  
**Максимальное количество баллов – 100.**

**Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений**

1. Неизвестный минерал, который описывается формулой  $M^1M^2S_2$ , где  $M^1$  и  $M^2$  — разные металлы, содержит 34,78% серы. Твердый остаток, полученный после обжига 9,20 г минерала в кислороде, полностью растворили в азотной кислоте при нагревании. После упаривания избытка азотной кислоты выделили смесь нитратов металлов  $M^1$  и  $M^2$ , которую растворили в 200 мл воды. В раствор опустили железную пластинку массой 8,0 г и выдержали ее там до окончания возможных химических реакций. Последующий анализ раствора показал присутствие только одного металла, а пластинка состояла из двух металлов.

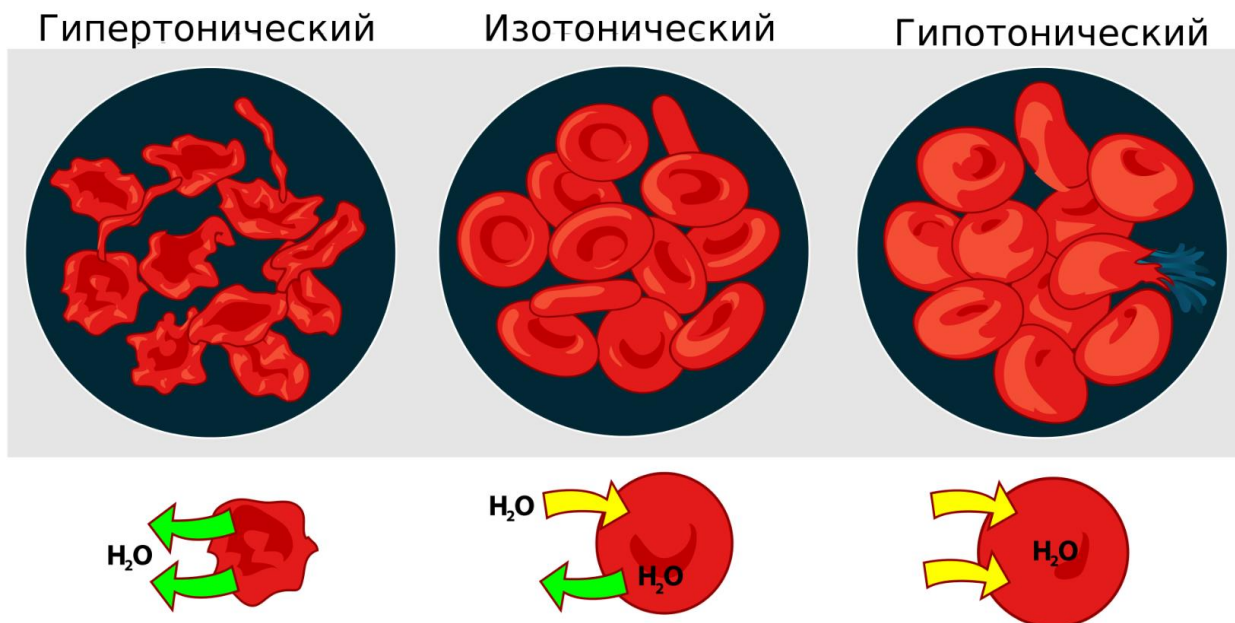
- 1) Определите формулу минерала.
- 2) Рассчитайте массу пластинки после реакции.
- 3) Рассчитайте молярную концентрацию (в моль/л) нитрата металла в растворе по окончании эксперимента (объем раствора считайте постоянным).
- 4) Напишите уравнения реакций, протекающих в процессе эксперимента. Приведите необходимые расчеты и пояснения.

2. Вещество **A**, соединение металла **X**, представляет собой тяжелую бесцветную жидкость. Оно используется в разных областях техники, например для получения металлических покрытий методом химического осаждения из паровой фазы и для разделения изотопов элемента **X**. Данные технологии предполагают термическое разложение исходного вещества. В эксперименте по разложению пары вещества **A** пропустили через трубку, нагретую до 200°C, после чего на стенках трубки остался блестящий налет **X** массой 0,176 г и был собран газ **B** объемом 268,8 мл (н.у.). Газ **B** состоит из двух элементов и имеет плотность 3,93 г/л (н.у.). При гидролизе **B** в кислой среде образуется смесь двух кислот **B** и **Г**. Полученное количество кислоты **Г** дает 1,404 г осадка при обработке избытком раствора  $CaCl_2$ . Для нейтрализации этого же количества **Г** требуется 36 мл раствора  $KOH$  с концентрацией 1,0 моль/л.

- 1) Определите элемент **X**, если известно, что атом этого элемента содержит четное число электронов.
- 2) Определите вещества **A**, **B**, **B**, **Г**, если известно, что молекулярная масса **A** находится в интервале от 300 до 450. Приведите необходимые пояснения и расчеты.
- 3) Какое геометрическое строение может иметь молекула **A**?
- 3) Изобразите структурную формулу кислоты **B**. Какой объем раствора  $KOH$  той же концентрации потребуется для нейтрализации полученного количества этой кислоты?
- 4) Напишите уравнения упомянутых реакций.

3. Явление осмоса наблюдается в тех средах, где подвижность растворителя больше подвижности растворённых веществ. Важным частным случаем осмоса является осмос через полупроницаемую мембрану, которая пропускает только молекулы растворителя, но не растворённого вещества. Если такая мембрана разделяет раствор и чистый растворитель, то в растворе концентрация растворителя ниже, и поэтому переходы молекул растворителя из отдела, содержащего чистый растворитель, в раствор будут происходить чаще, чем в противоположном направлении. Соответственно, объём раствора будет увеличиваться (а концентрация вещества в нем уменьшаться), тогда как объём чистого растворителя будет, соответственно, уменьшаться. На явлении осмоса основано очень много процессов, начиная с очистки воды, заканчивая поведением эритроцитов (клеток крови) по отношению к растворам.

Осмотическое давление — это избыточное давление на раствор, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану. Из-за наличия такого явления лекарства, предназначенные для внутривенного введения, растворяют не в чистой воде, а в растворе, содержащем такое количество хлорида натрия, которое уравнивает осмотическое давление, создаваемое клеточной жидкостью. Такой раствор называется изотоническим. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (гипотоническом по отношению к цитоплазме) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (гипертонический раствор), то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся.



Величина осмотического давления зависит исключительно от количества частиц, а не от химической природы растворённых веществ. Чем больше концентрация частиц в растворе, тем больше создаваемое ими осмотическое давление. Это правило, носящее имя Вант-Гоффа, выражается простой формулой, очень похожей на уравнение состояния для идеального газа:  $\pi = cRT$ , где  $\pi$  выражается в кПа,  $c$  — в моль/л,  $T$  — в Кельвинах, а  $R = 8,314$  Дж/(моль К)

1) Рассчитайте массовые доли а) глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ), б) хлорида кальция, в) ортофосфата натрия, необходимые для приготовления изотонических водных растворов, если известно, что осмотическое давление плазмы составляет 780,2 кПа. Температуру человеческого тела считайте равной 36,6°C, а плотности растворов — 1 г/мл.

2) Осмотическое давление может быть использовано для определения молярной массы веществ.

Транстиретин — белок, который обеспечивает транспорт гормона щитовидной железы (тироксина) и ретинола. Рассчитайте его молярную массу, если осмотическое давление раствора, содержащего 2,0 г белка в 100 мл воды при 25 °С, составляет 900 Па. Плотность раствора примите за 1 г/мл.

3) В разбавленном водном растворе органических кислот (например, бензойной или уксусной) осмотическое давление описывается следующим образом:  $\pi = icRT$ , где  $i < 1$ . Объясните причину данного неравенства, а также укажите минимально возможный предел значения  $i$ .

4. Смесь газообразного углеводорода с кислородом поместили в закрытый сосуд. Количество кислорода в смеси в два раза превышало количество, необходимое для полного сгорания углеводорода, а объем смеси в пересчете на н.у. составил 2016 мл. После сжигания углеводорода давление в сосуде не изменилось (при той же температуре), и в реакции образовалось 0,36 г воды (вода полностью находилась в газовой фазе).

Какой углеводород мог находиться в смеси? Изобразите его возможные структурные формулы. Приведите необходимые расчеты.

5. Бинарное соединение **A**, содержащее азот, получается либо реакцией двух кислот (**1** и **2**) с выделением воды, либо реакцией натриевой соли кислоты **2** с нитрозилхлоридом NOCl. Соединение **A** устойчиво ниже –50°C и существует в виде желтых кристаллов, а выше этой температуры разлагается с выделением двух газов — **3** и **4**.

Исходное соединение **A** можно рассматривать как соль кислоты **2** (при получении **A** кислота **1** выступает в роли основания и служит источником «катиона», а кислота **2** дает кислотный остаток). При этом «катион» соли **A** изоэлектронен газу **3**, а «анион» (кислотный остаток) изоэлектронен газу **4**.

Если нитрозилхлорид, упомянутый как реагент при синтезе **A**, помечен изотопом азота-15, то весь изотоп  $^{15}\text{N}$  после разложения окажется в газе **4**.

Другое бинарное соединение (**B**), содержащее 63,64% азота, можно с гораздо большим основанием назвать солью (так как ионность связи в нем выше). Вещество **B**, как и **A**, образуется в реакции натриевой соли кислоты **2**, но на этот раз – с гексафторстибатом нитрония  $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ .

Физические свойства и механизм разложения **B** такие же как у **A**, но продукты разложения отличаются: **B** разлагается с образованием только газа **4**.

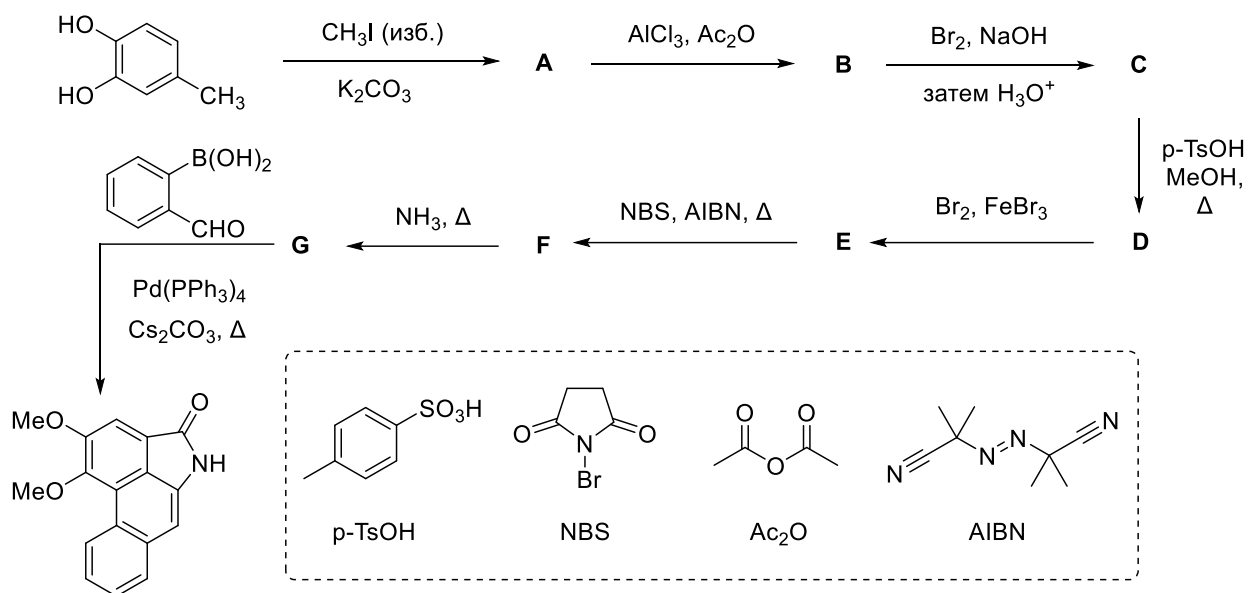
1) Определите вещества **A** и **B**, напишите их структурные формулы и названия.

2) Определите вещества **1–4**.

3) Предложите механизм разложения **A** и **B**.

6. Аристолактамы принадлежат к большому и важному семейству природных алкалоидов, которые содержат фенантрен-лактамный фрагмент. Данные соединения в основном выделяют из растений семейств *Aristolochiaceae* (кирказоновые), *Annonaceae* (анноновые), *Piperaceae* (перечные) и *Saururaceae* (*савруровые*), они используются в традиционной китайской медицине, в других странах Восточной Азии.

Ниже представлен синтез Аристолактама ВІІ, который обладает широким биологическим действием. Так, например, он способен ингибировать пролиферативную активность Т и В лимфоцитов.



Аристолактам VII

- 1) Изобразите структуры соединений **A–G**, если известно, что в реакции образования вещества **C**, наряду с **C**, получается  $\text{CHBr}_3$  и что соединение **G** содержит в молекуле два цикла.
- 2) В данном синтезе используется три различных бромлирующих реагента:  $\text{Br}_2$  в  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Br}_2$  в присутствии  $\text{FeBr}_3$ , а также  $\text{NBS}$  в присутствии  $\text{AIBN}$ . Объясните региоселективность бромирования этими реагентами (почему в каждом случае происходит именно такая реакция, а не по иному положению молекулы).

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1																	2
	H 1,008																	He 4,0026
2	3	4														8	9	10
	Li 6,941	Be 9,0122														O 15,999	F 18,998	Ne 20,180
3	11	12														16	17	18
	Na 22,990	Mg 24,305														S 32,066	Cl 35,453	Ar 39,948
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,867	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,39	Ga 69,723	Ge 72,61	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc 98,906	Ru 101,07	Rh 102,91	Pd 106,42	Ag 107,87	Cd 112,41	In 114,82	Sn 118,71	Sb 121,75	Te 127,60	I 126,91	Xe 131,29
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs 132,91	Ba 137,33	La 138,91	Hf 178,49	Ta 180,9	W 183,84	Re 186,21	Os 190,23	Ir 192,22	Pt 195,08	Au 196,97	Hg 200,59	Tl 204,38	Pb 207,20	Bi 208,98	Po [209]	At [210]	Rn [222]
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr [223]	Ra [226]	Ac [227]	Rf [265]	Db [268]	Sg [271]	Bh [270]	Hs [277]	Mt [276]	Ds [281]	Rg [280]	Cn [285]	Nh [284]	Fl [289]	Mc [288]	Lv [293]	Ts [294]	Og [294]

*	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce 140,12	Pr 140,91	Nd 144,24	Pm [145]	Sm 150,36	Eu 151,96	Gd 157,25	Tb 158,93	Dy 162,50	Ho 164,93	Er 167,26	Tm 168,93	Yb 173,04	Lu 174,97
**	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th 232,04	Pa 231,04	U 238,029	Np [237]	Pu [242]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [252]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [262]

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

### РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион		OH <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	H <sup>+</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
	Li <sup>+</sup>	P	P	M	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P
	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	Ag <sup>+</sup>	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P	H
	Mg <sup>2+</sup>	H	P	H	P	P	P	-	M	P	M	M	H	P	M
	Ca <sup>2+</sup>	M	P	H	P	P	P	-	H	M	H	H	H	P	H
	Ba <sup>2+</sup>	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P	H
	Mn <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P	M
	Fe <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P	M
	Co <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P	H
	Cu <sup>2+</sup>	H	P	P	P	P	-	H	-	P	-	-	H	P	H
	Zn <sup>2+</sup>	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P	H
	Pb <sup>2+</sup>	H	P	M	M	M	M	H	H	H	H	H	H	P	H
	Hg <sup>2+</sup>	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	-	P	H
	Fe <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P	-
	Al <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P	H
	Cr <sup>3+</sup>	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P	-

**P:** растворимо, **M:** малорастворимо (< 0,1 М), **H:** нерастворимо (< 10<sup>-3</sup> М), **-:** не образуется в водном растворе либо данные отсутствуют