

## ХИМИЯ

### Эталоны ответов 2 (очного) этапа 11 класс



<https://apteka.marata41.ru/upload/iblock/a45/a457f20b820532c6a0531484f59ea982.jpg>

**1X1.** Вещества, содержащие иод, высоко ценили ещё в древности. За три тысячи лет до н.э. в Китае люди прикладывали различные снадобья из водорослей к ранам, чтобы те не гноились и быстрее заживали. В 1829 г. французский врач Ж-Г. Люголь предложил использовать для обеззараживания воды раствор иода в водном растворе иодида калия. В 1865-1866 г.г. русский хирург Пирогов при лечении ран применял иодную настойку. Обработку тканей вокруг ран водными и спиртовыми растворами иода ввёл в практику в 1904 году русский военный врач Филончиков. В качестве антисептика и бактерицидного средства для лечения

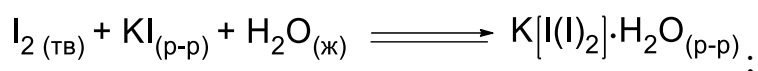
инфекционно-воспалительных заболеваний слизистой оболочки полости рта и глотки у взрослых и детей в настоящее время используется лекарственный препарат спрей "Люголь" — полупрозрачная сиропообразная жидкость красно-бурого цвета с запахом иода. В состав препарата входит: 0,5 г иода молекулярного, 1 г калия иодида, 47 г 85 %-ного глицерина и 1,5 г вода очищенная. При передозировке и попадании внутрь препарата применяют промывание желудка 0,5 %-ным раствором натрия тиосульфата и вводят внутривенно 30 %-ный раствор натрия тиосульфата.

1. С какой целью Люголь использовал для приготовления водного раствора иода иодид калия (*максимум за выполнение задания — 3 балла*).
2. Рассчитайте массовую долю воды в приведённом лекарственном средстве; (*максимум за выполнение задания — 1 балл*).
3. Какова роль глицерина (*максимум за выполнение задания — 1 балл*).
4. На каком свойстве натрия тиосульфата основано его использование в качестве антидота при отравлениях раствором Люголя (*максимум за выполнение задания — 5 баллов*).

Логически обоснуйте Ваше решение (*обосновать утверждение, — значит привести те убедительные или достаточные основания, или аргументы, в силу которых оно должно быть принято*).

### Рекомендации к решению и оценке:

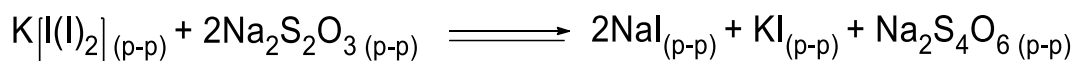
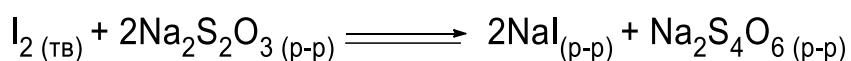
1. Французский врач Жан-Гийом Огюст Люголь (1786-1851) предложил, использовать водный раствор иодида калия ввиду того, что молекулярный иод плохо растворим в воде ( $0,00133 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), но растворимость иода в водном растворе калия иодида существенно повышается вследствие образования комплексного соединения  $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  гидрата трииодида(1–) калия:



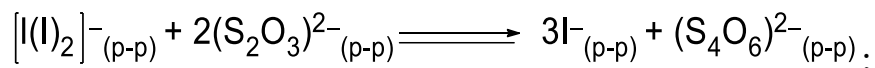
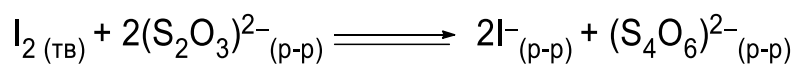
2. В соответствии с составом препарата, масса всей воды составляет:  $1,5 \text{ г} + 47 \text{ г} \cdot 0,15 = 8,55 \text{ г}$ , следовательно, массовая доля воды в препарате равна:  $8,55 \text{ г} / (0,5 \text{ г} + 1 \text{ г} + 47 \text{ г} + 1,5 \text{ г}) = 0,171$ .

3. Глицерин оказывает на ткани смягчающее и, в то же время, вяжущее действие, обладает гигроскопическими и смазывающими свойствами, активизирует в тканях обменные процессы, снижает агрессивное действие иода.

4. Токсическое действие препарата связано с действием молекулярного иода: при попадании внутрь — раздражение слизистых оболочек желудочно-кишечного тракта, гемолиз, гемоглинурия; летальная доза — около 3 г. Молекулярный иод в нейтральной среде активно вступает в химическое взаимодействие с раствором натрия тиосульфата:



или в ионном виде:



в кислой среде тиосульфат-ион переходит в сульфит-ион, который также восстанавливает молекулярный иод до иодид-иона, а в щелочной среде молекулярный иод диспропорционирует с образованием иодид-иона и иодат-иона относительно малотоксичных для организма человека (входят в состав йодированной пищевой соли).

<b>Вариант решения</b>	<b>Баллы</b>
Жан-Гийом Огюст Люголь предложил, использовать водный раствор иодида калия ввиду того, что растворимость молекулярного иода в водном растворе калия иодида существенно повышается	<b>1</b>
растворимость иода в водном растворе калия иодида существенно повышается вследствие образования комплексного соединения $K[I(I)_2] \cdot H_2O$ гидрата трииодида(1-) калия: $I_{2(тв)} + KI_{(р-р)} + H_2O_{(ж)} \longrightarrow K[I(I)_2] \cdot H_2O_{(р-р)}$	<b>2</b>
NB. Максимально можно оценить только приведённое уравнение реакции с образованием комплексного соединения иода.	
В соответствии с составом препарата, масса всей воды составляет: $1,5 \text{ г} + 47 \text{ г} \cdot 0,15 = 8,55 \text{ г}$ , следовательно, массовая доля воды в препарате равна: $8,55 \text{ г} / (0,5 \text{ г} + 1 \text{ г} + 47 \text{ г} + 1,5 \text{ г}) = 0,171$	<b>1</b>
Глицерин оказывает на ткани смягчающее и, в то же время, вяжущее действие, обладает гигроскопическим и смазывающим действием, активирует в тканях обменные процессы, снижает агрессивное действие иода	<b>1</b>
Молекулярный иод в нейтральной среде активно взаимодействует с раствором натрия тиосульфата и тем самым снижает его концентрацию в организме человека	<b>1</b>
Молекулярный иод в нейтральной среде реагирует с раствором натрия тиосульфата: $I_{2(тв)} + 2Na_2S_2O_3_{(р-р)} \longrightarrow 2NaI_{(р-р)} + Na_2S_4O_6_{(р-р)}$ $K[I(I)_2]_{(р-р)} + 2Na_2S_2O_3_{(р-р)} \longrightarrow 2NaI_{(р-р)} + KI_{(р-р)} + Na_2S_4O_6_{(р-р)}$ или в ионном виде: $I_{2(тв)} + 2(S_2O_3)^{2-}_{(р-р)} \longrightarrow 2I^-_{(р-р)} + (S_4O_6)^{2-}_{(р-р)}$ $[I(I)_2]^-_{(р-р)} + 2(S_2O_3)^{2-}_{(р-р)} \longrightarrow 3I^-_{(р-р)} + (S_4O_6)^{2-}_{(р-р)}$	<b>4</b>
NB. Максимально оценить можно только верно написанные два уравнения либо в полном, либо в ионном виде из приведённых выше.	
<b>Итого</b>	<b>10</b>



<https://pxhere.com/ru/photo/741717>

**2XI.** С древнейших времён люди пытались найти способы обезболивания, но используемые методы были примитивны, малодейственны и опасны для жизни. Впервые ингаляционный эфирный наркоз был применён в 1842 г. Кларком при удалении дантистом зуба у молодой девушки. В том же году Кроуфорд Лонг использовал диэтиловый эфир для ингаляционного наркоза при операции удаления

опухоли затылка. Однако слава первооткрывателя эфирного наркоза досталась Уильяму Мортону, который произвёл экстракцию зуба под эфирным наркозом лишь в 1846 г. Один из классических ингаляционных анестетиков — газ (**X**) был получен в конце XVIII века, а впервые применён в 1844 г. Другой ингаляционный анестетик газ (**Y**) открыт на 100 лет позднее газа (**X**). Ввиду высокой способности газа (**Y**) поглощать рентгеновское излучение, его используют как контрастное вещество при исследовании головного мозга, а в 2014 году Всемирное антидопинговое агентство приравнило ингаляции этого газа к применению допинга. Соединения (**Y**) используют для хранения и транспортировки чрезвычайно агрессивного фтора. В промышленности (**Y**) получают при разгонке воздуха. Газы (**X**) и (**Y**) не горят и не реагируют ни со щелочами, ни с кислотами, но газ (**X**) поддерживает горение, а газ (**Y**) — нет. Газ (**X**) можно получить разложением соли (**Q**) при  $180^{\circ}\text{C}$ , а газ (**Y**) выделяется при разложении соединения с молярной массой равной  $1,878\text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$  (**Z**) при н.у., полученного в 1925 г. Плотность (**X**) при н.у. составляет  $1,965\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , а плотность (**Y**) при н.у. составляет  $5,863\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ .

1. Составьте линейные формулы веществ (**X**), (**Y**), (**Q**), (**Z**) и дайте им системные названия; (максимум за выполнение задания — 12 баллов).

2. Напишите уравнения химических реакций разложения вещества (**Q**) с образованием газа (**X**) и разложения соединения (**Z**) с образованием газа (**Y**); (максимум за выполнение задания — 3 балла).

Логически обоснуйте Ваше решение (обосновать утверждение, — значит привести те убедительные или достаточные основания, или аргументы, в силу которых оно должно быть принято).

<b>Вариант решения</b>	<b>Баллы</b>
Молярная масса газа ( <b>X</b> ) составляет: $M = \rho \cdot 0,0224\text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $M = 1,965\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3} \cdot 0,0224\text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 0,0440\text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; $M = 44\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ .	<b>1</b>

Газ ( <b>X</b> ) поддерживает горение и используется как ингаляционный анестетик, следовательно, можно утверждать, что газом ( <b>X</b> ) является оксид азота(I).	<b>2</b>
$M(\mathbf{Y}) = 5,863 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3} \cdot 0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 0,1313 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; или отношение плотностей газов при одинаковых условиях равно отношению их количеств, тогда: $M(\mathbf{Y}) = (\rho(\mathbf{Y})/\rho(\mathbf{X})) \cdot M(\mathbf{X})$ ; $(5,861 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}/1,965 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}) \cdot 0,0440 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1} = 0,1313 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; $M(\mathbf{Y}) = 131,3 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ .	<b>1</b>
По условию задачи газ ( <b>Y</b> ) не поддерживает горение и не реагирует ни со щелочами, ни с кислотами, но образует соединения со фтором. Таким газом со свойствами анестетика и с $M(\mathbf{Y}) = 131,3 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ может быть только ксенон, следовательно, газ( <b>Y</b> ) — ксенон.	<b>2</b>
Оксид азота(I) можно получить разложением нитрата аммония, значит, солью ( <b>Q</b> ) может быть $\text{NH}_4\text{NO}_3$	<b>2</b>
$\text{NH}_4\text{NO}_3_{(\text{ТВ})} \xrightarrow{T \approx 180^\circ \text{C}} \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}^\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}^\uparrow + \text{Q}$	<b>2</b>
Ксенон можно получить разложением при $0^\circ \text{C}$ и давлении $0,1 \text{ МПа}$ его клатрата с водой, следовательно соединением ( <b>Z</b> ) является ксенон — вода(8/46) или 46-гидрат 8-ксенона $8\text{Xe}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ , молярная масса которого равна $1878 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$	<b>4</b>
$8\text{Xe}\cdot 46\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})} \xrightarrow{0^\circ \text{C}} 46\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 8\text{Xe}_{(\text{г})}^\uparrow$	<b>1</b>
<b>Итого</b>	<b>15</b>



## БУДУЩЕЕ МЕДИЦИНЫ

олимпиада школьников



<https://pxhere.com/ru/photo/722259>

**3XI.** В 2014 г. Министерство здравоохранения России выдало регистрационное удостоверение на синтезированный в институте органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения РАН противовирусный препарат широкого спектра действия — триазавирин® и препарат поступил в аптечные сети.

Полученное лекарственное средство тестировалось при борьбе с лихорадкой Эбола и с вирусом Зика. Оно подавляет репродукции вируса гриппа, включая штамм H5N1 (грипп птиц) и H1N1 (грипп свиней). Основное действующее вещество лекарственного препарата представляет двуводный кристаллогидрат натриевой соли, содержащей тиоэфирную группу. В однозарядном анионе полученного вещества количество серы в четыре раза меньше количества водорода, а количество кислорода, в свою очередь, превышает количество серы в три раза, при этом общее количество серы и водорода равно количеству углерода, а количество азота в полтора раза больше количества водорода. Четыре углерода в составе вещества находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии.

1. Составьте эмпирическую формулу действующего вещества созданного лекарственного средства; *(максимум за выполнение задания — 2 балла)*.

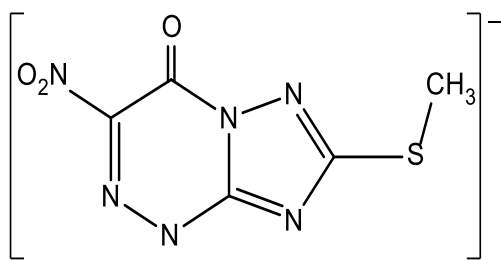
2. Изобразите графическую формулу аниона действующего вещества созданного лекарственного средства; *(максимум за выполнение задания — 8 баллов)*.

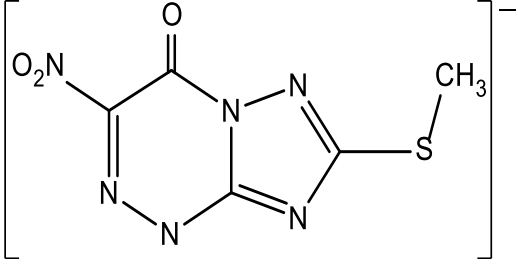
Логически обоснуйте Ваше решение *(обосновать утверждение, — значит привести те убедительные или достаточные основания, или аргументы, в силу которых оно должно быть принято)*.

### **Рекомендации к решению и оценке:**

1. По описанию соотношения количеств элементов в составе вещества содержание серы наименьшее, а заряд аниона равен  $(1-)$ , следовательно, эмпирическая формула вещества:  $Na^+(H_4C_5SN_6O_3)^- \cdot 2H_2O$ ;

2. Так как, количества азота, углерода и водорода почти одинаковы то структура, скорее всего, представляет собой неопределённое гетероциклическое соединение. Указание на тиоэфирную группу показывает, что алкильная группа связана с серой, а указание на гибридное состояние углерода позволяет утверждать, что четыре углерода образуют двойные связи, следовательно, однозначным решением состава аниона вещества является структура:



<b>Вариант решения</b>	<b>Баллы</b>
По описанию соотношения количеств элементов в составе вещества содержание серы наименьшее, а заряд аниона равен (1 <sup>-</sup> ), значит, эмпирическая формула вещества: $\text{Na}^+(\text{H}_4\text{C}_5\text{SN}_6\text{O}_3)^-\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>2</b>
Структура аниона синтезированного вещества по описанию однозначно может быть представлена графической формулой:    NB. Оценена 8 баллами может быть только приведённая структура. Все отличные от данной структуры оцениваются 0 баллов	<b>8</b>
<b>Итого</b>	<b>10</b>



<https://pxhere.com/ru/photo/738160>

**4XI.** Хлоргексидин используется в медицине наружно в виде 0,5 % спиртового или 1 % водного раствора. Известно, что для полного сгорания 0,1 моль хлоргексидина в закрытом реакторе с конечным охлаждением газа до 20° С требуется 309340 мл (н.у.) воздуха, при этом образовалось 25,2 мл воды и общее давление в реакторе не изменилось. Образующийся при сгорании хлоргексидина бесцветный удушливый газ не разъедает стекло, не реагирует с сероводородом и может без остатка нейтрализовать 4,48 л (н.у.) аммиака, а при пропускании этого газа через склянку Тищенко с избытком раствора щёлочи его объём (н.у.) на выходе уменьшается в 5,8 раза.

1. Составьте эмпирическую формулу действующего вещества хлоргексидина; (максимум за выполнение задания — 8 баллов).
2. Напишите уравнения всех химических реакций, обозначенных в задании; (максимум за выполнение задания — 7 баллов).

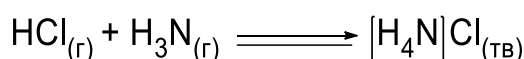
Логически обоснуйте Ваше решение (обосновать утверждение, — значит привести те убедительные или достаточные основания, или аргументы, в силу которых оно должно быть принято).

### **Рекомендации к решению и оценке:**

1. По условию задачи при сгорании вещества образуется вода и газ, который реагирует с аммиаком и со щёлочью, т.е. газ проявляет кислотные свойства. Учитывая название вещества, и то, что газ не разрушает стекло, можно предположить, что этот газ — хлороводород, следовательно, в состав вещества входили водород, хлор и, скорее всего, углерод. Указание в условии задачи на то, что газ не реагирует с сероводородом исключает диоксид серы. Так как часть газа не прореагировала ни с аммиаком, ни со щёлочью и является продуктом горения, уместно предположение, что этот газ — азот. Из этих предположений следует эмпирическая формула вещества:  $C_xH_yCl_mN_z$ ;

2. Так как, при сгорании вещества образуется 25,2 мл (н.у.) воды, то количества воды составит:  $25,2 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} / 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,4 \text{ моль}$ .

3. С аммиаком из газообразных продуктов может реагировать только хлороводород:

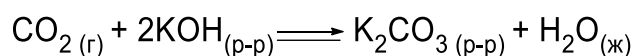
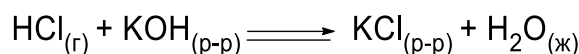




из уравнения следует, что объём хлороводорода равен объёму аммиака и при полном взаимодействии составляет 4,48 л (н.у.), что соответствует количеству 0,2 моль.

4. Объём кислорода, пошедшего на полное сгорание, составляет:  $309,34 \cdot 0,21 = 64,96$  л (н.у.), что соответствует 2,9 моль, следовательно, при постоянстве давления объём газообразных продуктов составил тоже 64,96 л (н.у.) или количество продуктов равно 2,9 моль.

5. С избытком раствора щёлочи калия из газообразных продуктов может реагировать хлороводород и углекислый газ:



из условия следует, что осталось:  $64,96 \text{ л} / 5,8 = 11,2$  л газа, следовательно, объём газа азота составляет: 11,2 л (н.у.) или количество азота равно 0,5 моль.

6. Диоксида углерода в продуктах содержалось: 2,9 моль – 0,2 моль – 0,5 моль = 2,2 моль.

7. По условию сгорания 0,1 моль хлоргексидина и полученным данным можно составить уравнение реакции сгорания 1 моль хлоргексидина:



равенство количеств (коэффициентов) показывает, что других элементов в составе вещества не содержится, т.е. эмпирическая формула хлоргексидина:  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{10}$ .

<b>Вариант решения</b>	<b>Баллы</b>
Учитывая название вещества, и то, что образующийся газ не разрушает стекло, можно предположить, что этот газ — HCl, хлороводород	<b>1</b>
из уравнения взаимодействия хлороводорода с аммиаком: $\text{HCl}_{(г)} + \text{H}_3\text{N}_{(г)} \longrightarrow [\text{H}_4\text{N}]\text{Cl}_{(ТВ)}$ следует, что объём хлороводорода равен объёму аммиака и при полном взаимодействии составляет 4,48 л (н.у.), что соответствует количеству 0,2 моль	<b>1</b>
При сгорании вещества образуется 25,2 мл (н.у.) воды, т.о. количество воды составляет: $25,2 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} / 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,4$ моль.	<b>1</b>
Из условия задания следует, что объём кислорода, пошедшего на полное сгорание хлоргексидина, составляет: $309,34 \cdot 0,21 = 64,96$ л (н.у.), что соответствует 2,9 моль.	<b>1</b>

При постоянстве давления объём газообразных продуктов составил тоже 64,96 л (н.у.) или количество газообразных продуктов равно 2,9 моль	<b>2</b>
С избытком раствора щёлочи калия из газообразных продуктов может реагировать хлороводород и углекислый газ: $\text{HCl}_{(г)} + \text{KOH}_{(р-р)} \longrightarrow \text{KCl}_{(р-р)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ $\text{CO}_2_{(г)} + 2\text{KOH}_{(р-р)} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3_{(р-р)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	<b>2</b>
После реакции со щёлочью в продуктах сгорания осталось: 64,96 л/5,8 = 11,2 л газа, следовательно, это газ азот, а его количество равно: 11,2 л/22,4 л·моль <sup>-1</sup> = 0,5 моль.	<b>1</b>
Тогда диоксида углерода в продуктах содержалось: 2,9 моль – 0,2 моль – 0,5 моль = 2,2 моль	<b>1</b>
По условию сгорания 0,1 моль хлоргексидина и полученным данным можно составить уравнение реакции сгорания 1 моль хлоргексидина: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{10(ТВ)} + 29\text{O}_2_{(г)} \longrightarrow 22\text{CO}_2_{(г)} + 2\text{HCl}_{(г)} + 5\text{N}_2_{(г)} + 14\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	<b>4</b>
Равенство количеств (коэффициентов) показывает, что других элементов в составе хлоргексидина не содержится и, следовательно, эмпирическая формула хлоргексидина: C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> .	<b>1</b>
<b>Итого</b>	<b>15</b>