**Задание 1.** (автор А.С. Чубаров).

1. Из описания самого «минерального хамелеона», окрасок соединений, в которые он превращается в разных условиях, а также знания состава пиролюзита ($\text{MnO}_2 = \text{E}$, $W_{\text{Mn}} = 63\%$), следует, что элемент **X** – марганец.

Калиевая соль **A** – KMnO_4 , вещество **Y**, образующее раствор ярко-зеленого цвета – K_2MnO_4 .

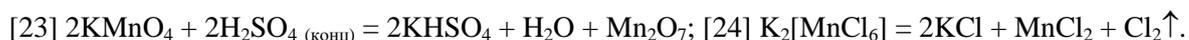
Вещество **P₂** представляет собой оксид и содержит 72% марганца. Представим его формулу как Mn_nO_m . $W_{\text{Mn}} = 55 \cdot n / (55 \cdot n + 16m) = 0,72$, тогда $m = 1,337n$. Минимальные целые m и n получим, если $n = 3$, $m = 4$. **P₂** = Mn_3O_4 .

Вещество **H** имеет светло-розовый цвет и получается из перманганата калия в кислой среде в присутствии спирта, который является восстановителем. Разумно предположить, что в этих условиях образуется ацетат марганца(II), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Однако, в веществе такого состава массовая доля марганца 31,8%, что заметно больше, чем в веществе **H** (22,4%). Тем не менее, в кислой среде марганец обычно все-таки восстанавливается до степени окисления +2, в которой его соли окрашены именно в светло-розовый цвет. Поскольку вещество **H** выделяется из водного раствора, разумно предположить, что в состав этого вещества может входить кристаллизационная вода. Представив формулу вещества в как $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, получим $55 / (173 + 18x) = 0,224$, откуда $x \approx 4$. Таким образом, вещество **H** имеет состав $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Формулы и названия веществ:

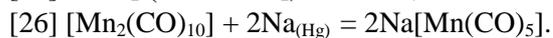
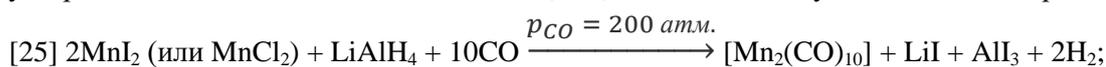
H	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	тетрагидрат ацетата марганца (II)	W	$\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$	гексахлороманганат(IV) калия
A	KMnO_4	перманганат калия	R	Mn_2O_7	оксид марганца(VII)
P₁	MnCl_2	хлорид марганца(II)	L	MnI_2	иодид марганца(II)
P₂	Mn_3O_4	оксид марганца(II, III)	S	MnO	оксид марганца(II)
Y	K_2MnO_4	манганат калия	C	MnSO_4	сульфат марганца(II)
N₁	MnC_2O_4 ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	оксалат марганца(II) (дигидрат ...)	I	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	нитрат марганца(II)
E	MnO_2	оксид марганца(IV)	N₂	CaMnO_3	манганат(IV) кальция (метаманганат(IV) кальция)

2. Уравнения реакций: [1] $2\text{Mn}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ (возможно O_3);
[2] $2\text{MnO}_2 + 8\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl} + 2\text{KMnO}_4$; [3] $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HI} = 2\text{KI} + 2\text{MnI}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{I}_2 \downarrow$;
[4] $\text{MnI}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnO} \downarrow + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$; [5] $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
[6] $\text{MnSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow$; [7] $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
[8] $\text{MnO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{CaMnO}_3$; [9] $2\text{CaMnO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
[10] $\text{MnSO}_4 + 4\text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$; [11] $\text{MnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$;
[12] $\text{MnO} + \text{C}_{\text{изб.}} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Mn} + \text{CO} \uparrow$; [13] $\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{K}_2[\text{MnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$;
[14] $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$;
[15] $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnC}_2\text{O}_4 \downarrow$ (возможно $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
[16] $4\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 7\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 4\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{CH}_3\text{COOK}$;
[17] $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}_{\text{(конц.)}} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 \uparrow$; [18] $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl}_{\text{(конц.)}} = 3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$;
[19] $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 5\text{KClO}_3 + 9\text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} 9\text{K}_2\text{MnO}_4 + 5\text{KCl} + 9\text{CO}_2 \uparrow$;
[20] $2\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
[21] $2\text{KMnO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH}$; [22] $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$;



3. В реакции с сильным восстановителем марганец восстанавливается до металла, после чего реагирует с оксидом углерода(II), образуя карбонил марганца **B** $[\text{Mn}_x(\text{CO})_y]$. Догадаться о том, что в состав этого соединения входит углерод, можно было на основании того, что 27,5 % углерода входит в состав соли **D**, которая получается взаимодействием **B** с амальгамой натрия. Для образования стабильных карбонильных соединений на валентном слое металла должно находиться 18 электронов, что называется правилом 18 электронов или правилом Сиджвика. Один атом марганца(0) – $3d^7$, имеет нечетное число валентных электронов (7), а CO – донор одной неподеленной пары электронов (2 электрона), поэтому устойчивый карбонильный комплекс Mn(0) не может быть мономерным. Для соблюдения правила Сиджвика атому Mn необходимо присоединить 5 молекул CO и образовать одинарную связь Mn–Mn ($7 + 5 \cdot 2 + 1 = 18$). Поэтому **B** имеет формулу $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Массовая доля марганца в этом соединении составляет $55 \cdot 2 / (55 \cdot 2 + 280) = 0,282$, что совпадает с приведенной в условии задачи. Можно было вычислить брутто-формулу $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, исходя из массовой доли, а затем воспользоваться правилом Сиджвика.

Тем не менее, связь Mn–Mn можно достаточно легко разрушить, добавляя к карбонилу марганца амальгаму натрия. При этом происходит дальнейшее восстановление марганца и образуется соединение в крайне не типичной для металлов степени окисления -1 в составе соли **D** ($\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$). Подобные отрицательные степени окисления металлов, как правило, стабилизируются только в комплексных соединениях с лигандами-восстановителями. Данное соединение тоже подчиняется правилу Сиджвика: так как атом Mn имеет степень окисления -1, то он имеет электронную конфигурацию $3d^8$. Количество электронов $8 + 5 \cdot 2 = 18$. Массовая доля углерода в этой соли составляет $60/218 = 0,275$, как и сказано в условии задачи. Уравнения реакций:



4. Happy New Year! NSU Real Science. Поздравляем с Новым годом (Счастливого нового года)! НГУ – настоящая наука.

Система оценивания:

1. Элемент X 1 б., соответствие формулы вещества букве и названия формуле по 0,5 б., подтверждение расчетом формулы H 1 б.	$1 + (0,5 + 0,5) \cdot 14 + 1 = 16 \text{ б.}$
2. Уравнения реакций [1-24] по 1 б.	$1 \cdot 24 = 24 \text{ б.}$
3. Формулы B и D по 1 б., кратность связи Mn-Mn в B по правилу Сиджвика 1 б., демонстрация правила для соли D 1 б., уравнения реакций [25-26] по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 + 1 + 1 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$
4. Верно записаны все 6 слов на английском языке 1 б. (1-3 ошибки 0,5 б., более 3 ошибок 0 б.), за верный перевод каждого слова по 0,5 б.	$1 + 0,5 \cdot 6 = 4 \text{ б.}$
Всего:	50 баллов.

Задание 2. (автор А.С. Романов).

1. Для классификации пищевых добавок была разработана специальная система нумерации. Каждая добавка имеет свой уникальный номер, начинающийся с буквы E. Первая цифра номера указывает на общее назначение добавки: на цифру 1 начинаются **красители**, на 2 – **консерванты**, на 3: 300-322 **антиоксиданты**, 333-399 антиоксиданты и **стабилизаторы**, на 4 – **эмульгаторы** и стабилизаторы, на 5 – **регуляторы кислотности** и **вещества против слеживания и комкования**, на 6 – **усилители вкуса и запаха**, на 7 и 8 не используются (кроме антибиотиков 710-713), на 9 начинаются **глазурователи**, **размягчители** и **прочие улучшители выпечки и других продуктов**. Некоторые широко используемые вещества не имеют кода и указываются в составе продукта по названию (напр. ванилин).

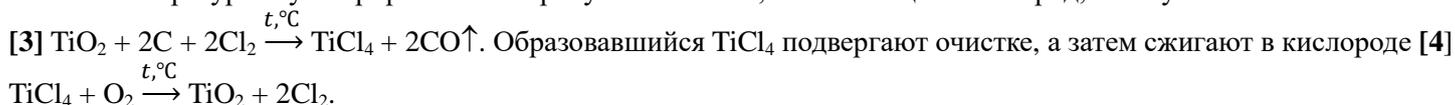
Итак, в качестве примеров типов добавок можно привести любые 5 из указанных классов добавок. Заметим, что по разным стандартам указанные маркировки (напр. регулятор кислотности ортофосфорная кислота относится к группе антиоксидантов и кодируется как E338) могут несколько отличаться.

2. Есть два газообразных оксида, дающих осадки с раствором гидроксида бария. Это сернистый и углекислый газы. В сочетании с описанием сфер использования несложно догадаться, что **A**₁ = C, углерод, а продукт его полного сгорания углекислый газ: [1] $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, который реагирует с гидроксидом бария с образованием белого осадка: [2] $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$. Тогда $A_r(\text{C}) = 1,0000 / (16,4307 / (137,34 + A_r(\text{C}) + 15,9994 \cdot 3))$. Отсюда $A_r(\text{C}) = 12,011$ г/моль. Уточненные молярные массы бария и кислорода можно взять из ПСХЭ.

3. Образец **A**₁ массой 15 мг имеет площадь поверхности $S = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 = 30 \text{ м}^2$. Площадь молекулы азота в переводе на квадратные метры $s(\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 (10^{-10} \text{ м})^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Тогда 15 мг **A**₁ может адсорбировать $N(\text{N}_2) = 30 \text{ м}^2 / 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 1,85 \cdot 10^{20}$ молекул азота. Тогда $n(\text{N}_2) = 1,85 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,076 \cdot 10^{-4}$ моль. Теперь мы можем рассчитать объём азота при ст.у. (в химии стандартным атмосферным давлением считается давление, равное 100 кПа, а в системе СИ 101325 Па, оба ответа верны):

$$V(N_2) = nRT/p = 3,076 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298 / 100000 \text{ Па} = 7,62 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = \mathbf{7,62 \text{ мл.}}$$

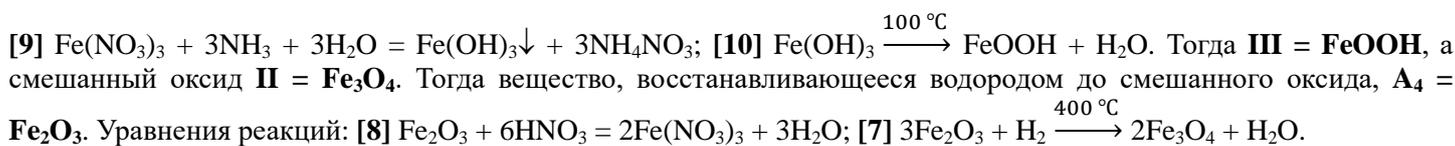
4. Поскольку формула ильменита $FeTiO_3$, а рутила – TiO_2 , то A_2 содержит титан. Тогда, скорее всего, $I = TiCl_4$. Рассчитаем молярную массу A_2 в расчете на один моль титана в моле вещества: $M(A_2) = (2/4,75) \cdot (48 + 35,5 \cdot 4) = 80$ г/моль, что соответствует формуле $TiO_2 = A_2$. На первый взгляд кажется странным, что из рутила (TiO_2) нужно получить тот же $A_2 = TiO_2$. Однако, здесь речь идёт о получении чистого диоксида титана, в то время как природный рутил содержит примеси. Удалить примеси без перевода очень инертного рутила в летучие или растворимые соединения невозможно. Для очистки рутил сначала подвергают восстановительному высокотемпературному хлорированию в присутствии кокса, связывающего кислород, и получают I :



Альтернативным способом является гидролиз $TiCl_4$ с последующим прокаливанием выпавшего осадка $TiO_2 \cdot xH_2O$: [5] $TiCl_4 + (x+2)H_2O = TiO_2 \cdot xH_2O + 4HCl$, [6] $TiO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow{t, ^\circ C} TiO_2 + xH_2O \uparrow$. Отметим, что хлорид титана гидролизуется при значительно более низких значениях pH среды, чем хлориды большинства сопутствующих титану в рутиле металлов, поэтому на этой стадии происходит дополнительная очистка от примесей.

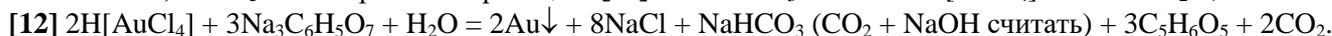
5. Основным компонентом в указанных минералах является карбонат кальция, поэтому $A_3 = CaCO_3$.

6. Бурый цвет осадка в реакции азотнокислого раствора A_4 с раствором аммиака, его последующий переход в светло-желтое кристаллическое вещество при температуре $100^\circ C$, а также черный цвет смешанного оксида указывают на содержание железа в A_4 . В этом случае IV представляет собой $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$. Рассчитаем число молекул воды в кристаллогидрате: $16(x + 9) = \omega(O) \cdot M(IV) = 0,7129(242 + 18x)$; $x = 28,5218/3,1678$; $x = 9$. Значит $IV = Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Теперь мы можем написать уравнения реакций [9] и [10]:



Так как $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) + m(H_2O) = 600$ г, а в насыщенном растворе массы этих веществ соотносятся как 105/100, то $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 1,05m(H_2O)$. Отсюда $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 307,3$ г в 600 г его насыщенного раствора при $40^\circ C$. Таким образом, в растворе $m(H_2O) = 600 - 307,3 = 292,7$ г и эта масса не будет меняться при выпадении осадка, так как расчеты велись на кристаллогидрат, а не на безводную соль. На такую массу воды приходится $m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 67 \cdot (292,7/100) = 196,11$ г кристаллогидрата в насыщенном при $0^\circ C$ растворе. Тогда масса выпадающего в осадок кристаллогидрата равна $307,3 - 196,11 = \mathbf{111,19 \text{ г}}$.

7. Реакция A_5 с царской водкой, а также информация о том, что данная добавка дорогая и редкая наводит на мысль о том, что $A_5 = Au$. Уравнения реакций: [11] $Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$;



$S(A_5) = 700/(100 \cdot 7000) = \mathbf{1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}}$. Цитрат натрия играет роль восстановителя и лиганда. Сначала образуется цитратный комплекс золота, который претерпевает внутримолекулярную ОВР с образованием золота и ацетондикарбоновой кислоты. Стоит отметить, что ацетондикарбоновая кислота может далее вступать в ОВР.

8. Все вещества относятся к красителям. С (E153, уголь), TiO_2 (E171), $CaCO_3$ (E170), Fe_2O_3 (E172), Au (E175).

9. Из описания и констант кислотности становится понятно, что речь идёт о фосфорной кислоте $H_3PO_4 = V_1$. Тогда $X = P$. Бутылка кока-колы объемом 0,9 л содержит $n(H_3PO_4) = 0,155/31 = 0,005$ моль. Значит $C_{\text{моль/л}}(H_3PO_4) = 0,005/0,9 = 0,00555 \text{ М}$, $C_{\text{мг/л}}(H_3PO_4) = 0,005 \cdot 98/0,9 = 0,544 \text{ г/л} = 544 \text{ мг/л}$.

10. На первой точке эквивалентности (т.э.) $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2 = (2,15 + 7,21)/2 = \mathbf{4,68}$. Для расчета pH была применена формула для расчета pH амфолитов (на первой т.э. имеем водный раствор амфолита NaH_2PO_4). Аналогично для второй точки эквивалентности $pH = (pK_{a2} + pK_{a3})/2 = (7,21 + 12,30)/2 = \mathbf{9,76}$. Для расчета pH в третьей т.э. необходимо рассчитать концентрацию кислоты по результатам титрования (для расчета pH можно взять и концентрацию от производителя). По результатам титрования $C(H_3PO_4) = 0,0100 \cdot 13,93/25,00 = 0,00557 \text{ М}$. Значит по достижению третьей т.э. объём раствора будет равен $25,00 + 13,93 \cdot 3 = 66,79$ мл, тогда на третьей т.э. $C(PO_4^{3-}) = 0,00557 \cdot 25,00/66,79 = 0,002085 \text{ М}$. Рассчитаем pH такого водного раствора: $K_b(PO_4^{3-}) = K_w/K_{a3}(H_3PO_4) = 10^{-14}/5 \cdot 10^{-13} = 0,02 = [OH]^{-2}/(0,002085 - [OH]) \Rightarrow [OH] = 0,00190 \text{ М} = K_w/[H^+] \Rightarrow [H^+] = 5,26 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow \mathbf{pH = 11,28}$.

Фосфорную кислоту нельзя оттитровать по третьей ступени, так как не будет наблюдаться резкого скачка pH в области третьей т.э. Для резкого скачка pH необходимо, чтобы K_a оттитровываемой кислоты была $> 10^{-10}$. Также нужно титровать не очень разбавленную кислоту ($C > 10^{-3} \text{ М}$).

В данном титровании нельзя использовать химические индикаторы, так как сам исходный раствор кока-колы имеет интенсивную окраску.

11. По результатам титрования $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,0100 \cdot 13,93 / 25,00 = 0,00557 \text{ М}$. Концентрация фосфора составляет $C(\text{P}) = 0,00557 \cdot 1000 \cdot 31 = 172,7 \text{ мг/л}$. Компания указала $C(\text{P}) = 155 / 0,9 = 172,2 \text{ мг/л}$ фосфора, что отличается от результатов анализа всего на $(172,7 - 172,2) \cdot 100 / 172,2 \approx 0,3\%$. Такое небольшое расхождение позволяет констатировать, что полученный результат соответствует значению, указанному компанией.

Известно, что при нагревании эквимолярной сухой смеси В_2 ($\omega(\text{Ca}) = 54,05\%$) и В_3 выделяется бесцветный газ с резким запахом [13], а в сухом остатке остается только сульфат кальция, который также можно отнести к одному из классов пищевых добавок (эмульгатор, улучшитель муки и хлеба и т.д.).

12. Рассчитаем молярную массу В_2 в расчете на 1 атом кальция: $M(\text{В}_2) = 40 / 0,5405 = 74 \text{ г/моль}$, что подходит под формулу гидроксида кальция. $\text{В}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2$. Значит, сульфат-ион содержится в В_3 . Поскольку выделение газа с резким запахом происходит при взаимодействии В_3 со щелочным агентом, можно сделать вывод, что этот газ – аммиак, а $\text{В}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Гидросульфат аммония не подходит, так как он дает слишком кислую среду, чтобы его можно было использовать в качестве пищевой добавки. Уравнение реакции:



13. Схема уравнения реакции сплавления выглядит так: $\text{В}_4 + \text{В}_5 = \text{продукт}$. Поскольку продукт реакции содержит больше кислорода, чем В_4 , понятно, что В_5 также содержит кислород. Рассчитаем такое число атомов кислорода в В_4 и продукте, чтобы их молярные массы были целыми: $M(\text{В}_4) = 16n / 0,4 = 40n$. $M(\text{продукта}) = 16m / 0,48 = 33,33m$. Заметим, что при $m = 3$ молярная масса продукта = 100 г/моль. В самом простом случае продукт содержит 3 атома кислорода. Тогда В_4 содержит либо 1, либо 2 атома кислорода. Пусть $M(\text{В}_4) = 40 \text{ г/моль}$, тогда молярная масса остатка = $40 - 16 = 24 \text{ г/моль}$, что подходит под $\text{В}_4 = \text{MgO}$. В таком случае В_5 содержит 2 атома кислорода и $M(\text{В}_5) = 100 - 40 = 60 \text{ г/моль}$. Молярная масса остатка = $60 - 32 = 28 \text{ г/моль}$, что соответствует $\text{В}_5 = \text{SiO}_2$.

14. Все вещества относятся к классу регуляторов кислотности и веществ против слеживания и комкования: $\text{В}_1 = \text{H}_3\text{PO}_4$ (E338), $\text{В}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2$ (E526), $\text{В}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (E517), $\text{В}_4 = \text{MgO}$ (E530), $\text{В}_5 = \text{SiO}_2$ (E551). Если участник олимпиады отнес вещества к разным, но правильным классам, то за пункт ставится полный балл.

Система оценивания:

1. 5 классов пищевых добавок по 1 б.	$1 \cdot 5 = 5 \text{ б.}$
2. Формула A_1 1 б., расчет молярной массы с нужной точностью 1 б., уравнения реакций [1,2] по 1 б.	$1 + 1 + 1 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
3. Верный расчет объема азота 3 б.	3 б.
4. Формулы A_2 и I по 1 б., уравнения реакций [3]-[6] по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 6 \text{ б.}$
5. Формула A_3 1 б.	1 б.
6. Формулы A_4 , II, III, IV по 1 б., уравнения реакций [7]-[10] по 1 б. Расчет массы IV 3 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 4 + 3 = 11 \text{ б.}$
7. Формула A_5 1 б., уравнения реакций [11], [12] по 1 б., концентрация A_5 2 б., две роли цитрата натрия по 0,5 б.	$1 + 1 \cdot 2 + 2 + 0,5 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$
8. Верное отнесение веществ по классам или 1 ошибка 1 б., 2-3 ошибки 0,5 б., больше 3-х ошибок 0 б.	1 б.
9. Формула В_1 и символ X по 1 б., молярная и массовая концентрация по 2 б.	$1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$
10. pH в каждой из т.э. по 1 б., нельзя титровать по 3 ступени 0,5 б., окраска 0,5 б.	$1 \cdot 3 + 0,5 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
11. Расчет содержания из титрования 2 б., соответствует 1 б.	$2 + 1 = 3 \text{ б.}$
12. Формулы В_2 , В_3 по 1 б., уравнение реакции [13] 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 = 3 \text{ б.}$
13. Формулы В_4 , В_5 по 1 б., без обоснования 0 б.	$1 \cdot 2 + 1 = 3 \text{ б.}$
14. Верное отнесение веществ по классам или 1 ошибка 1 б., 2-3 ошибки 0,5 б., больше 3-х ошибок 0 б.	1 б.
Всего:	57 баллов.

Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Зная, что Э_2 представляет собой двухатомный газ, содержащийся в воздухе можно понять, что $\text{Э} = \text{N}$. В воздухе есть ещё один двухатомный газ – O_2 , но кислород не является дефицитным для растений элементом. По уравнению реакции мы получаем, что реагенты содержат 32 атома водорода, а продукты только 26. Значит, остальные 6 атомов водорода приходится на две частицы А, к тому же понятно, что на 2 частицы А приходится одна молекула N_2 . Исходя из этого, получаем $\text{A} = \text{NH}_3$.

2. В аммиаке азот находится в с.о. -3, значит в В азот находится в с.о. -1. Вспоминая соединения азота в с.о. -1 приходим к $\text{В} = \text{NH}_2\text{OH}$. Далее гидроксилламин теряет 4 электрона, а значит в ионе С азот находится в с.о. +3, что

хорошо сходится с $C = NO_2^-$. Нитрит-ион, теряя два электрона, окисляется до нитрат-иона, следовательно, $D^- = NO_3^-$. Так как **E** и **F** являются бинарными веществами, то вероятнее всего они представляют собой оксиды азота. Принимая 1 электрон, нитрит-ион восстанавливается до $E = NO$. Далее азот из NO принимает еще 1 электрон, его степень окисления становится равной +1. В таком случае $F = N_2O$ ($NO + e^- + 2H^+ = 1/2N_2O + H_2O$). N_2O содержит два атома азота, следовательно, при приеме этой частицей двух электронов, степень окисления азота изменится с +1 до 0 и $\mathcal{E}_2 = N_2$.

3. Рассчитаем молярную массу **X**: $\omega(N) = 14n/M(X)$, где n – количество молей атомов азота в одном моле **X**. $M(X) = 14n/0,35 = 40n$. При $n = 1$ молярная масса остатка равна $40 - 14 = 26$ г/моль, что меньше, чем 2 атома кислорода. Следовательно, азот не может находиться в веществе только в форме нитрат- или нитрит-иона (слишком низкая молярная масса **X**). Если он находится в форме иона аммония, то остаток в $26 - 4 = 22$ г/моль не соответствует ни одному из известных кислотных остатков. При $n = 2$ атомы азота могут находиться в виде двух катионов аммония, двух нитрат- или нитрит-ионов, а также входить в состав и катиона, и аниона. То есть **X** может быть нитратом или нитритом аммония. Так как $M(X) = 40n = 80$ г/моль, то $X = NH_4NO_3$. Действительно, нитрат аммония или аммиачная селитра является основным азотным удобрением. Состав продуктов термического разложения нитрата аммония зависит от температуры:



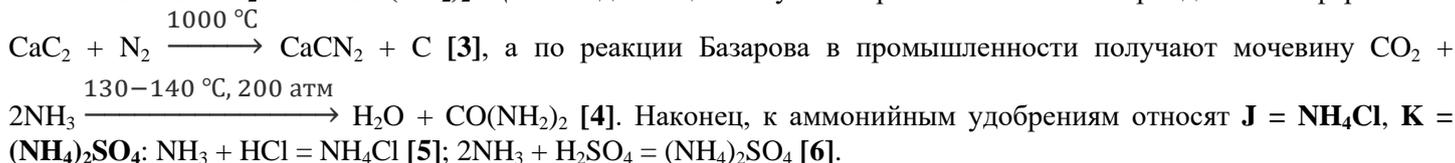
Основным промышленным способом получения является реакция взаимодействия газообразного аммиака или его раствора с азотной кислотой: $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$. Ранее применявшиеся в промышленности способы были основаны на обменных реакциях между сульфатом аммония и нитратом натрия или нитратом бария, но эти способы были вытеснены более дешевым и менее громоздким способом получения, указанным выше.

Отдельно можно выделить так называемый нитрофосфатный метод (способ Одда, названный в честь норвежского города). Он интересен тем, что одновременно с получением аммиачной селитры позволяет получать фосфорную кислоту из фосфата кальция. Сущность метода состоит во взаимодействии азотной кислоты с апатитом, в ходе которого образуется норвежская селитра (нитрат кальция): $Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 = 2H_3PO_4 + 3Ca(NO_3)_2$. Основная часть нитрата кальция при охлаждении выпадает в осадок в виде тетрагидрата, его отделяют от фосфорной кислоты и вводят в реакцию с аммиаком: $Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Ca(OH)_2 \downarrow + 2NH_4NO_3$. Очищать селитру от кислот нет никакой необходимости, т.к. остатки фосфорной кислоты в ходе этой реакции дадут малорастворимые фосфат или гидрофосфат кальция: $3Ca(NO_3)_2 + 6NH_3 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NH_4NO_3$.

Большая часть нитрата аммония используется как азотное удобрение, однако нитрат аммония все еще широко применяется в горном деле в качестве компонента взрывчатых веществ.

4. Изменение объёма можно рассчитать исходя из плотностей соответствующих фаз: $\Delta V_r = \Delta V/V_\beta = (V_\alpha - V_\beta)/V_\beta = V_\alpha/V_\beta - 1 = \rho_\beta/\rho_\alpha - 1 = 1,73/1,68 - 1 = +0,03 = +3\%$. Исходно в вагоне находится $m(NH_4NO_3) = 40 \cdot 10^3 \cdot 1,73 = 69200$ кг нитрата аммония. Значит при фазовом переходе выделится $Q = 21 \cdot 69200 = 1453200$ кДж или **1453,2 МДж** тепла. Так как $Q = C \cdot m \Delta T$, то $\Delta T = Q/C \cdot m = 21/(4,184 \cdot 0,45 \cdot 1) = 11,15$ К. Исходная температура нитрата аммония равна $32,3^\circ C$, поэтому конечная температура равна $32,3 + 11,2 = 43,45^\circ C$. Поскольку аммиачная селитра разлагается при нагревании выше $200^\circ C$, а взрывается при нагреве выше $300^\circ C$ то **ни взрыва, ни разложения вещества А не будет.**

5. В условии задачи речь идет о нитратных, амидных и аммонийных азотных удобрениях. К нитратным удобрениям относятся чилийская ($NaNO_3$), норвежская ($Ca(NO_3)_2$) и индийская (KNO_3) селитры. Стоит отметить, что индийская селитра относится к сложным комплексным удобрениям (содержит калий). К амидным удобрениям относят **G** = $CaCN_2$ и **H** = $CO(NH_2)_2$. Цианамид кальция получают прокаливанием его карбида в атмосфере азота:



6. Поскольку в одну из групп удобрений входит фосфоритная мука, а большинство остальных удобрений получают из фосфатных минералов (апатитов), несложно догадаться, что речь идет о фосфоре: **Ю** = **P**. Для начала следует рассчитать формулы гидроксиапатита, фторапатита и **L**. В расчете на 1 атом фосфора $M(L) = M(P_2O_5)/2 \cdot 0,7245 = 98$ г/моль, что соответствует **L** = H_3PO_4 . $M(\text{гидроксиапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4243 = 167,33n$ г/моль в расчете на n атомов фосфора. Если гидроксиапатит содержит 3 атома фосфора, то его молярная масса целая и равна 502 г/моль, что соответствует формуле $Ca_5(PO_4)_3OH$. $M(\text{фторапатит}) = 142n/2 \cdot 0,4226 = 168n$. Заметим, что при $n = 3$ $M(\text{фторапатит}) = 504$ г/моль. Значит фторапатит на 2 г/моль тяжелее чем гидроксиапатит, что соответствует замене гидроксид-иона на фторид-ион. Тогда фторапатит = $Ca_5(PO_4)_3F$. Теперь займемся удобрениями **M**, **N**, **O**, **P**. Проще всего начать с **O**, **P**.

Удобрение **O**, называемое **преципитатом**, судя по всему, является индивидуальным веществом, так как получается в реакциях H_3PO_4 с $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. Это предположение можно проверить: $M(O) = 142n/2 \cdot 0,41 = 173n$.

Если $n = 1$, то под молярную массу 173 г/моль неплохо подходит формула $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тогда **O** = **100% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** (реально 85-100% за счет примесей, например, гипса в исходном меле).



Так как получение **P** проводится при высоких температурах, то оно не может содержать воду, фосфорную кислоту или кислую соль. В получении **P** участвуют $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, песок и H_2O . При нагревании фторфосфата кальция в атмосфере водяного пара происходит гидролиз фторид-иона, и он улетучивается в виде фтороводорода. Таким образом **P** представляет собой смесь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с CaSiO_3 . Песок (основной компонент SiO_2) добавляется для понижения температуры процесса и связывания «лишнего» CaO (разница в соотношениях $\text{Ca}:\text{P}$ в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Рассчитаем массовую долю фосфата и силиката кальция в **P** из данных таблицы): $\omega(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 30 \cdot 310 / 142 = 65,5 \%$. Тогда $\omega(\text{CaSiO}_3) = 100 - 65,5 = 34,5 \%$. Удобрение **P** называется **обесфторенным фосфатом**. Уравнение реакции: $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{HF}$ [11]. Можно было бы подумать, что в этой реакции образуется тетрафторид кремния: $4\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 3\text{SiO}_2 = 6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSiO}_3 + \text{SiF}_4$ [11], но при 1500°C он полностью гидролизуется. Тем не менее, такое уравнение реакции можно зачесть за полный балл.

В итоге **P** = **65,5% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 34,5% CaSiO_3** . Большой процент примеси силиката кальция (по сравнению со стехиометрией реакции [11]) обусловлен побочным процессом улетучивания P_2O_5 : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$. В реальности состав примеси (примеси из фторапатита и песка, другие образующиеся силикаты кальция) к фосфату кальция определяется температурой процесса и массовым соотношением между фторапатитом и песком. Теперь примем за удобрения **M** и **N**.

Теперь примем за удобрения **M** и **N**. Сначала следует определиться с **N**. Так как его получают взаимодействием $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ с H_3PO_4 , то **N** также является индивидуальным веществом. $M(\text{N}) = 142n / 2 \cdot 0,5 = 127n$, где n – число атомов фосфора в **N**. Предположим, что **N** является дигидрофосфатом кальция, так как гидрофосфат кальция уже содержится в **O**. Тогда $n = 2$ и $M(\text{N}) = 254$ г/моль, что хорошо соответствует формуле $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тогда **N** = **100% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** (реально 75 – 90 % этого вещества за счет примесей свободной фосфорной кислоты и воды). $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 = 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{HF}$ [8]. **N** называется **двойным суперфосфатом**.

Теперь можно легко разобраться с **M**. $\omega(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 60 \%$, $\omega(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 40 \%$. **M** = **60 % $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 40 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** . **M** называется **простым суперфосфатом**. Реальное содержание фосфора в **M** на самом деле тоже ниже (19-20 % по P_2O_5) за счет различных примесей. $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ [7].

Суммарно все данные удобрения состоят из четырех веществ: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

7. Ясно, что **Я** = **К**, так как сильвинит состоит из хлорида калия и натрия. Тогда **Q** = **KCl**. Исходное сырье содержит $\omega(\text{KCl}) = 15,77 \cdot 74,5 / 294 = 25 \%$. Тогда $\omega(\text{NaCl}) = 100 - 25 = 75 \%$. Для приготовления эвтонического (насыщенного по KCl и NaCl) раствора при 100°C потребуется как минимум $1000 \cdot 0,216 = 216$ кг хлорида калия или $216 / 0,25 = 864$ кг сильвинита. Хлорида натрия требуется $1000 \cdot 0,169 = 169$ кг, а в 864 кг сильвинита его содержится $0,75 \cdot 864 = 648$ кг, т.е. еще $648 - 169 = 479$ кг останется. При охлаждении раствора щелока до 25°C растворимость хлорида калия падает до 11,2 %. Обозначим массу выделившегося хлорида калия за x и решим уравнение: $0,142 = (216 - x) / (1000 - x)$, откуда $x = 86,25$ кг хлорида калия. Ясно, что для восстановления исходного раствора необходимо растворить в маточном растворе такое же количество хлорида калия из сильвинита при 100°C . Тогда масса сильвинита, необходимая для восстановления исходного раствора, равна $86,25 / 0,25 = 345$ кг. В итоге цикл полностью замыкается и может быть возобновлен. Тогда число циклов равно $45000 / 345 = 130,4 = 131$ цикл. Если в качестве ответа указано число циклов от 125 до 135 ответ считается верным при наличии верного решения.

8. Рассчитаем молярную массу **S**: $M(\text{S}) = 94n / (2 \cdot 0,5402) = 87n$. При $n = 2$ получаем молярную массу сульфата калия 174 г/моль, **S** = **K_2SO_4** . Рассчитаем массовую долю K_2O для хлорида калия: $\omega(\text{K}_2\text{O}) = 94 / (2 \cdot 74,5) = 63,09 \%$. Тогда получаем $\omega(\text{K}_2\text{O}$ в **R**) = 40 = $(m_{\text{KCl}} \cdot 63,09 + m_{\text{сильвинит}} \cdot 15,77) / (m_{\text{KCl}} + m_{\text{сильвинит}}) = 63,09 \omega(\text{KCl}$ в **R**) + $15,77 \cdot \omega(\text{сильвинит}$ в **R**) = 40; $\omega(\text{KCl}$ в **R**) + $\omega(\text{сильвинит}$ в **R**) = 1. Решая данную систему, получаем $\omega(\text{KCl}$ в **R**) = 51,2 %; $\omega(\text{сильвинит}$ в **R**) = 48,8 %.

9. Так как **T** получается пропуском аммиака (**A**) через избыток фосфорной кислоты (**L**), причем оно содержит всего одно вещество, то этим веществом может быть только дигидрофосфат аммония. Тогда **T** = **$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** . Поскольку суммарно все удобрения содержат только 4 вещества (NH_4NO_3 (**X**), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (**H**), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**O**) и **Z**), именно дигидрофосфат аммония и есть кислая соль **Z** = **$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** . Тогда **W** = **$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** , а **V** = **$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** . Осталось определиться с **U**, причем одно из веществ, входящих в состав этого удобрения, это $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**O**) (т.к. оно больше никуда не вошло). Давайте вспомним тривиальные названия удобрений: **T** – **аммофос**, **W** – **карбоаммофос**, **V** – **нитроаммофос**. Среди перечисленных «фосов»-«фоссов» не хватает только нитрофоса, в состав которого должен входить нитратный азот. Тогда **U** = **$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** – **нитрофос**.

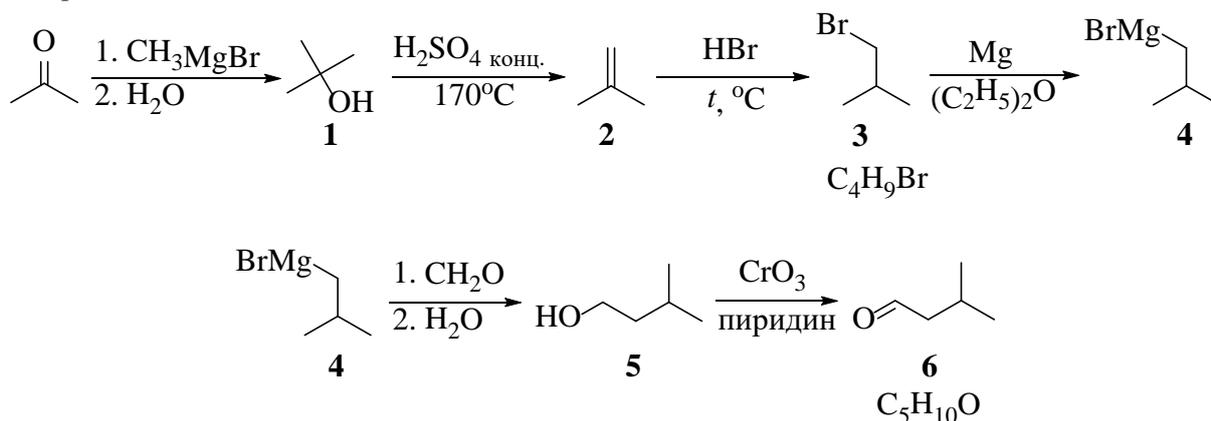
Если в состав комплексного удобрения добавляют калий (в нашем случае в виде добавки **Q** = KCl), то новое название такого удобрения получается добавлением окончания «ка» к исходному названию. Получаются следующие названия: аммофоска, карбоаммофоска, нитроаммофоска и нитрофоска.

Система оценивания:

1. Формула вещества A и символ элемента Э по 1 б.	$1+1=2$ б.
2. Структурные формулы частиц B-F , Э ₂ по 1 б. (неверная структурная, но верная молекулярная формула 0,5 б.), названия процессов по 0,5 б.	$1*6+0,5*2=7$ б.
3. Формула вещества X – 1 б., уравнения реакций [1], [2] по 1 б., способ получения 1 б., область применения 0,5 б.	$1+1*2+1+0,5=4,5$ б.
4. Верные расчеты изменения объема, количества тепла и температуры X по 1 б. Обоснованные верным расчетом верные ответы на вопрос о взрыве и разложении по 0,5 б., не обоснованные или неверные ответы по 0 б.	$1+1+1+0,5*2=4$ б.
5. Формулы основных компонентов селитр по 0,5 б., веществ G, H, J, K по 1 б., уравнения реакций [4]-[6] по 1 б. Названия 3-х классов удобрений по 0,5 б.	$0,5*3+1*4+1*3+0,5*3=10$ б.
6. Символ Ю и формула L по 1 б. За каждое из 4 веществ в составе удобрений по 2 б. Уравнения реакций [7]-[11] по 1 б., названия удобрений по 0,5 б.	$1*2+2*4+1*5+0,5*4=17$ б.
7. Символ Я и формула Q по 1 б., состав сырья 1 б. Верный расчет массы сльвинита для эвтонического раствора, массы выделившегося Q , массы сльвинита для возобновления цикла и количества циклов по 1 б.	$1*7=7$ б.
8. Формула S 1 б., расчет количественного состава R 2 б.	$1+2=3$ б.
9. Качественный состав T, U, V, W и формула соли Z по 1 б. Тривиальные названия по 0,5 б. Окончания «ка» 0,5 б.	$1*5+0,5*4+0,5=7,5$ б.
Всего:	62 балла.

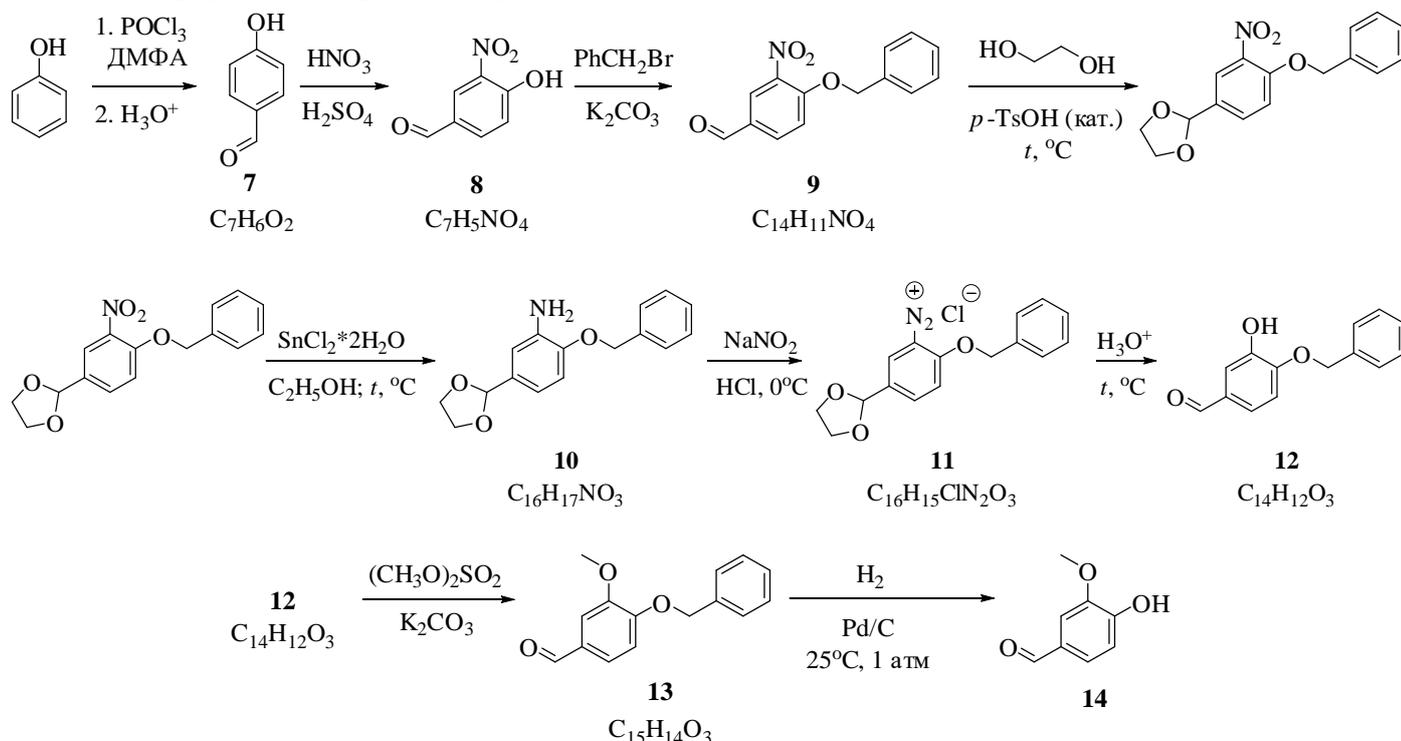
Задание 4. (авторы И.В. Лякишева, В.Н. Конев).

На первой стадии реактив Гриньяра как нуклеофильный реагент атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы (C=O). При гидролизе образовавшегося алкоголята в воде образуется *трет*-бутанол **1**. Его кислотно-катализируемая дегидратация при нагревании приводит к получению изобутилена **2**. На следующей стадии происходит радикальное присоединение бромоводорода к кратной связи с получением первичного галогенида **3**. Взаимодействие магния в эфире с галогенидами является способом получения реактивов Гриньяра, т.е. из бромида **3** образуется изобутилмагнийбромид **4**, который затем реагирует с формальдегидом с образованием алкоголята. Гидролиз полученного продукта в воде приводит к получению спирта **5**, который при взаимодействии реагентом Саретта-Коллинза селективно окисляется до альдегида **6**.

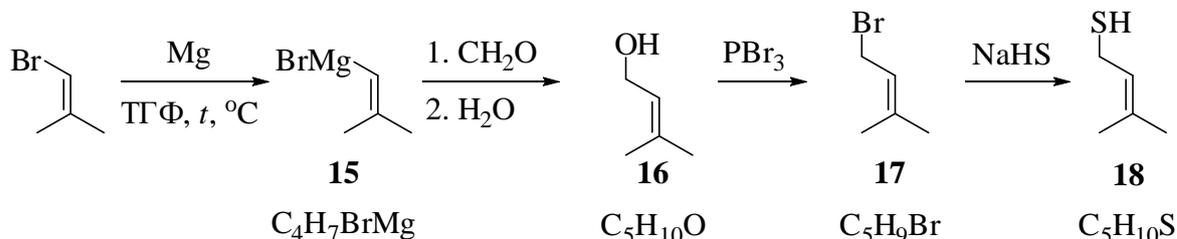


Брутто-формула вещества **7** отличается от брутто-формулы исходного фенола на группу «CO», поэтому можно сделать вывод о том, что это альдегид. На первой стадии синтеза ванилина **14** происходит селективное формилирование фенола в *пара*-положение по реакции Вильсмайера-Хаака с образованием 4-гидроксibenзальдегида. Нитрование образовавшегося альдегида **7** приводит к получению нитроальдегида **8**, согласно правилам ориентации при ароматическом электрофильном замещении. Далее фенольная группа вещества **8** алкилируется бензилбромидом в присутствии основания (K_2CO_3) с образованием простого эфира **9**. Следующая стадия представляет собой метод защиты альдегидной группы. Для этого ее переводят в циклический ацеталь взаимодействием альдегида с этиленгликолем с образованием диоксалана, формула которого приведена в условии. Восстановление нитрогруппы диоксалана хлоридом олова приводит к получению свободного амина **10**. Диазотирование образовавшегося ароматического амина **10** азотистой кислотой (из нитрита натрия и соляной кислоты) при охлаждении приводит к образованию соли диазония **11**, которую затем нагревают в водном растворе кислоты. В результате этого, помимо образования фенольной группы, происходит еще и снятие защиты с альдегид-

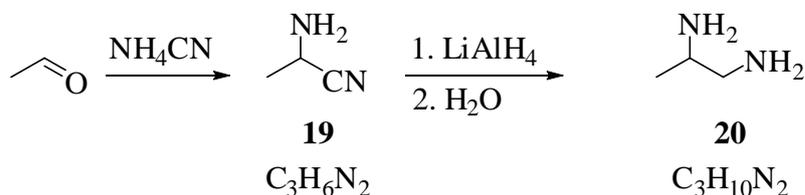
ной группы. В итоге из соли **11** получается фенол **12**, метилирование которого диметилсульфатом дает эфир **13**. Заключительная стадия синтеза ванилина **14** – это снятие защиты с фенольной группы, которое происходит при восстановлении эфира молекулярным водородом.



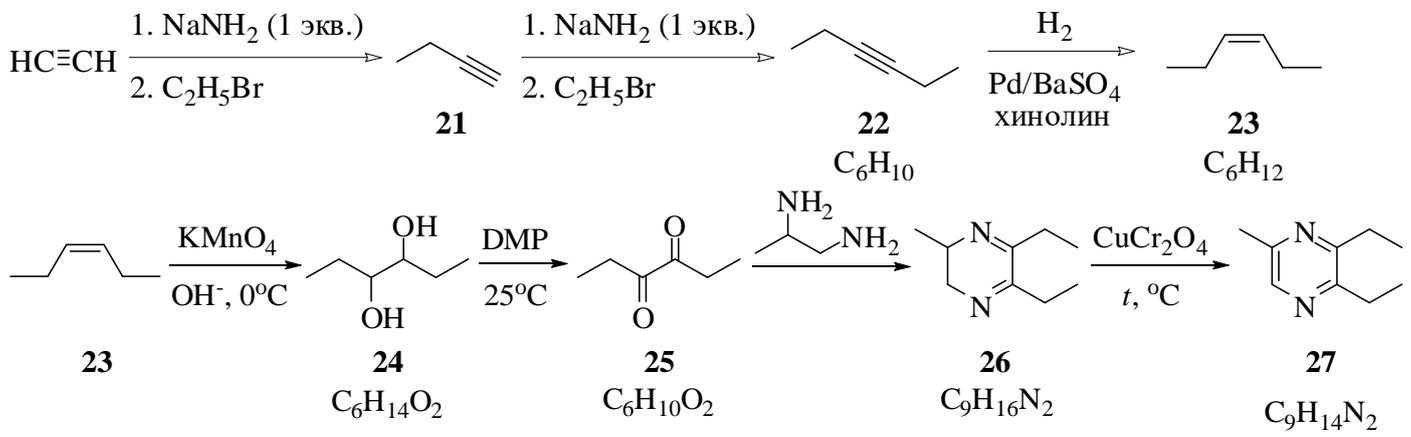
Синтез вещества **18** начинается с получения реактива Гриньяра **15**, который далее вводится в реакцию с формальдегидом. После гидролиза полученного продукта образуется спирт **16**. При взаимодействии спирта **16** с трибромидом фосфора образуется бромпроизводное **17**, реакция которого с гидросульфидом натрия приводит к замещению атома брома на тиольную группу. В результате этих превращений образуется меркаптан **18**.



Для синтеза вещества **27** сначала необходимо получить один из реагентов – диамин **20**. Первая стадия его синтеза представляет собой реакцию Штреккера. Эта реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения: сначала молекула аммиака присоединяется к группе $-\text{C}=\text{O}$, после чего происходит отщепление воды с образованием имина, а затем цианид-анион присоединяется по связи $-\text{C}=\text{NH}$ с образованием аминонитрила **19**. На следующей стадии цианогруппа восстанавливается алюмогидридом лития до диамина **20**.



На второй схеме приведены синтезы второго реагента **25** и целевого вещества **27**. Каждая из первых двух стадий представляет собой последовательное депротонирование терминального алкина с последующим алкилированием получающегося аниона. В результате этих двух стадий вначале образуется бутин-1 **21**, а затем гексин-3 **22**. Гидрирование алкина **22** водородом на отравленном катализаторе происходит селективно до *цис*-гексена-3 (**23**). Далее под действием перманганата калия в щелочной среде по реакции Вагнера получают диол **24**. В результате взаимодействия диола с периодианом Десса-Мартина окисление происходит до diketона **25**. Вывод об образовании diketона из диола можно сделать на основании разницы в брутто-формулах **24** и **25**, которая составляет 4 атома водорода. Предпоследняя стадия – конденсация диамина **20** и diketона **25**. По условию, соединение **27** должно иметь ароматический цикл с двумя атомами азота в нем. Таким образом, в результате конденсации diketона с диамином образуется диимин **26**, ароматизация которого происходит на следующей стадии, при нагревании с катализатором. В результате представленной схемы превращений образуется пиазин **27**.



Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений 1-27 по 2 б.	2*27 = 54 б.
Всего:	54 балла.