

Заключительный этап

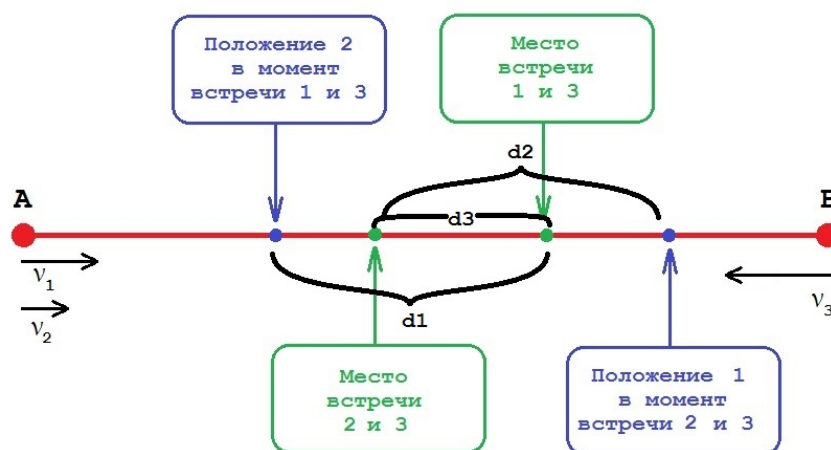
Индивидуальный предметный тур

Информатика. 8–11 класс

Задача III.1.1.1. Интеллектуальная ГИС (12 баллов)

Вы являетесь тестером в команде разработчиков новой интеллектуальной геоинформационной системы. Данная система помимо прямых расчетов расположения отслеживаемых объектов, должна уметь определять необходимые данные (расстояния, координаты и т. п.) путем сопоставления множества косвенных данных.

В данный момент тестируется следующая ситуация: есть три объекта 1, 2 и 3. Объекты 1 и 2 одновременно стартуют из точки A в направлении точки B , объект 3 в этот же момент стартует из точки B в направлении точки A . Известно, что скорость объекта 1 (обозначим ее v_1) строго больше скорости объекта 2 (обозначим ее v_2), но сами значения этих скоростей не известны. Однако известна их разность $dv = v_1 - v_2$. Очевидно, что при своем движении, объект 3 сначала встретится с объектом 1, а затем через какое-то время встретится с объектом 2. Известны следующие расстояния: d_1 — расстояние между 1 и 2 в момент встречи третьего и первого, d_2 — расстояние между 1 и 2 в момент встречи третьего и второго, d_3 — расстояние между точками встречи. Требуется по заданным четырем параметрам определить расстояние между точками A и B . В момент встречи второго и третьего первый не успевает достичь точки B .



Формат входных данных

На вход подаются четыре положительных числа dv , d_1 , d_2 , d_3 через пробел. Все числа целые в пределах от 1 до 10^9 . $d_3 < d_1 < d_2$. Входные данные таковы, что в момент встречи второго и третьего первый еще не успевает достичь точки B .

Формат выходных данных

Вывести одно число — расстояние между точками AB . Ответ следует выводить с округлением ровно до пяти знаков после десятичной точки.

Примеры

Пример №1

Стандартный ввод
3 9 12 5
Стандартный вывод
36.00000

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке C++.

```

1  #include <bits/stdc++.h>
2  #define int long long
3  using namespace std;
4
5  int main(){
6      long double dv, d1, d2, d3;
7      cin >> dv >> d1 >> d2 >> d3;
8
9      cout << fixed << setprecision(5) << d1 * d2 / (d2 - d1);
10     return 0;
11 }
```

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке Python.

```

1  from decimal import Decimal
2  a = list(map(int, input().split()))
3  d1 = Decimal(str(a[1]))
4  d2 = Decimal(a[2])
5  n = 5
6  a = d1 * d2 / (d2 - d1)
7  print(f'{a:.{n}f}')
```

Задача III.1.1.2. Самоорганизация в городе (15 баллов)

Рассмотрим следующую модель обмена ресурсами внутри некоторого города. Город состоит из n расположенных в один ряд кварталов. Каждый квартал изначально имеет a_i единиц запаса некоторого ресурса, причем никакие два квартала не обладают одинаковыми запасами. Для любых двух рядом расположенных кварталов возможна операция передачи одной единицы ресурса от большего по запасам к меньшему, но, само собой, отдающий квартал не должен стать беднее по запасам того,

кому он отдает. Основным требованием властей города является разнообразие запасов, что означает что ни в какой момент времени никакие два квартала не должны обладать одинаковыми по величине запасами. Таким образом, операция передачи может быть осуществлена только тогда, когда после ее выполнения новые величины запасов обоих участвовавших в операции передачи ресурса кварталов не совпадают ни с одним другим кварталом (в том числе и между собой). Если есть несколько пар рядом стоящих кварталов, имеющих возможность передачи, то выбирается пара с наибольшей разностью, а если и таких несколько, то среди них выбирается пара с минимальным значением запаса у получающего помощь квартала. За одну единицу времени возможен ровно один обмен. Такие операции поочередно производятся до тех пор, пока это не нарушает правила разнообразия. Требуется выяснить, каким станет распределение ресурса после окончания обменов.

Формат входных данных

В первой строке содержится число n — количество кварталов. Во второй строке находятся n натуральных чисел a_i через пробел — запасы ресурса у соответствующего квартала. Все величины запасов попарно различны. Все числа на входе в пределах от 1 до 1000.

Формат выходных данных

Вывести в одну строку через пробел n чисел — запасы в кварталах после того, как станет невозможно производить операции передачи ресурса.

Примеры

Пример №1

Стандартный ввод
6
2 10 9 3 6 12
Стандартный вывод
3 9 8 5 7 10

Пояснение к примеру 1

Приведем последовательность перераспределений:

- 0) 2 10 **9 3** 6 12
- 1) **2 10** 8 4 6 12
- 2) 3 9 8 4 **6 12**
- 3) 3 9 8 **4 7** 11
- 4) 3 9 8 5 **6 11**
- 5) 3 9 8 5 7 10

В нулевой строке исходные значения. Самая большая разница между 10 и 2, но эту операцию запрещено проводить, так как тогда во втором квартале будет 9, но 9 уже есть в третьем. Следующая по величине разница между 9 и 3, а так же между 12 и 6. Тогда производится помощь наиболее нуждающемуся в этих двух вариантах,

а именно $9 \rightarrow 3$. В первой строке результат передачи. Теперь самая большая разница между 2 и 10 и ничто не мешает произвести передачу $10 \rightarrow 2$. Во второй строке результат. Теперь снова есть два варианта $9 \rightarrow 3$ и $12 \rightarrow 6$, но теперь первый запрещен по причине того, что после этого получатся числа 4 и 8, но эти числа уже во второй строке есть. Тогда выполняется второй вариант $12 \rightarrow 6$, получается третья строка. По прежнему нельзя $9 \rightarrow 3$, но и $11 \rightarrow 7$ нельзя, так как тогда будет повторение 8. Следующей по разности парой будет $7 \rightarrow 4$, которая и выполнит операцию. Получим четвертую строку. $3 \rightarrow 9$ снова запрещено, но теперь можно $11 \rightarrow 6$, и получим пятую строку. И теперь ни одной операции не получится произвести, то есть эта строка и будет ответом.

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке C++.

```

1  #include <bits/stdc++.h>
2
3  using namespace std;
4  typedef long long ll;
5  typedef pair<int, int> pii;
6  typedef long double ld;
7
8  vector<int> mask;
9
10 bool ok_turn(int a, int b){
11     if(a > b)
12         swap(a, b);
13
14     if(mask[a+1] == 0 && mask[b-1] == 0 && a+2 != b)
15         return 1;
16
17     return 0;
18 }
19
20 int main(){
21     ios::sync_with_stdio(0), cin.tie(0), cout.tie(0);
22
23     int n;
24     cin >> n;
25     vector<int> v(n);
26     mask.resize(1001, 0);
27     for(int i = 0; i < n; i++){
28         cin >> v[i];
29         mask[v[i]] = 1;
30     }
31
32     while(1){
33         int big = -1, small = -1;
34
35         for(int i = 1; i < n; i++){
36             if(ok_turn(v[i-1], v[i])){
37                 int tbig = i-1;
38                 int tsmall = i;
39                 if(v[tbig] < v[tsmall])
40                     swap(tbig, tsmall);
41                 if(big == -1){
42                     big = tbig;
```

```

43         small = tsmall;
44     }
45     else{
46         if(v[big] - v[small] < v[tbig] - v[tsmall] ||
47            (v[big] - v[small] == v[tbig] - v[tsmall] && v[tsmall] < v[small])){
48             big = tbig;
49             small = tsmall;
50         }
51     }
52 }
53
54 if(big == -1) break;
55 mask[v[big]] = 0;
56 v[big]--;
57 mask[v[big]] = 1;
58 mask[v[small]] = 0;
59 v[small]++;
60 mask[v[small]] = 1;
61 }
62
63 for(auto q : v) cout<<q<<' ';
64 cout<<endl;
65 return 0;
66 }

```

Задача III.1.1.3. Проектирование электросети (15 баллов)

Рассмотрим проект модели снабжения мегаполиса электроэнергией. Имеется n источников, генерирующих электроэнергию для нужд мегаполиса и уже запланированная структура линий электропередач, соединяющая эти источники с мегаполисом. Совокупно источники и мегаполис будем называть объектами. Для каждого источника известно, какую мощность он генерирует, кроме того известно, какие объекты будут соединены между собой передающими линиями. Известно, что вся сеть имеет древовидную структуру, то есть она связная и не имеет в своем составе циклов. Считаем, что мегаполис потребит всю мощность, которую получится доставить. Потери мощности при передаче считаем равными нулю.

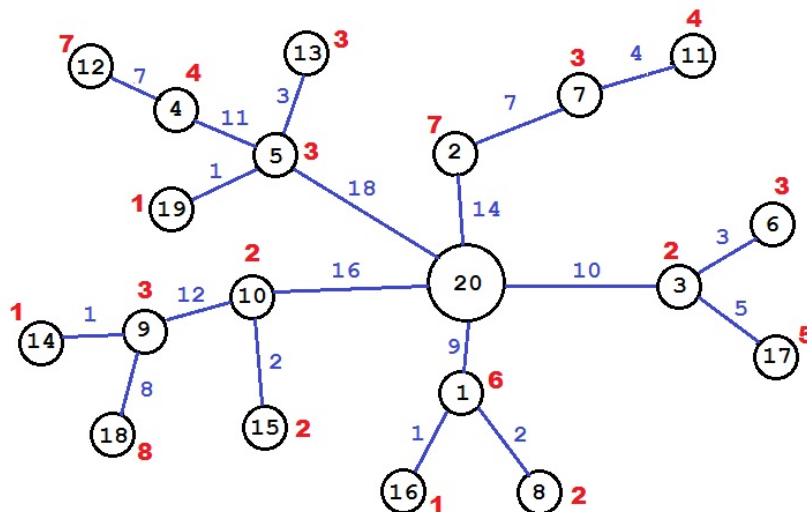
Требуется рассчитать пропускную способность каждой линии в проектируемой сети, то есть наибольшую мощность, которую можно передать по этой линии. При этом нужно указать минимально необходимую пропускную способность, такую, чтобы все имеющиеся генерируемые мощности были доставлены до мегаполиса.

Формат входных данных

В первой строке содержится число n — количество источников электроэнергии. Источники пронумерованы от 1 до n . Мегаполис имеет номер $n + 1$. Далее в n следующих строках содержится по два числа a_i , b_j — обозначающих, что объекты номер a_i и b_j по проекту будут соединены линией. В последней строке содержатся n чисел gr_i через пробел, описывающих генерируемую мощность источника номер i . Все числа на входе в пределах от 1 до 1000. Гарантируется, что заданный граф является деревом, то есть связан и не содержит циклов.

Формат выходных данных

Для каждой линии в соответствующей ей отдельной строке указать необходимую минимальную пропускную способность. Порядок линий на выходе должен совпадать с порядком линий на входе.



Примеры

Пример №1

Стандартный ввод	
19	
12 4	
19 5	
5 13	
4 5	
5 20	
2 20	
20 10	
7 2	
10 15	
10 9	
18 9	
14 9	
1 20	
1 8	
16 1	
20 3	
3 6	
17 3	
7 11	
6 7 2 4 3 3 3 2 3 2 4 7 3 1 2 1 5 8 1	

Стандартный вывод
7
1
3
11
18
14
16
7
2
12
8
1
9
2
1
10
3
5
4

Пояснение к примеру

На рисунке приведена схема для первого примера. Красным обозначены генерируемые мощности, синим — необходимые минимальные пропускные способности линий. В частности, видно, что восточный блок источников 3, 6 и 17 генерирует суммарную мощность равную 10, а юго-западный подблок 9, 14, 18 требует для себя линии с пропускной способностью 12, и т. д.

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке C++.

```

1  #include <bits/stdc++.h>
2
3  using namespace std;
4  typedef long long ll;
5  typedef pair<int, int> pii;
6  typedef long double ld;
7
8  int n, a, b;
9  vector<vector<pii> > G;
10 vector<int> gp, ans;
11
12 void dfs(int a, int p){
13     for(auto q : G[a])
14         if(q.first != p){
15             dfs(q.first, a);
16             ans[q.second] = gp[q.first];
17             gp[a] += gp[q.first];
18         }
19 }
20
21 int main(){

```

```

22     ios::sync_with_stdio(0), cin.tie(0), cout.tie(0);
23
24     cin >> n;
25     n++;
26     G.resize(n+2);
27     gp.resize(n+1);
28     ans.resize(n-1);
29     for(int i = 0; i < n-1; i++){
30         cin >> a >> b;
31         G[a].push_back({b, i});
32         G[b].push_back({a, i});
33     }
34
35     for(int i = 1; i < n; i++)
36         cin >> gp[i];
37
38     dfs(n, n);
39
40     for(int i = 0; i < ans.size(); i++)
41         cout << ans[i] <<endl;
42
43     return 0;
44 }

```

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке Python.

```

1  import sys
2  def dfs(u, par):
3      global getId, a, dp, ans
4      for elem in a[u]:
5          if elem != par:
6              dfs(elem, u)
7              dp[u] += dp[elem]
8              ans[getId[u][elem]] = dp[elem]
9  sys.setrecursionlimit(100000)
10 n = int(input())
11 n += 1
12 a = []
13 getId = []
14 ans = [0] * (n + 1)
15 dp = [0] * (n + 1)
16 for i in range(n + 1):
17     a.append([])
18     add = []
19     for j in range(n + 1):
20         add.append(-1)
21     getId.append(add)
22 for i in range(n - 1):
23     sd = input().split()
24     u = int(sd[0])
25     v = int(sd[1])
26     a[u].append(v)
27     a[v].append(u)
28     getId[u][v] = i + 1
29     getId[v][u] = i + 1
30 oo = list(map(int, input().split()))
31 for i in range(len(oo)):

```

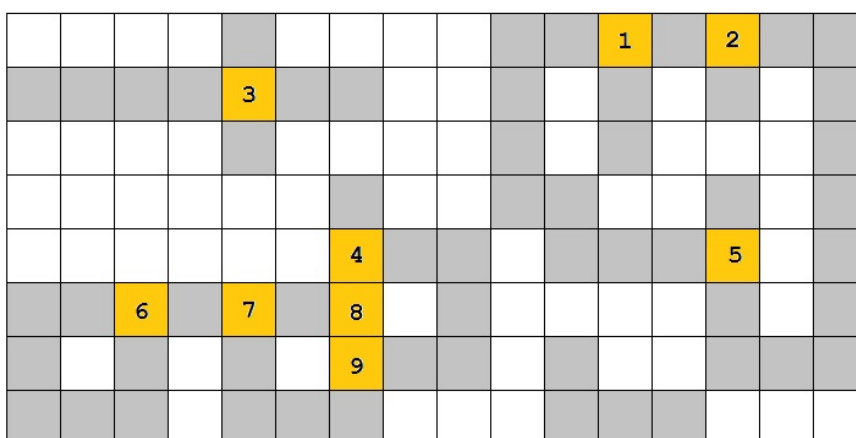
```

32     dp[i + 1] = oo[i]
33     dfs(n, -1)
34     for i in range(1, n):
35         print(ans[i])

```

Задача III.1.1.4. Матрица кратчайших расстояний (25 баллов)

Рассмотрим уже известную модель дорожной сети, получаемую при анализе снимка местности. Изображение состоит только из точек двух типов. Точка, отмеченная 1, изображает дорожное полотно, все остальное изображается точками 0. При этом ширина дороги всегда ровно 1 точка. Нигде на изображении нет квадрата 2×2 , состоящего из точек 1. Будем считать, что в точках, являющихся пересечением трех или четырех дорог находятся населенные пункты. Пронумеруем эти населенные пункты от 1 до K , сверху вниз и слева направо (см. пример, $K = 9$).



В данном случае нужно решить классическую задачу теории графов для не самого классического способа задания этих графов — при помощи упрощенного рисунка. А именно, нужно для каждой пары населенных пунктов определить кратчайшее расстояние между ними при движении по дорогам, или выяснить, что по дорогам попасть из одного в другой не получится. Будем считать, что перемещаться можно только из одной клетки помеченной 1 в соседнюю по стороне, так же помеченную 1, при этом длина такого перемещения равна 1.

Формат входных данных

Первая строка содержит два числа N и M через пробел — размер изображения. Далее в N строках содержится по M символов 0 или 1 без пробелов между ними, соответствующих изображению. Нигде на изображении нет квадрата 2×2 , состоящего из точек 1. N и M находятся в пределах от 5 до 50. Гарантируется, что есть хотя бы один населенный пункт.

Формат выходных данных

Вывести K строк, по K чисел в каждой — матрицу кратчайших расстояний. В i -й строке на j -й позиции должно находиться кратчайшее расстояние между пунктами номер i и номер j . Обратите внимание на формат вывода: каждое расстояние

требуется выводить в формате пять знаков, недостающие символы нужно заменять пробелами. Если из одного пункта попасть в другой нельзя, нужно выводить в таком случае -1 .

Примеры

Пример №1

Стандартный ввод									
8 16									
0000100001111111									
1111111001010101									
0000100001010001									
0000001001100101									
0000001110111101									
1111111010000101									
1010101110100111									
1110111000111000									
Стандартный вывод									
0	2	-1	-1	10	-1	-1	-1	-1	
2	0	-1	-1	12	-1	-1	-1	-1	
-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
-1	-1	-1	0	-1	5	3	1	2	
10	12	-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	
-1	-1	-1	5	-1	0	2	4	5	
-1	-1	-1	3	-1	2	0	2	3	
-1	-1	-1	1	-1	4	2	0	1	
-1	-1	-1	2	-1	5	3	1	0	

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке C++.

```

1  #include <bits/stdc++.h>
2
3  using namespace std;
4  typedef long long ll;
5  typedef pair<int, int> pii;
6  typedef long double ld;
7
8  int n, m;
9  vector<string> S;
10 vector<vector<int>> > M, H;
11 int dx[4] = {0, -1, 0, 1};
12 int dy[4] = {-1, 0, 1, 0};
13
14 bool intr(int x, int y){
15     return (x >= 0 && y >= 0 && x < n && y < m);
16 }
17
18 bool np(int x, int y){
19     int r = 0;
20     for(int i = 0; i < 4; i++){
21         int nx = x + dx[i];

```

```

22     int ny = y + dy[i];
23     if(intr(nx, ny))
24         r += S[nx][ny] - '0';
25 }
26
27 return (r >= 3 && S[x][y] == '1');
28 }
29
30 void dfs(int x, int y, int d, int p){
31     if(M[x][y] == 0)
32         M[x][y] = 1;
33     for(int i = 0; i < 4; i++){
34         int nx = x + dx[i];
35         int ny = y + dy[i];
36
37         if(intr(nx, ny) && S[nx][ny] == '1'){
38             if(M[nx][ny] == 0)
39                 dfs(nx, ny, d+1, p);
40             else
41                 if(M[nx][ny] < 0 && -M[nx][ny] != p){
42                     int np = -M[nx][ny];
43                     H[np][p] = min(H[np][p], d+1);
44                     H[p][np] = min(H[p][np], d+1);
45                 }
46         }
47     }
48 }
49
50 int main(){
51     ios::sync_with_stdio(0), cin.tie(0), cout.tie(0);
52
53     cin >> n >> m;
54     S.resize(n);
55     for(int i = 0; i < n; i++)
56         cin >> S[i];
57
58     M.resize(n, vector<int>(m, 0));
59
60     int K = 0;
61     for(int i = 0; i < n; i++)
62         for(int j = 0; j < m; j++)
63             if(np(i, j)){
64                 K--;
65                 M[i][j] = K;
66             }
67
68     H.resize(-K+1, vector<int>(-K+1, 1e9));
69     for(int i = 1; i <= -K; i++)
70         H[i][i] = 0;
71
72     for(int i = 0; i < n; i++)
73         for(int j = 0; j < m; j++)
74             if(M[i][j] < 0)
75                 dfs(i, j, 0, -M[i][j]);
76
77
78     for (int k = 1; k <= -K; k++)
79         for (int i = 1; i <= -K; i++)
80             for (int j = 1; j <= -K; j++)
81                 H[i][j] = min (H[i][j], H[i][k] + H[k][j]);

```

```

82
83     for(int i = 1; i <= -K; i++)
84         for(int j = 1; j <= -K; j++)
85             if(H[i][j] == 1e9)
86                 H[i][j] = -1;
87
88     for(int i = 1; i <= -K; i++){
89         for(int j = 1; j <= -K; j++)
90             cout<<setw(5)<<H[i][j];
91         cout<<endl;
92     }
93     return 0;
94 }

```

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке Python.

```

1  import queue
2  dx = [-1, 0, 1, 0]
3  dy = [0, 1, 0, -1]
4  n, m = list(map(int, input().split()))
5  a = [['0'] * (m + 2) for i in range(n + 2)]
6  check = [[-1] * (m + 2) for i in range(n + 2)]
7  for i in range(1, n + 1):
8      om = input()
9      for j in range(m):
10         a[i][j + 1] = om[j]
11  yk = 1
12  ff = []
13  for i in range(1, n + 1):
14      for j in range(1, m + 1):
15         if a[i][j] == '1':
16             cc = ord(a[i - 1][j]) + ord(a[i + 1][j]) + ord(a[i][j - 1]) + ord(a[i][j +
17             ↪ 1]) - ord('0') - ord('0') - ord('0') - ord('0')
18             if cc >= 3:
19                 check[i][j] = yk
20                 ff.append([i, j])
21                 yk += 1
22  for k in range(len(ff)):
23      Q = queue.Queue()
24      Q.put(ff[k])
25      dist = [['1000000000'] * (m + 2) for i in range(n + 2)]
26      dist[ff[k][0]][ff[k][1]] = 0
27      while Q.empty() == False:
28         u = Q.get()
29         for i in range(4):
30             if (u[0] + dy[i] >= 1 and u[0] + dy[i] <= n and u[1] + dx[i] >= 1 and u[1]
31             ↪ + dx[i] <= m and a[u[0] + dy[i]][u[1] + dx[i]] == '1' and dist[u[0] +
32             ↪ dy[i]][u[1] + dx[i]] > dist[u[0]][u[1]] + 1):
33                 dist[u[0] + dy[i]][u[1] + dx[i]] = dist[u[0]][u[1]] + 1
34                 Q.put([u[0] + dy[i], u[1] + dx[i]])
35  for i in range(len(ff)):
36      if dist[ff[i][0]][ff[i][1]] == 1000000000:
37         st = repr(-1).rjust(5)
38         print(st, end=' ', flush = True)
39     else:
40         st=repr(dist[ff[i][0]][ff[i][1]]).rjust(5)

```

```

38         print(st,end='',flush = True)
39     print()

```

Задача III.1.1.5. Агломерация (33 баллов)

Агломерация — это «компактное скопление населенных пунктов, главным образом городов, местами срастающихся, объединенных в сложную многокомпонентную динамическую систему с интенсивными производственными, транспортными и культурными связями». Изначально отдельно образовавшиеся поселения со временем разрастаются и сливаются в одно многоуровневое образование — городскую агломерацию. При этом процесс слияния может иметь рекурсивную структуру, когда несколько агломераций сливаются в одну агломерацию более высокого уровня.

В этой задаче нужно построить обработку снимка городской агломерации, находящую ее уровень. Идея очевидна — если в агломерацию входит как часть агломерация уровня $n - 1$ и нет частей-агломераций уровня n , то сама эта рассматриваемая агломерация имеет уровень n .

Но не все так просто — в данной задаче уточним понятие агломерации следующим образом: под агломерацией будем понимать любую квадратную область плоскости, целиком занятую отдельными поселениями, причем любое поселение, имеющееся в этом квадрате, не должно выходить за его пределы. Любой отдельный населенный пункт назовем агломерацией первого уровня. На снимке такой населенный пункт имеет вид квадрата, все ячейки которого обозначаются одним и тем же символом. Из низкоуровневых агломераций путем слияния получаются более высокоуровневые. Для заданного снимка квадратной области, целиком заполненной населенными кварталами, требуется определить его уровень.

	1	2	3	4	5	6
1	a	b	e	e	a	g
2	c	d	e	e	h	h
3	a	a	j	j	h	h
4	a	a	j	j	k	k
5	d	d	m	m	k	k
6	d	d	m	m	n	o

Рассмотрим пример. Каждый единичный квадрат обозначен своим символом и является жилым кварталом. Если несколько рядом стоящих кварталов обозначены одним символом, они образуют населенный пункт, целиком занимающий квадратную область. Каждый такой населенный пункт образует агломерацию первого уровня. Всего таких на рисунке 15. Агломераций второго уровня на рисунке две, укажем их левый верхний и правый нижний углы: $(1, 1) \rightarrow (2, 2)$ и $(3, 1) \rightarrow (6, 4)$. Агломераций

третьего уровня одна, ее координаты $(1, 1) — (4, 4)$. Весь квадрат в примере является агломерацией уровня четыре.

Отдельно следует отметить, что разные населенные пункты могут быть обозначены одним символом, при условии, что они не имеют общую границу ненулевой длины.

Формат входных данных

В первой строке находится число n — размер стороны квадрата заданной агломерации ($1 \leq n \leq 100$). В следующих n строках содержится по n маленьких букв из множества $a \dots z$ без пробелов, описывающих населенные пункты в составе агломерации. Буквы одного вида, являющиеся соседними по стороне всегда образуют квадраты. Некоторые пары различных квадратов могут быть обозначены одинаковыми буквами, но при этом данные пары квадратов не имеют общих границ ненулевой длины.

Формат выходных данных

Вывести одно число — уровень представленной во входных данных агломерации.

Примеры

Пример №1

Стандартный ввод
6 abeeag cdeehh aajjhh aajjkk ddmmkk ddmmno
Стандартный вывод
4

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке C++.

```

1  #include <bits/stdc++.h>
2
3  using namespace std;
4  typedef long long ll;
5  typedef pair<int, int> pii;
6  typedef long double ld;
7
8  int n;
9  vector<vector<int>> > u, d, l, r;
10
11 bool sq(int rx, int ry, int D){

```

```

12     int lx = rx - D + 1;
13     int ly = ry - D + 1;
14     if(r[lx][ly] >= D && d[lx][ly] >= D && u[rx][ry] >= D && l[rx][ry] >= D)
15         return 1;
16     return 0;
17 }
18
19 int main(){
20     ios::sync_with_stdio(0), cin.tie(0), cout.tie(0);
21
22     string s;
23     cin >> n;
24     vector<string> v(n+2, string(n+2, '#'));
25     for(int i = 1; i <= n; i++){
26         cin >> s;
27         s = "#" + s + "#";
28         v[i] = s;
29     }
30
31     u.resize(n+2, vector<int>(n+2, 0));
32     for(int i = 1; i <= n; i++)
33     for(int j = 1; j <= n; j++){
34         u[i][j] = (v[i][j] != v[i][j+1]);
35         u[i][j] += u[i-1][j] * (u[i][j] != 0);
36     }
37
38     l.resize(n+2, vector<int>(n+2, 0));
39     for(int j = 1; j <= n; j++)
40     for(int i = 1; i <= n; i++){
41         l[i][j] = (v[i][j] != v[i+1][j]);
42         l[i][j] += l[i][j-1] * (l[i][j] != 0);
43     }
44
45     d.resize(n+2, vector<int>(n+2, 0));
46     for(int i = n; i >= 1; i--)
47     for(int j = n; j >= 1; j--){
48         d[i][j] = (v[i][j] != v[i][j-1]);
49         d[i][j] += d[i+1][j] * (d[i][j] != 0);
50     }
51
52     r.resize(n+2, vector<int>(n+2, 0));
53     for(int j = n; j >= 1; j--)
54     for(int i = n; i >= 1; i--){
55         r[i][j] = (v[i][j] != v[i-1][j]);
56         r[i][j] += r[i][j+1] * (r[i][j] != 0);
57     }
58
59     vector<vector<int>> > dp(n+2, vector<int>(n+2, 0));
60
61     for(int u = 1; u <= n; u++)
62     for(int i = n; i >= 1; i--)
63     for(int j = n; j >= 1; j--){
64         if(i - u + 1 >= 1 && j - u + 1 >= 1){
65             dp[i][j] = max({dp[i][j], dp[i][j-1], dp[i-1][j], dp[i-1][j-1]});
66             if(sq(i, j, u)) dp[i][j]++;
67         }
68
69     cout << dp[n][n]<<endl;
70
71     return 0;

```

72 }

Пример программы-решения

Ниже представлено решение на языке Python.

```

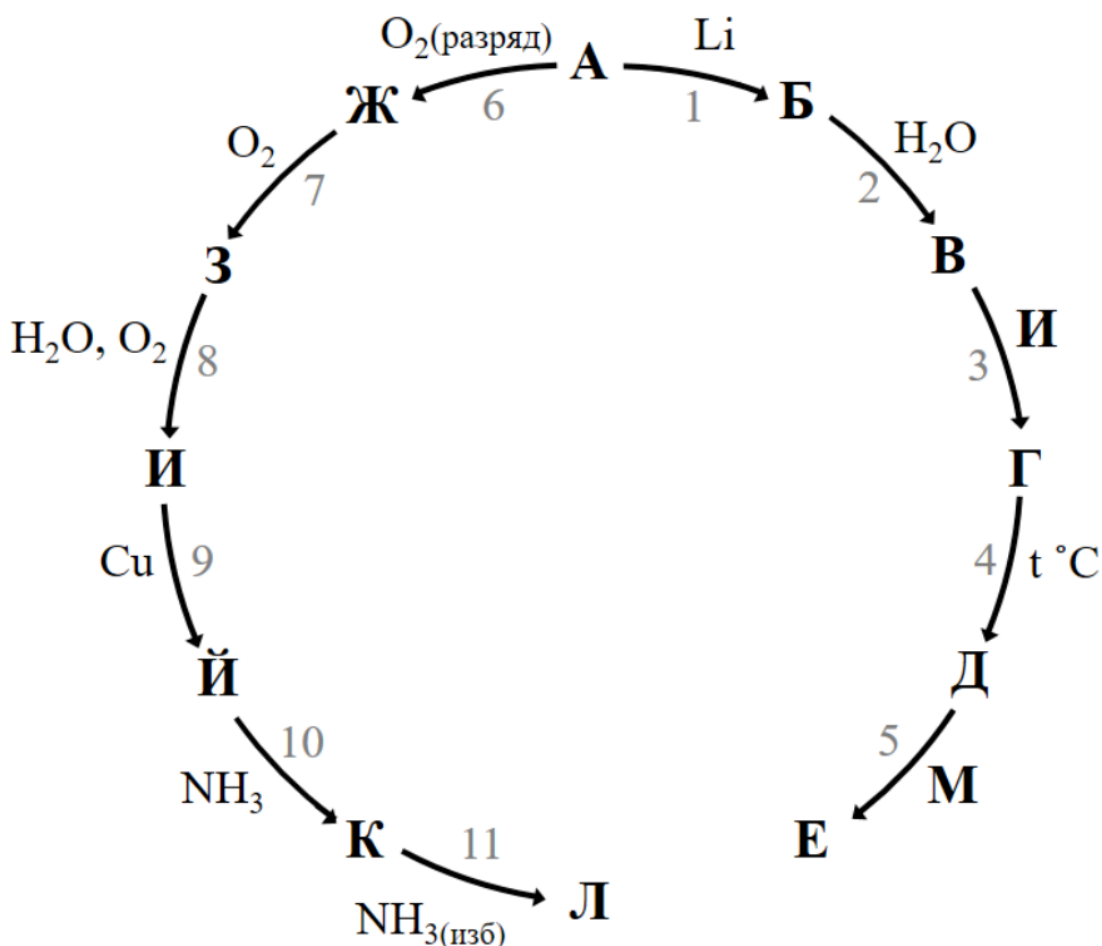
1  n = int(input())
2  a = [['#' * (n + 2) for i in range(n + 2)]
3  for i in range(1, n + 1):
4      sd = input()
5      for j in range(1, n + 1):
6          a[i][j] = sd[j - 1]
7  ans = []
8  k = [['0' * (n + 2) for i in range(n + 2)]
9  for i in range(n + 2):
10     ans.append(k)
11  for sz in range(1, n + 1):
12     for i in range(1, n - sz + 2):
13         for j in range(1, n - sz + 2):
14             y1 = i
15             x1 = j
16             x2 = j + sz - 1
17             y2 = i + sz - 1
18             xx1 = x1
19             xx2 = x2
20             ch = 1
21             while x1 <= x2:
22                 if (a[y1 - 1][x1] == a[y1][x1] or a[y2][x1] == a[y2 + 1][x1]):
23                     ch = 0
24                     break
25                 x1 += 1
26
27             while y1 <= y2:
28                 if (a[y1][xx1] == a[y1][xx1 - 1] or a[y1][xx2] == a[y1][xx2 + 1]):
29                     ch = 0
30                     break
31             y1 += 1;
32             ans[sz][i][j] = ch + max(ans[sz - 1][i][j], max(ans[sz - 1][i][j + 1],
33                                     ↪ max(ans[sz - 1][i + 1][j], ans[sz - 1][i + 1][j + 1])))
33  print(ans[n][1][1])

```

Химия. 8–9 класс

Задача III.1.2.1. (40 баллов)

Вашему вниманию предложена схема превращений, где буквами зашифрованы вещества, содержащие один и тот же элемент (кроме К — оно этот элемент не содержит), при этом разные буквы обозначают разные вещества, а вещество А — простое. Б содержит 60% по массе более легкого элемента. Вещество М образуется при взаимодействии жидкого В с металлическим натрием (реакция 12), Е состоит из двух элементов. Плотность газообразного вещества З при н.у. 2,05 г/л.



1. Приведите формулы и названия веществ в соответствие литерам А-М (13 веществ);
2. Приведите уравнения реакций 1-12 (указывая номер реакции);
3. Вещества Д, Ж, З относятся к одному ряду. Какие еще вещества входят в этот ряд и каким способом их можно получить (приведите уравнения реакций)?

Решение

Б — определенно бинарное вещество, в котором *Li* скорее всего более легкий элемент (если А не водород). Тогда на 1 атом лития приходится $\frac{A(Li)}{\omega(Li)} - A(Li) = \frac{7}{0,6} - 7 = 4,66$ г/моль молярной массы. Дробная часть явно указывает на то, что вещество Б содержит три атома лития, тогда неизвестный элемент — азот ($4,66 \cdot 3 = 14$), а Б — нитрид лития Li_3N . Далее см. нижеприведенные реакции и список веществ.

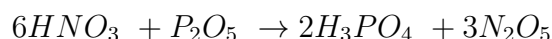
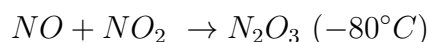
Подтверждение для З: $M = \rho \cdot 22,4 = 2,05 \cdot 22,4 = 46$ г/моль

1. $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$
2. $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$
3. $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$
4. $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$
5. $NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$
6. $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$
7. $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

8. $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$
9. $Cu + 4HNO_{3(\text{конц.})} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$ (принимается $8HNO_{3(\text{разб.})} + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$)
10. $Cu(NO_3)_2 + 2(NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + 2NH_4NO_3$
11. $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$
12. $2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$

Вещество	Формула	Название	Вещество	Формула	Название
А	N_2	Азот	З	NO_2	Оксид азота (IV)
Б	Li_3N	Нитрид лития	И	HNO_3	Азотная кислота
В	NH_3	Аммиак	Й	$Cu(NO_3)_2$	Нитрат меди (II)
Г	NH_4NO_3	Нитрат аммония	К	$Cu(OH)_2$	Гидроксид меди (II)
Д	N_2O	Оксид азота (I)	Л	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	Гидроксид тетраамминмеди(II)
Е	NaN_3	Азид натрия	М	$NaNH_2$	Амид натрия
Ж	NO	Оксид азота (II)			

Д, Ж, З — оксиды азота (I), (II), (IV). Соответственно, дополняют этот ряд оксиды азота (III), N_2O_3 , и (V), N_2O_5 .



Вещество	Формула	Название
А	N_2	Азот
Б	Li_3N	Нитрид лития
В	NH_3	Аммиак
Г	NH_4NO_3	Нитрат аммония
Д	N_2O	Оксид азота (I)
Е	NaN_3	Азид натрия
Ж	NO	Оксид азота (II)
З	NO_2	Оксид азота (IV)
И	HNO_3	Азотная кислота
Й	$Cu(NO_3)_2$	Нитрат меди (II)
К	$Cu(OH)_2$	Гидроксид меди (II)
Л	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	Гидроксид тетраамминмеди (II)
М	$NaNH_2$	Амид натрия

Система оценки

1. Формулы веществ А–М по 1 балла — 13 баллов
Названия веществ А–М по 1 балла — 13 баллов
2. Уравнения реакций 1-12 — 12 баллов
3. Уравнения реакций получения оксидов азота — 2 балла

Задача III.1.2.2. (30 баллов)

Для повышения плодородия и для улучшения роста сельскохозяйственных культур в почву вносят необходимое количество азота. Для этого используют удобрения, например, содержащие сульфат аммония. В технологическом процессе возникает необходимость контроля содержания аммонийного азота в продукте. Рассмотрим, как этот процесс реализуется в заводской лаборатории.

Сначала готовят по навеске раствор щелочи — гидроксида натрия. Далее его оттитровывают точным раствором соляной кислоты — то есть определяют объем соляной кислоты, который будет затрачен на нейтрализацию щелочи. На титрование 10 мл аликвоты (пробы) раствора гидроксида натрия с индикатором метилоранжем было потрачено 9,75 мл соляной кислоты с концентрацией 0,088 М (моль/л).

1. Рассчитайте концентрацию (моль/л) приготовленного раствора щелочи.
2. Зачем при титровании используют индикатор? Укажите окраску метилоранжа в процессе титрования.

3. Почему нельзя использовать значение концентрации щелочи, соответствующее массе исходного гидроксида натрия, взятого для приготовления раствора? Приведите уравнение реакции.

Далее навеску удобрения 5,000 г. растворяют в небольшом количестве воды и доводят раствор до метки в мерной колбе на 250 мл. Отобрали 50,0 мл раствора, к аликвоте прибавили избыток 3 М раствора гидроксида натрия, нагрели и выделившийся аммиак поглотили 30,0 мл 0,088 М соляной кислоты. На титрование избытка кислоты с метилоранжем израсходовали 15,5 мл раствора гидроксида натрия (из п.1; если вы не смогли справиться с п.1, можете выполнить расчеты в предположении, что его концентрация 0,100 М).

4. Приведите уравнения протекающих реакций.
5. Рассчитайте концентрацию (моль/л) ионов аммония в колбе и массовую долю азота в удобрении.

Электрохимические методы позволяют решать указанную задачу определения намного быстрее — буквально за минуты. Комбинированный стеклянный электрод измеряет разность потенциалов между внутренним раствором с известной концентрацией ионов и исследуемым раствором, задаваемую приведенной ниже формулой, где S — угол наклона электродной функции:

$$\Delta E = S \cdot \log\left(\frac{[NH_4^+]_{\text{иссл}}}{[NH_4^+]_{\text{внутр}}}\right)$$

6. Потенциал электрода измерили в растворах с концентрациями ионов аммония 10^{-4} и 10^{-7} М, получив значения разности потенциалов, соответственно, 0,3053 В и 0,0451 В. Рассчитайте концентрацию ионов аммония во внутреннем растворе и параметр S . Измерению концентрации анализируемых ионов могут мешать катионы щелочных металлов M^+ , так как стекло электрода частично селективно к этим катионам. Эта селективность определяется константой селективности k , а разность потенциалов в таком случае определяется по формуле:

$$\Delta E = S \cdot \log\left(\frac{[NH_4^+]_{\text{иссл}} + k \cdot [M^+]}{[NH_4^+]_{\text{внутр}}}\right)$$

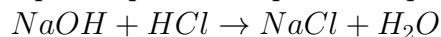
7. Определите константу селективности k электрода, зная, что ошибка измерения концентрации ионов аммония для 0,050 М раствора $(NH_4)_2SO_4$ и 0,510 М

NaNO_3 составляет 202% (ошибка измерения есть отношение измеренной концентрации к истинной).

Справка: $\log_{10} a$ (логарифм по основанию 10 числа a) — степень, в которую необходимо возвести число 10, чтобы получить исходное число a : $10^{\log_{10} a} = a$.

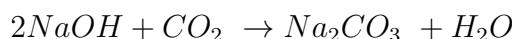
Решение

1. При титровании протекает реакция нейтрализации:

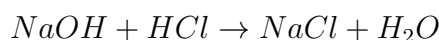
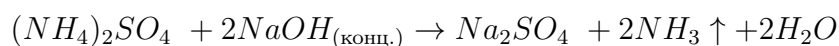


Тогда $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$, откуда $C(\text{NaOH}) = \frac{0,088 \cdot 9,75}{10} = 0,0858 \text{ M}$

2. Индикатор свидетельствует об изменении среды раствора, а следовательно, о завершении процесса нейтрализации. В исходной щелочи метилоранж имеет желтый цвет (среда щелочная), по мере нейтрализации сменяется на оранжевый (нейтральная среда).
3. При хранении происходит поглощение щелочью углекислого газа и воды из воздуха, вследствие чего значение массы навески оказывается не соответствующим массе щелочи:



- 4.



5. Количество моль кислоты, нейтрализованной аммиаком, можно найти как разность между исходным количеством кислоты и количеством кислоты, вступившим в реакцию нейтрализации со щелочью:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= C_0(\text{HCl})V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = \\ &= 30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,088 - 15,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0858 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \end{aligned}$$

Тогда концентрация исходного иона аммония

$$C(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{1,31 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,0262 \text{ M}$$

Массовая доля азота в удобрении

$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 0,0262 \cdot 0,25}{5} = 18,34\%$$

6. Имеем систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} 0,3053 = S \cdot \log\left(\frac{10^{-4}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{внутр}}}\right), \\ 0,0451 = S \cdot \log\left(\frac{10^{-7}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{внутр}}}\right) \end{cases}$$

Решение системы приводит нас к следующим значениям: $S = 0,0867$; $[\text{NH}_4^+]_{\text{внутр}} = 3,02 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

7. Ошибка связана с присутствием ионов натрия. 202% — ошибка относительно истинной концентрации, тогда с ионами натрия связано $(202-100)=102\%$ ошибки:

$$k \cdot [\text{K}^+] = \frac{102}{100} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{иссл}}, \text{ тогда } k = \frac{102}{100 \cdot [\text{Na}^+]_{\text{иссл}}} = \frac{102}{100 \cdot 0,51} \cdot 2 \cdot 0,05 = 0,2$$

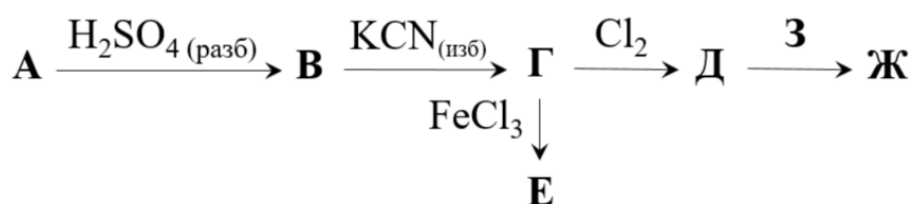
Система оценки

1. Концентрация щелочи — 2 балла
2. Функция индикатора — 1 балл
Окраски индикатора по 1 баллу — 2 балла
3. Причина — 1 балл
Уравнение реакции — 2 балла
4. Уравнения реакций по 2 балла — 6 баллов
5. Концентрация иона аммония — 2 балла
Массовая доля азота — 2 балла
6. Расчет S, pH — 8 баллов
7. Расчет k- 4 балла

Задача III.1.2.3. (30 баллов)

В последнее время интенсивно изучается электрокаталитическое окисление углеводов на различных электродах с целью разработки экспрессного и высокочувствительного способа их определения в разных объектах. Например, очень актуальна задача быстрого определения сахара в крови человека и продуктах питания. Вольтамперометрическое определение глюкозы можно эффективно провести с использованием пленки соединения Ж, содержащего металлы А и Б, осажденного на поверхности графитового электрода.

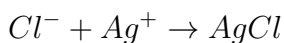
Расшифруйте нижеприведенную схему синтеза Ж, учитывая, что: а) металл А известен с древности и в честь него назван условный период в истории, продолжавшийся с 1200 г. до н.э. по 340 г. н.э.; б) Г содержит 17,0% А; в) из 1,000 г. зеленых кристаллов соли З, содержащей кристаллизационную воду, при взаимодействии с водным раствором нитрата серебра образуется 1,207 г. белого творожистого осадка; г) Ж содержит 29,38% Б; г) Е — синий осадок.



1. Установите состав кристаллов соли З, подтвердите расчетом и уравнением реакции;
2. Укажите формулы веществ А-Ж, напишите уравнения всех описанных реакций (5 реакций);
3. Пленка Ж на электроде выступает поставщиком иона металла Б, являющегося катализатором окисления углеводов. Так, сначала в щелочной среде происходит анодное окисление иона Б в вещество И, содержащее 64,01% Б (реакция 6), а затем продукт этой реакции окисляет глюкозу.
4. Приведите уравнение реакции 6.

Решение

1. Логично предположить, что белый творожистый осадок, образующийся при взаимодействии соли с нитратом серебра, — хлорид серебра, $AgCl$. Тогда соль Z — хлорид XCl_n :



$$n(XCl_n) = \frac{m}{M} = \frac{1,000}{A(x) + n \cdot 35,5} = \frac{n(AgCl)}{n} = \frac{1,207}{(108 + 35,5)n},$$

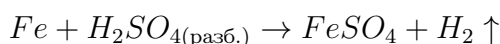
откуда $A(x) = 83,4 \cdot n$ г/моль

Однако подходящих элементов не находится, что наводит на мысль о гидрате. Составим таблицу масс элементов, учитывая степень окисления и число молекул воды, приходящееся на 1 атом хлора:

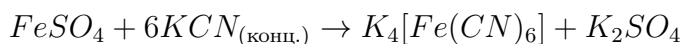
n \ число молекул воды						
	0	1	2	3	4	5
1	83,4	65,4	29,4	-24,6	-96,6	-186,6
2	166,8	148,8	112,8	58,8	-13,2	-103,2
3	250,2	232,2	196,2	142,2	70,2	-19,8

Соответствующий действительности результат получается при $A(X) = 58,8$ г/моль, $X = Ni$, Z — $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. К аналогичному результату можно прийти проще, если учесть характерный зеленый цвет раствора соли. Допускается и просто подтвердить это предположение расчетом по уравнению реакции.

2. Период в истории, названный в честь металла, известного с древности, очевидно — железный век, а металл A — Fe . Разбавленная серная кислота окисляет железо до степени окисления +2, выделяя водород:



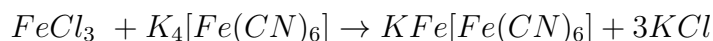
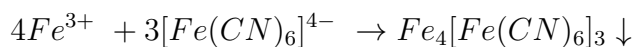
Взаимодействие сульфата железа (II) с избытком цианида калия приводит к образованию желтой кровавой соли — гексацианоферрата (II) калия:



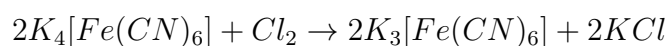
Это подтверждается расчетом массовой доли:

$$\omega(Fe) = \frac{56}{3 \cdot 39 + (56 + 6 \cdot (12 + 14))} = 17,02\%$$

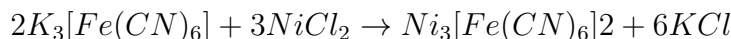
Это подтверждается качественной реакцией на ионы Fe_3^+ с образованием берлинской лазури — синего осадка Е — принимаются различные вариации продукта:



Реакция желтой кровавой соли с хлором приводит к окислению комплексобразующего иона с образованием красной кровавой соли:



Логично предположить, что Ж — гексацианоферрат (III) никеля:

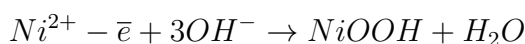


Это подтверждается расчетом массовой доли:

$$\omega(Ni) = \frac{3 \cdot 58,8}{3 \cdot 58,8 + 2 \cdot (56 + 6 \cdot (12 + 14))} = 29,38\%$$

3. Поскольку Б является катализатором окисления глюкозы, логично предположить, что И содержит $Ni(III)$, а щелочная среда указывает на гидроксид. Массовой доле соответствует метагидроксид никеля, $NiOOH$:

$$\omega(Ni) = \frac{58,8}{58 + 16 + 17} = 64,01\%$$



Система оценки

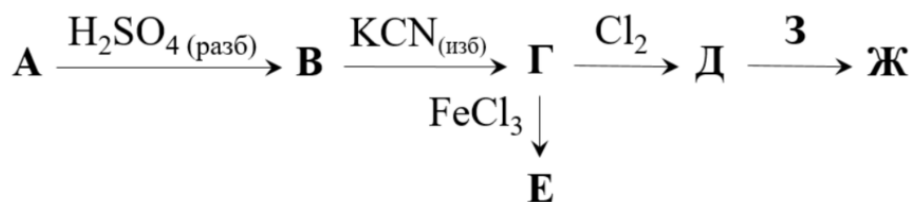
1. Формула соли З (без расчета -1,5 балла) — 3 балла. Уравнение реакции — 1 балла.
2. Формулы веществ А–Ж по 2 балла — 14 балла. Уравнения реакций по 2 балла — 10 балла.
3. Уравнения реакции — 2 балла.

Химия. 10–11 класс

Задача III.1.3.1. (30 баллов)

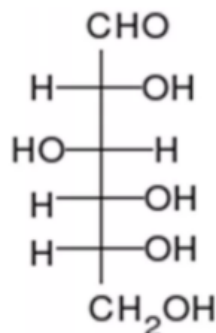
В последнее время интенсивно изучается электрокаталитическое окисление углеводов на различных электродах с целью разработки экспрессного и высокочувствительного способа их определения в разных объектах. Например, очень актуальна задача быстрого определения сахара в крови человека и продуктах питания. Вольтамперометрическое определение глюкозы можно эффективно провести с использованием пленки соединения Ж, содержащего металлы А и Б, осажденного на поверхности графитового электрода.

Расшифруйте нижеприведенную схему синтеза Ж, учитывая, что: а) металл А известен с древности и в честь него назван условный период в истории, продолжавшийся с 1200 г. до н.э. по 340 г. н.э.; б) из 1,000 г. зеленых кристаллов соли З при взаимодействии с водным раствором нитрата серебра образуется 1,207 г. белого творожистого осадка; в) Ж содержит 29,38% Б; г) Е — синий осадок.



1. Установите состав кристаллов соли 3, подтвердите расчетом и уравнением реакции;
2. Укажите формулы веществ А-Ж, напишите уравнения всех описанных реакций (5 реакций);

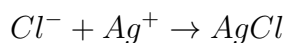
Пленка Ж на электроде выступает поставщиком иона металла Б, являющегося катализатором окисления глюкозы. Так, сначала в щелочной среде ион Б превращается в вещество И, содержащее 64,01% Б (реакция 6), а затем происходит взаимодействие И с глюкозой с образованием конечного продукта (реакция 7).



3. Приведите уравнения реакций 6,7 (структура глюкозы приведена на рисунке).

Решение

1. Логично предположить, что белый творожистый осадок, образующийся при взаимодействии соли с нитратом серебра, — хлорид серебра, AgCl . Тогда соль 3 — хлорид XCl_n :



$$n(\text{XCl}_n) = \frac{m}{M} = \frac{1,000}{A(x) + n \cdot 35,5} = \frac{n(\text{AgCl})}{n} = \frac{1,207}{(108 + 35,5)n},$$

откуда $A(x) = 83,4 \cdot n$ г/моль

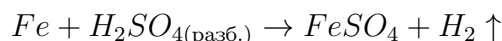
Однако подходящих элементов не находится, что наводит на мысль о гидрате. Составим таблицу масс элементов, учитывая степень окисления и число молекул воды, приходящееся на 1 атом хлора:

число молекул воды							
n		0	1	2	3	4	5
1		83,4	65,4	29,4	-24,6	-96,6	-186,6
2		166,8	148,8	112,8	58,8	-13,2	-103,2
3		250,2	232,2	196,2	142,2	70,2	-19,8

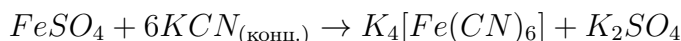
Соответствующий действительности результат получается при $A(X) = 58,8$ г/моль, $X = \text{Ni}$, 3 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К аналогичному результату можно прийти проще, если учесть характерный зеленый цвет раствора соли. Допускается и просто подтвердить это предположение расчетом по уравнению реакции.

2. Период в истории, названный в честь металла, известного с древности, очевидно — железный век, а металл А — Fe. Разбавленная серная кислота окисляет

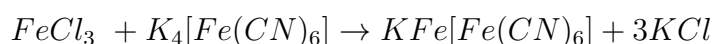
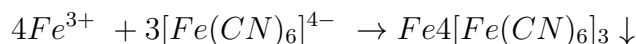
железо до степени окисления +2, выделяя водород:



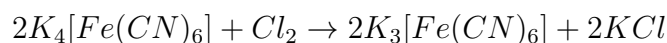
Взаимодействие сульфата железа (II) с избытком цианида калия приводит к образованию желтой кровавой соли — гексацианоферрата (II) калия:



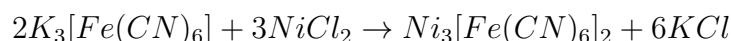
Это подтверждается качественной реакцией на ионы Fe_3^+ с образованием берлинской лазури — синего осадка Е — принимаются различные вариации продукта:



Реакция желтой кровавой соли с хлором приводит к окислению комплексобразующего иона с образованием красной кровавой соли:



Логично предположить, что Ж — гексацианоферрат (III) никеля:

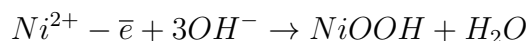


Это подтверждается расчетом массовой доли:

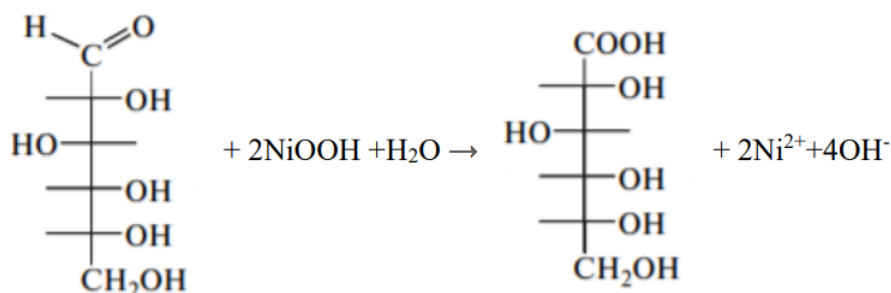
$$\omega(Ni) = \frac{3 \cdot 58,8}{3 \cdot 58,8 + 2 \cdot (56 + 6 \cdot (12 + 14))} = 29,38\%$$

3. Поскольку Б является катализатором окисления глюкозы, логично предположить, что И содержит $Ni(III)$, а щелочная среда указывает на гидроксид. Массовой доле соответствует метагидроксид никеля, $NiOOH$:

$$\omega(Ni) = \frac{58,8}{58 + 16 + 17} = 64,01\%$$



Поскольку глюкоза содержит альдегидную группу, обладающую восстановительными свойствами, логично предположить, что продуктом ее окисления является глюконовая кислота:



Система оценки

1. Уравнение реакции — 1,5 балла
Формула З — 3 балла
(без расчета — 1 балл)
2. Формулы веществ А–Ж по 2 балла — 14 балла
Уравнения реакций 1-5 по 1,5 балла — 7,5 балла
3. Уравнения реакций 6-7 (образование соли глюконовой кислоты также засчитывается) — 4 балла

Задача III.1.3.2. (40 баллов)

Некоторые соединения могут существовать в виде оптических изомеров — веществ, имеющих одинаковую последовательность соединения атомов, но различное их расположение в пространстве. Наглядный пример: перчатки являются зеркальным отображением друг друга, но они разные: нельзя надеть левую перчатку на правую руку. Самым простым случаем проявления оптической изомерии является наличие в молекуле атома углерода с четырьмя разными заместителями, например, как в молекуле бромфторхлорэтана. Для отображения строения таких веществ на бумаге используют следующие обозначения:



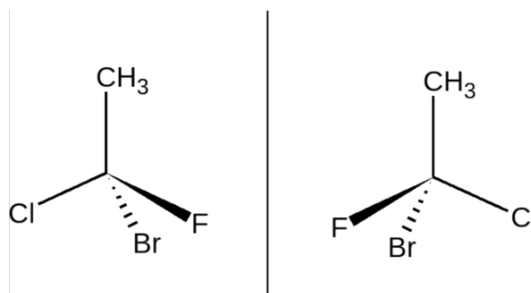
обозначает химическую связь в плоскости бумаги,



— химическую связь перед плоскостью бумаги (направленную к наблюдателю),

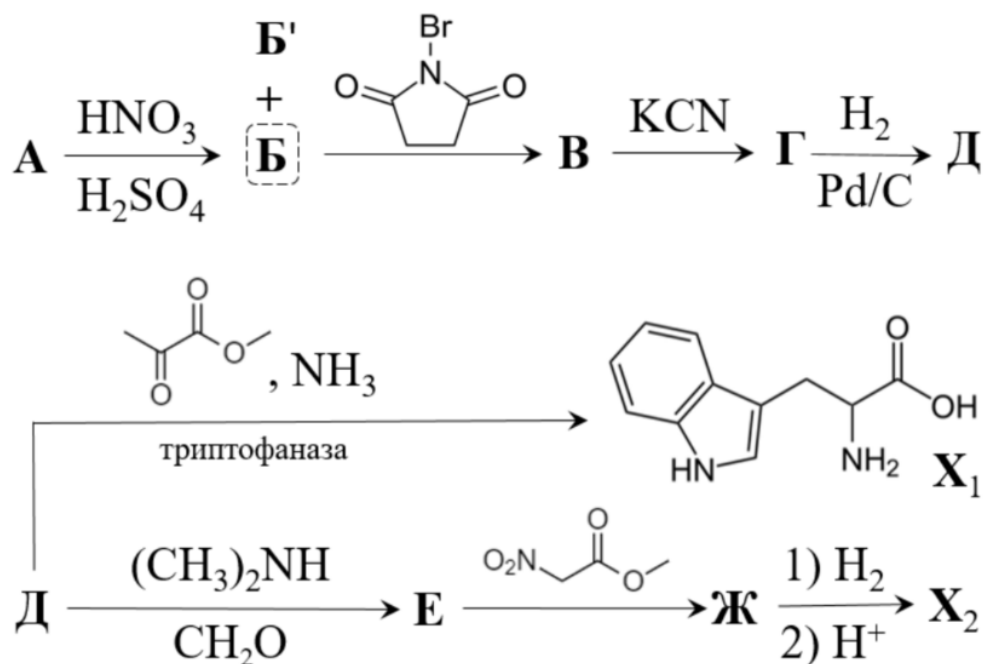


— связь за плоскостью бумаги (направленную от наблюдателя). Слева изображены энантимеры бромфторхлорэтана (черта обозначает зеркальную плоскость).



Несмотря на то, что физические и химические свойства энантимеров очень близки, их взаимодействие с биологическими системами может кардинально отличаться: они могут иметь разный вкус и запах, а в случае с лекарственными препаратами

один из оптических изомеров может вовсе не проявлять активности. Ранее использовавшиеся методы распознавания энантиомеров отличались дороговизной, сложной пробоподготовкой и большим временем анализа — поэтому применение экспрессных, простых и чувствительных вольтамперометрических сенсоров является очень перспективным. Так, исследователями из Башкирского государственного университета был разработан метод распознавания триптофана — незаменимой аминокислоты-предшественника ряда биологически активных соединений, широко используемой в качестве антидепрессанта. Ниже приведена схема двух вариантов (X_1 , X_2) ее синтеза.

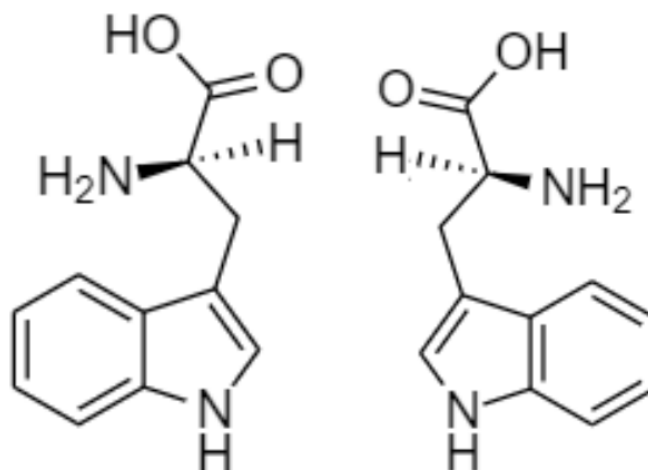


Известно, что вещество **A** — продукт переработки нефти, содержащее 91,3% масс. углерода; во вторую реакцию вовлекается только изомер, содержащий 5 типов атомов водорода, **Д** содержит 10π -электронную ароматическую систему, а в структуре **Е** присутствует 8 типов атомов водорода.

1. Приведите структурные формулы энантиомеров триптофана, используя обозначения, указанные выше;
2. Почему энантиомеры по разному взаимодействуют с биологическими системами?
3. Приведите структурные формулы зашифрованных соединений **A-Ж**, **Б'**;
4. Чем будет отличаться триптофан, полученный разными методами (X_1 , X_2)?

Решение

1. Структурные формулы энантиомеров триптофана:

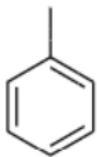
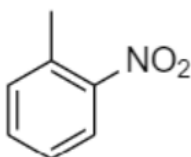
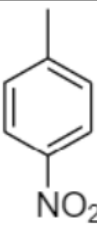
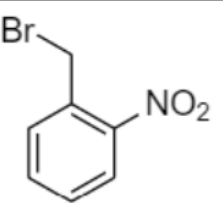
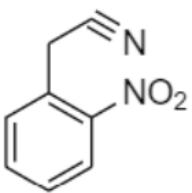
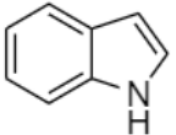
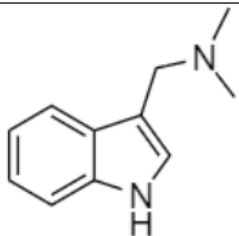
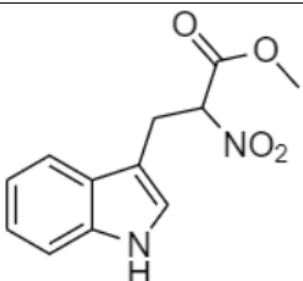


2. Поскольку энантиомеры практически не отличаются физико-химическими свойствами, а отличаются только строением, логично предположить, что в этом причина. В частности, взаимодействие с некоторыми биомолекулами, например, ферментами, сопряженное с участием их хирального центра, протекает энантиоселективно.
3. Поскольку А является продуктом нефтепереработки, логично предположить, что это углеводород. В таком случае подходит толуол, имеющий формулу C_7H_8 :

$$\omega(C) = \frac{7 \cdot 12}{7 \cdot 12 + 8} = 91,3\%$$

Взаимодействие с нитрующей смесью приводит к о- и п-нитротолуолу. Учитывая, что о-изомер содержит 5 типов протонов, далее именно его подвергают дальнейшим превращениям: проводят реакции с N-бромсукцинимидом и цианидом калия — бромирование в боковом заместителе и замещение брома нитрильной группой. Образование Д может показаться непонятным, однако учитывая наличие 10π -электронной ароматической системы, логично предположить формирование гетероциклической системы — индола, содержащегося в конечном продукте.

Получение Е — реакция Манниха, аминометилирование в положение 3, что подтверждается количеством типов атомов водорода. В ходе реакции образования Ж метиленовая группа эфира-реагента отщепляет протон (как СН-кислота) и образовавшийся карбанион легко вытесняет диметиламиногруппу в индоле, что приводит к метиловому эфиру 3-индолилнитропропионовой кислоты. На это указывает и превращение Ж в триптофан посредством восстановления нитрогруппы водородом и гидролиза сложноэфирной группы.

А		Б	
Б'		В	
Г		Д	
Е		Ж	

4. Описание задачи и наличие двух способ синтеза триптофана указывает на образование различных энантиомеров. Логично предположить, что в ходе биотехнологического синтеза с участием фермента образование триптофана будет проходить стереоселективно, тогда как в ходе органического синтеза продуктом будет смесь энантиомеров — рацемат.

Система оценки

1. Структурные формулы энантиомеров триптофана — 2 балла.
2. Указание на разницу в строении — 2 балла. Указание на ферменты (либо реакцию с хиральными молекулами) — 2 балла.
3. Структурные формулы А–Ж, Б' по 4 балла — 32 балла.
4. Указание на состав X_1 и X_2 — 2 балла.

Задача III.1.3.3. (30 баллов)

pH — важнейшая характеристика любого раствора. Точное измерение и регулирование pH необходимо в различных отраслях химии, биологии, наук о материалах, технологий, медицины и агрохимии. Этот показатель можно измерить с помощью, например, стандартного водородного электрода.

1. Напишите уравнение реакции, протекающей в водородном электроде.
Однако обычно для измерения концентрации протонов используют комбинированный стеклянный электрод. Такой электрод измеряет разность потенциалов

между внутренним раствором с известной концентрацией протонов и исследуемым раствором, задаваемую приведенной ниже формулой, где S — угол наклона электродной функции:

$$\Delta E = S \cdot \log\left(\frac{[H^+]_{\text{иссл}}}{[H^+]_{\text{внутр}}}\right)$$

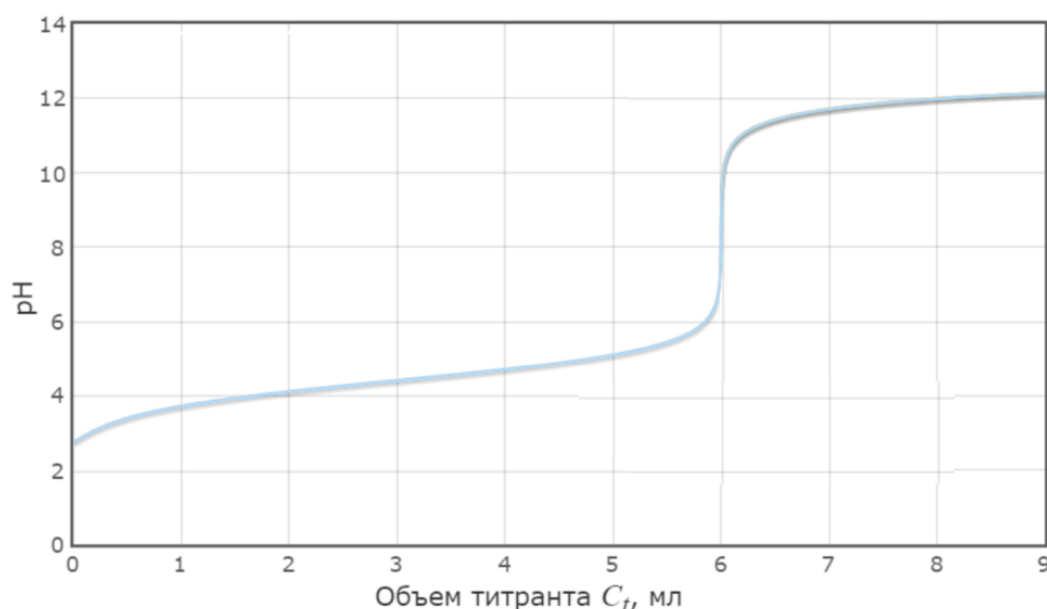
- Почему использование стандартного водородного электрода не очень распространено в обычной лабораторной практике?
- Потенциал электрода измерили в двух буферных растворах с pH 3,00 и 6,00, получив значения разности потенциалов, соответственно, 0,2620 В и 0,0877 В. Рассчитайте pH внутреннего раствора и параметр S .

Измерению концентрации анализируемых ионов могут мешать катионы щелочных металлов M^+ , так как стекло электрода частично селективно к этим катионам. Эта селективность определяется константой селективности k , а разность потенциалов в таком случае определяется по формуле:

$$\Delta E = S \cdot \log\left(\frac{[H^+]_{\text{иссл}} + k \cdot [M]^+}{[H^+]_{\text{внутр}}}\right)$$

- Определите константу селективности k электрода, зная, что ошибка измерения концентрации pH для 0,050 М раствора KOH составляет 3002% (ошибка измерения есть отношение измеренной концентрации к истинной).

Взяли навеску неизвестной кислоты 1,6104 г. и растворили в мерной колбе на 250 мл, довели до метки. Далее титровали аликвоту (10 мл) кислоты 0,088 М раствором гидроксида натрия в присутствии H^+ чувствительного электрода (такое титрование называют потенциометрическим). Кривая титрования изображена ниже.



- Установите формулу кислоты.
- Рассчитайте pH 0,03 М раствора кислоты, если известно, что ее константа диссоциации $6,17 \cdot 10^{-5}$.
- Рассчитайте pH 0,03 М раствора натриевой соли этой кислоты.
- Рассчитайте pH раствора, образующегося при добавлении к 10 мл 0,03 М кислоты 6 мл 0,0088 М $NaOH$.

Решение

1. Водородный электрод — $Pt|H_2|H^+$, т. е. в нем протекает реакция превращения протонов в молекулярный водород: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
2. Водородный электрод является газовым, то есть требует поддержания постоянного давления газообразного водорода, что создает неудобства в использовании.
3. Имеем систему из двух уравнений:

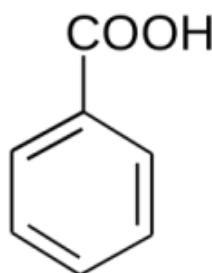
$$\begin{cases} 0,2620 = S \cdot \log\left(\frac{10^{-3}}{[H^+]_{\text{внутр}}}\right), \\ 0,0877 = S \cdot \log\left(\frac{10^{-6}}{[H^+]_{\text{внутр}}}\right) \end{cases}$$

Решение системы приводит нас к следующим значениям: $S = 0,0581$; $[H^+]_{\text{внутр}} = 3,09 \cdot 10^{-8} M$, откуда $pH = -\log[H^+]_{\text{внутр}} = 7,51$

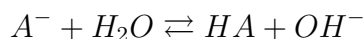
4. Ошибка связана с присутствием ионов калия. 3002% — ошибка относительно истинной концентрации, тогда с ионами калия связано только $(3002-100)=2902\%$ ошибки:

$$k \cdot [K^+] = \frac{2902}{100} \cdot [H^+]_{\text{исл}}, \text{ тогда } k = \frac{2902}{100 \cdot [K^+]} \cdot \frac{K_w}{0,05} = \frac{2902}{100 \cdot 0,05} \cdot \frac{10^{-14}}{0,05} = 1,16 \cdot 10^{-10}$$

5. Из анализа кривой титрования видно, что резкое изменение pH происходит при добавлении 6 мл щелочи — это связано с нейтрализацией кислоты. Тогда если предположить, что кислота одноосновная, $M = \frac{m/25}{C(NaOH) \cdot V(NaOH)} = \frac{1,6104/25}{0,088 \cdot 6 \cdot 10^{-10}} = 122 \text{ г/моль}$, что соответствует бензойной кислоте.



6. pH кислоты определяется равновесием ее диссоциации: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
Тогда $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} = \frac{[H]^2}{0,03 - [H^+]} = 6,17 \cdot 10^{-5}$, решая это уравнение, получаем $[H^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} M$, откуда $pH = 2,88$
7. pH соли слабой кислоты определяется равновесием ее гидролиза:



Тогда $\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-][HA]}{[A^-][H^+]} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{0,03 - [OH^-]} = 6,17 \cdot 10^{-5}$, решая это уравнение, получаем $[OH^-] = 2,21 \cdot 10^{-6} M$, откуда $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 4,54 \cdot 10^{-9} M$, $pH = 8,34$

8. После разбавления условные концентрации составят:

$$c(HA) = \frac{C(HA) \cdot V(HA)}{V(HA) + V(NaOH)} = \frac{10 \cdot 0,03}{10 + 6} = 0,01875 M$$

$$c(NaOH) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HA) + V(NaOH)} = \frac{6 \cdot 0,088}{10 + 6} = 0,0033 M$$

Из этого следует, что в данном случае образуется система, содержащая соль слабой кислоты и остаток непрореагировавшей кислоты — такая система называется буферной и pH ее определяется из уравнения для константы равновесия диссоциации кислоты.

$$C(NaA) = C(NaOH) = 0,0033M$$

$$C(HA) = C_0(HA) - C(NaOH) = 0,01875 - 0,0033 = 0,01545M$$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \cdot \frac{C(HA)}{C(NaA)} = 6,17 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,01545}{0,0033} = 2,89 \cdot 10^{-4}M, pH = 3,54$$

Система оценки

1. Уравнение реакции — 1 балл.
2. Объяснение — 1 балл.
3. Расчет S и pH по 4 балла — 8 баллов.
4. Расчет k — 4 балла.
5. Расчет молярной массы кислоты — 2 балла.
Формула кислоты — 2 балла.
6. Расчет pH кислоты — 4 балла.
7. Расчет pH соли — 4 балла.
8. Расчет pH буферной системы — 4 балла.