

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА
(РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА)**

Москва
2022

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания первого теоретического тура)

Андреев М.Н., Бачева А.В., Богородская М.А., Болматенков Д.Н.,
Гаркуль И.А., Долженко В.Д., Дроздов А.А., Ерёмин В.В., Зарочинцев
А.А., Каргов С.И., Качмаржик А.Д., Красильников М.С., Крысанов
Н.С., Курамшин Б.К., Матвеев М.В., Ожималов И.Д., Плодухин А.Ю.,
Романов А.С., Сальников О.Г., Серяков С.А., Трофимов И.А., Трушков
И.В., Тютюнник П.А. Шалыбкова А.А., Ястребова Е.О.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
члена корреспондента РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

Оглавление

Первый теоретический тур	5
Девятый класс	5
Решение задачи 9-1 (автор: Болматенков Д.Н.).....	5
Решение задачи 9-2 (автор: Ястребова Е.О.).....	7
Решение задачи 9-3 (автор: Трофимов И.А.).....	11
Решение задачи 9-4 (автор: Андреев М.Н.).....	16
Решение задачи 9-5 (автор: Каргов С.И.)	18
Десятый класс.....	20
Решение задачи 10-1 (автор: Курамшин Б.К.).....	20
Решение задачи 10-2 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)	23
Решение задачи 10-3 (автор: Дроздов А.А.).....	26
Решение задачи 10-4 (автор: Болматенков Д.Н.).....	29
Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б.К.).....	32
Одиннадцатый класс	35
Решение задачи 11-1 (автор: Серяков С.А.).....	35
Решение задачи 11-2 (автор: Трофимов И.А.).....	37
Решение задачи 11-3 (авторы: Качмаржик А.Д., Сальников О.Г.)	42
Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.).....	46
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.).....	50
Второй теоретический тур.....	52
Неорганическая химия	52
Решение задачи 1 (автор: Болматенков Д.Н.).....	52
Решение задачи 2 (автор: Серяков С.А.).....	54
Решение задачи 3 (автор: Долженко В.Д.).....	57

Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С.).....	61
Решение задачи 5 (автор: Матвеев М.В.).....	64
Решение задачи 6 (автор: Матвеев М.В.).....	66
Решение задачи 7 (автор: Трофимов И.А.).....	70
Органическая химия	77
Решение задачи 1 (авторы: Гаркуль И.А., Тютюнник П.А.)	77
Решение задачи 2 (автор: Трофимов И.А.).....	80
Решение задачи 3 (автор: Красильников М.С.).....	84
Решение задачи 4 (автор: Плодухин А.Ю.)	88
Решение задачи 5 (автор: Трофимов И.А.)	93
Химия и жизнь.....	99
Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.).....	99
Решение задачи 2 (автор: Зарочинцев А.А.).....	102
Решение задачи 3 (автор: Ожималов И.Д.).....	107
Физическая химия	113
Решение задачи 1 (автор: Ерёмин В.В.).....	113
Решение задачи 2 (автор: Болматенков Д.Н.).....	116
Решение задачи 3 (автор: Богородская М.А.).....	119
<i>Таблица ионных радиусов, Å</i>	<i>123</i>
<i>Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....</i>	<i>126</i>
<i>Электрохимический ряд напряжений металлов.....</i>	<i>127</i>
<i>Растворимость солей, кислот и оснований в воде.....</i>	<i>127</i>

Первый теоретический тур

Девятый класс

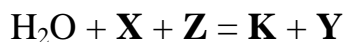
Решение задачи 9-1 (автор: Болматенков Д.Н.)

1) Внимательно рассмотрим 4 данных уравнения. Нам известно, что вещество **К** – продукт, который должен оказаться справа, **Х** – реагент, который должен оказаться слева, **У** – катализатор, который не должен остаться в конечной схеме. Также видно, что вещество **О** встречается в схеме только один раз – значит, это тоже реагент. Соединения **Z**, **G** и **L** – по-видимому, промежуточные вещества, которые тоже должны сократиться в конечной схеме.

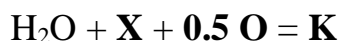
Обратимся к реакции **IV**, в которой соединение **Х** находится слева. Скомбинируем её с реакцией **III**, чтобы исключить промежуточное вещество **L**. Получим:



Используем реакцию **II**, чтобы исключить промежуточное соединение **G**. Получим:



Реакция **I** позволит исключить вещества **Z** и **Y**. Итоговая реакция синтеза **К** имеет следующий вид:

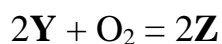


2) Попробуем определить соединение **К**. Видно, что в его синтезе используется вода, следовательно, оно содержит кислород и водород. С учётом того, что это крупнотоннажный неорганический продукт химической промышленности, получаемый из газа, понимаем, что это кислота. Среди вариантов H_2SO_4 , HNO_3 и H_3PO_4 последняя не подходит сразу, поскольку она не образуется из газа. На 1 молекулу воды образуется 1 молекула **К**, что позволяет исключить и азотную кислоту. Итак, **К** – H_2SO_4 .

Серную кислоту получают из диоксида серы. Тогда **Х** – SO_2 , **О** – O_2 .

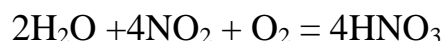
Рассмотрим имеющиеся уравнения реакций с учётом полученных ранее данных:





Из этих двух реакций видно, что **Y** и **Z** отличаются на 1 атом кислорода, причём **Y** легко окисляется. Кроме того, при пропускании этих веществ через раствор серной кислоты образуется ионное соединение **G**. Анион в этом соединении – очевидно, сульфат или гидросульфат. Следовательно, газ **Y** способен образовывать катионы. В тексте задачи также может быть найдена информация о **P**, похожем по свойствам на H_2SO_4 и обусловленном наличием **Y** в каталитической схеме. Всё это указывает на то, что **Y** – NO , **Z** – NO_2 . Тогда **G** – $NOHSO_4$ ($NO^+ HSO_4^-$), **L** – HNO_2 .

3) **P** – азотная кислота HNO_3 . Она образуется при пропускании смеси кислорода и диоксида азота через воду:



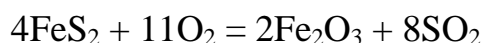
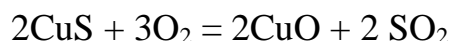
4) Данный метод получения серной кислоты называется *нитрозным* или *башенным*.

5) В приведённой схеме образуется только 1 моль **K**, поскольку **K**, образующийся в реакции **III**, затрачивается в реакции **II**. Соединение **X** (SO_2) используется только на последней стадии, поэтому на 1 моль **K** необходимо, с учётом выхода, $1/0.74 = 1.35$ моль **X**. Соединение **O** (O_2) проходит через все 4 стадии, а по схеме на 1 моль **K** необходимо 0.5 моль O_2 . Тогда, с учётом выхода, необходимое количество **O** равно $0.5/(0.74 \cdot 0.87 \cdot 0.88 \cdot 0.48) = 1.84$ моль.

В 1 тонне чистого **K** содержится 10 204 моль. На получение этого количества понадобится $10204 \cdot 1.35 \cdot 64 / 1\ 000\ 000 = \underline{0.882}$ т **X** (SO_2) и $10\ 204 \cdot 1.84 \cdot 32 / 1\ 000\ 000 = \underline{0.601}$ т **O** (O_2).

Катализатор в ходе реакции не расходуется, поэтому его количество считать не следует.

6) SO_2 преимущественно получают при обжиге сульфидных минералов, главным образом, пирита или сульфидов меди:



Система оценивания:

1	Суммарное уравнение получения К	3 балла
2	Неизвестные соединения X, Y, Z, K, O, G, L , по 1 баллу	7 баллов
3	Соединение P – 1 балл уравнение реакции – 2 балла	3 балла
4	Название метода	1 балл
5	Расчёт массы X – 2 балла, расчёт массы O – 3 балла; <i>за расчёты количества вещества – 1 и 2 балла соответственно</i>	5 баллов
6	Уравнение реакции обжига сульфидного минерала	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Ястребова Е.О.)

1. Определим неизвестный элемент **X**. Условия задачи предусматривают, как минимум, два варианта решения, основанные на количественной информации. После завершения реакции **X** с хлоридом аммония в сосуде образовалась смесь газов со средней молярной массой:

$$M_{cp} = D_{Ar}M_{Ar} = 0,0877 * 39,948 = 3,50 \text{ г/моль}$$

Из столь малого значения средней молярной массы следует, что в ходе реакции выделяется водород. Определим мольные доли газов в образовавшейся смеси:

$$M_{cp} = M_{Ar} * \chi + M_{H_2} * (1 - \chi) = 39,948 * \chi + 2,016 - 2,016\chi = 3,50,$$

где χ – мольная доля аргона в смеси, тогда:

$$\chi(Ar) = 0,04; \chi(H_2) = 0,96$$

Найдём количество аргона, помещенное в сосуд до начала реакции и остававшееся постоянным:

$$PV = \nu RT \Rightarrow \nu(Ar) = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 * 30 * 10^{-6}}{8,314 * 273,15} = 1,321 * 10^{-3} \text{ моль}$$

Общее количество вещества газов после завершения реакции:

$$\nu_{общ} = \frac{\nu(Ar)}{\chi(Ar)} = \frac{1,321 * 10^{-3}}{0,04} = 0,033 \text{ моль}$$

Количество образовавшегося водорода:

$$v(\text{H}_2) = v_{\text{общ}} - v(\text{Ar}) = 0,033 - 1,321 * 10^{-3} = 0,032 \text{ моль}$$

Пусть из n моль X (молярная масса M_X г/моль) образуется m моль H_2 , тогда:

$$\frac{0,591}{M_X} = \frac{n}{m} * 0,032 \Rightarrow M_X = 18,47 \frac{m}{n}$$

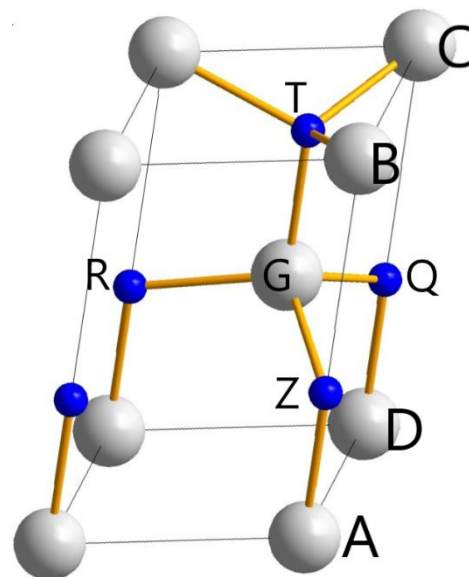
n \ m	1	2	3	4	5
1	18,47	36,94	55,41	73,88	92,35
2	~Be	18,47	~Al	36,94	46,18
3	6,15	~C	18,47	~Mg	~P
4	4,62	~Be	~N	18,47	~Na
5	~Be	~Li	~B	14,78	18,47

Сопоставив полученные результаты с химией X , описанной в задаче, делаем вывод, что $X - \text{Al}$.

Исходя из условия задачи вещество B образуется при взаимодействии элемента X с аммиаком, а значит, в его состав наряду с элементом X должен входить азот. Используя параметры ячейки приведённые в условии задачи элемент X можно определить следующим образом.

Рассмотрим изображённую структуру. Для удобства обозначим некоторые атомы латинскими буквами.

В основании элементарной ячейки лежит ромб, причём т.к. угол $\gamma = 120^\circ$, другой угол равен 60° , а значит треугольник RZQ является правильным, и $TRQZ -$ правильный тетраэдр, причём $ZQ = b = 3,021 \text{ \AA}$. Разумно предположить, что длины всех связей между атомами одинаковые, а значит G является центром описанной вокруг тетраэдра сферы. Согласно приведенной формуле радиус GT сферы, описанной около тетраэдра $TRQZ$ равен: $GT = \frac{ZQ * \sqrt{6}}{4} = \frac{3,021 * \sqrt{6}}{4} = 1,85 \text{ \AA}$, что соответствует сумме ионных радиусов атомов, соединённых на рисунке отрезком GT . Одним из этих атомов по условиям получения является азот с координационным числом 4, табличное значение



ионного радиуса для N^{3-} с к.ч. 4 равен 0,39 Å. Тогда ионный радиус атома X: $1,85 - 0,39 = 1,46 \text{Å}$. Из соотношения атомов в ячейке 1 : 1 можно сделать вывод, что нужно искать трёхзарядный катион с к.ч. = 4. Всем этим условиям соответствует ион Al^{3+} .

Кроме того, из описания метода получения B следует, что элемент X образует амфотерный гидроксид D, из состава продукта взаимодействия X с аммиаком ясно, что элемент X образует нитрид состава XN, т.е. образует трёхзарядные катионы. Упоминание в начале задачи о распространенности элемента почти не оставляет других вариантов кроме X – это Al. Что, однако, необходимо подтвердить одним из расчётных способов.

Таким образом, X – Al, A – H_2 , B – Al_2O_3 , B – AlN.

Рассмотрим описанный в задаче синтез нанотрубок оксида алюминия¹.

При добавлении щёлочи к раствору соли алюминия выпадает гидроксид D – $Al(OH)_3$. В избытке щёлочи он растворяется, а при нагревании из щелочного раствора кристаллизуется E, причём, при его разложении образуется оксид алюминия, а значит E не содержит катионов натрия. E не может быть гидроксидом, т.к. гидроксид обозначен буквой D, значит E – оксогидроксид $AlOON$.

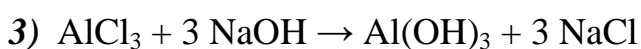
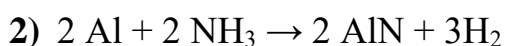
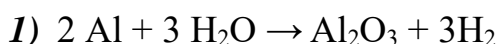
Рассчитаем молярную массу Г в расчёте на 1 атом алюминия:

$$M(\Gamma) = \frac{m_{\Gamma} \cdot \eta}{2 \cdot \nu(Al_2O_3)} = \frac{0,991 \cdot 0,86}{2 \cdot (0,180 / 101,961)} = 241,38 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

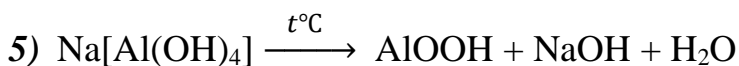
что соответствует гидрату хлорида алюминия. Г – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Таким образом, Г – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, D – $Al(OH)_3$, E – $AlOON$.

2. Уравнения реакций:



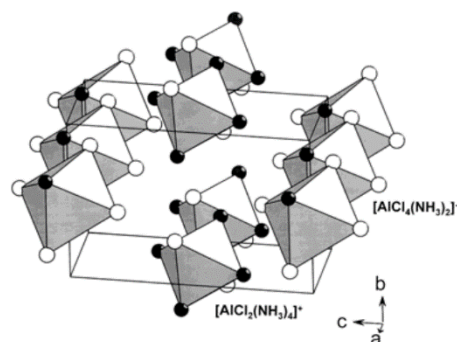
¹ Kuang, Dai-Bin, Yueping Fang, Hanqin Liu, Christoph Frommen and Dieter Fenske, "Fabrication of boehmite $AlOON$ and $\gamma-Al_2O_3$ nanotubes via a soft solution route" // *Journal of Materials Chemistry*, 2003, V. 13, P. 660-662, DOI: [10.1039/B212885C](https://doi.org/10.1039/B212885C)



3. Найдём молярную массу **Ж** исходя из данных о плотности вещества (ρ), объёме элементарной ячейки ($V_{\text{я}}$) и числе формульных единиц (Z):

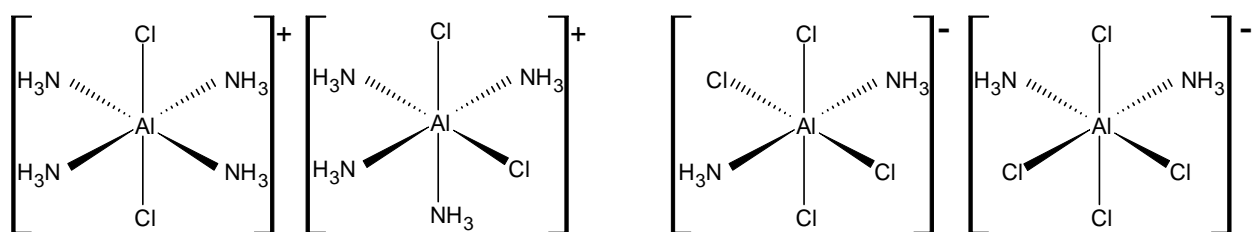
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{я}}} \Rightarrow M = \frac{\rho \cdot V_{\text{я}} \cdot N_A}{Z} = \frac{3.434 \cdot 356.96 \cdot 10^{-24} (\text{см}^3) \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{2} = 368.97 \text{ г/моль}$$

В состав соединения могут входить Al, N, Cl, H, причём алюминий входит как в состав катиона, так и в состав аниона, его к.ч. рано шести в обоих случаях, катион и анион однозарядные, т.е. состав катиона $[\text{AlCl}_2\dots]^+$, а состав аниона $[\text{AlCl}_4\dots]^-$. Исходя из этого в состав **Ж** должно



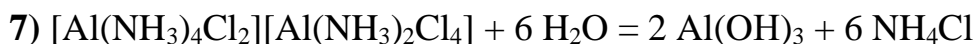
входить ещё 6 нейтральных частиц: **Ж** – $[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]^2$, что согласуется с вычисленной молярной массой. Данное соединение чувствительно к влаге воздуха и при взаимодействии с водой гидролизуется с образованием гидроксида алюминия и аммиака.

Для катиона и аниона возможно по два изомера *цис*- и *транс*-:



² Stephan Bremm, Gerd Meyer, «Metallampullen als Mini-Autoklaven: Synthese und Kristallstrukturen der Ammoniakate $[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Al(NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Al(NH}_3)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ » // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2001, 627(3):407-410

4. Уравнения реакций:



5. В п.1 решения данной задачи приведён расчёт общего количества вещества газов в реакционном сосуде после завершения реакции.

$$\nu_{\text{общ}} = 0,033 \text{ моль}$$

Давление в сосуде рассчитываем по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$P = \frac{\nu_{\text{общ}} * R * T}{V} = \frac{0,033 * 8.314 * 298.15}{30 * 10^{-6}} = 2726701 \text{ Па} \approx 27 \text{ атм}$$

6. Для вычисления плотности необходимо найти объём ячейки и её массу:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3.021^2 \cdot 5.082 = 40.167 \text{ \AA}^3 = 40.167 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$m = \frac{M}{N_A} Z = \frac{40.989}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 2 = 13.62 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{13.62 \cdot 10^{-23}}{40.167 \cdot 10^{-24}} = 3.391 \text{ г/см}^3$$

Система оценивания:

1	Металл X – 1 балл Расчёт (любой вариант подтверждения X) – 2 балла Вещества A – E по 0,5 балла – 3 балла Расчёт молярной массы Г – 1 балл	7 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу	5 баллов
3	Расчёт молярной массы Ж – 1 балл Состав Ж – 1 балл Изомеры – 2 балла	4 балла
4	Реакции 6 и 7 по 1 баллу	2 балла
5	Расчёт давления в сосуде	1 балл
6	Плотность B	1 балл
		ИТОГО:20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Судя по описанию последней части анализа, анионы, образующие соли **X**₁ – **X**₃, можно превратить в осаждаемый с помощью катионов Ba^{2+} анион. К таким относятся: SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} . Обратим внимание, что раствор смеси «Охоне» в воде имеет кислую среду – таким образом, в состав

смеси **точно** не могут входить карбонаты, сульфиты и силикаты: в первых двух случаях неминуемо происходит выделение газов из раствора, а в третьем – выпадение осадка. Таким образом, скорее всего, речь в задаче идёт о солях фосфорсодержащих или серосодержащих кислот.

По методу определения содержания соли **X₁** в смеси можно догадаться, что она представляет собой окислитель, так как способна окислять иодид-ионы, содержание которых затем определяется иодометрическим титрованием.

Так как средние соли серной и фосфорной кислот не могут давать раствор с $pH = 2.3$, можно понять, что солью **X₂**, которую анализируют, используя кислотно-основное титрование, является либо гидросульфат, либо один из гидрофосфатов.

Наконец, в фиолетовый цвет пламя окрашивают соли калия. Таким образом, смесь образуют элементы К, Н, О и (S или P). Осталось определиться с последним элементом. Можно воспользоваться тем фактом, что фосфорная кислота является слабой по 2-й и 3-й ступеням и даже чистый 1%-й (по массе) раствор дигидрофосфата калия не способен дать такой низкий pH ($K_{a2} = 1 \cdot 10^{-7}$). *Данный аргумент является довольно специфическим, но далее будет показано, что вариант с фосфором действительно не соответствует многим условиям задачи.*

Тогда однозначно **речь идёт о соединениях, состоящих из элементов К, Н, О и S** – гидросульфат-ион является кислотой средней силы ($K_{a2} = 10^{-2}$) и способен создать такую кислотность в растворе. Тогда **X₂ – гидросульфат калия KHSO₄**.

По высокой устойчивости соли **X₃** и нейтральной среде её водного раствора можно заключить, что **X₃ – сульфат калия K₂SO₄**.

Рассчитаем общее количество серы в навеске «Охоне». В порции раствора 50мл через массу осаждённого сульфата бария:

$$v(S) = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{0.304 \text{ г}}{233.39 \text{ г/моль}} = 1.303 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

А в исходной навеске содержится

$$v(S) = \frac{225}{50} \cdot 1.303 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 5.863 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Теперь можно рассчитать количество отдельных компонентов.

Массовое содержание KHSO_4 рассчитать проще всего по закону эквивалентов, при этом необходимо помнить о том, что объём титранта дан на одну аликвоту, а не на весь объём:

$$c(\text{KHSO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0100 \text{ М} \cdot 13.0 \text{ мл}}{20.0 \text{ мл}} = 6.50 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

В навеске 0.901 г «Охоне» содержится $6.50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.225 = 1.463 \cdot 10^{-3}$ моль KHSO_4 .

$$m(\text{KHSO}_4) = 1.463 \cdot 10^{-3} \cdot 136.17 = 0.199 \text{ г}$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = \frac{m(\text{KHSO}_4)}{m_{\text{образца}}} = \frac{0.199}{0.901 \text{ г}} \cdot 100\% = \mathbf{22.1\%}$$

Соединения серы(VI) не обладают ярко выраженными окислительными свойствами (за исключением концентрированной серной кислоты); с учётом этого, можно предположить, что соль \mathbf{X}_1 обладает окислительными свойствами за счёт наличия пероксидной группы в структуре аниона. Такая гипотеза поддерживается тем, что при нагревании происходит выделение газа без цвета и запаха, что можно объяснить диспропорционированием кислорода в степени окисления -1 . Таких солей можно подобрать несколько: KHSO_5 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KHS_2O_8 . Однако сразу же можно отметить последний вариант – водный раствор соли KHS_2O_8 должен иметь кислую среду, а не нейтральную. Из оставшихся двух солей по условию об одинаковом с \mathbf{X}_2 качественном составе подходит только KHSO_5 , отсюда можно заключить, что \mathbf{X}_1 – **монопероксосульфат калия KHSO_5** . Среда в его водном растворе практически нейтральная (см. п. 2).

Теперь можно установить содержание KHSO_5 в смеси. Сначала KHSO_5 окисляет иодид-ионы в трииодид-ионы, количество которых затем определяется иодометрическим титрованием:



Тогда можно рассчитать количество KHSO_5 как половину количества тиосульфата, затраченного на титрование:

$$c(\text{KHSO}_5) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0.0500 \text{ М} \cdot 10.4 \text{ мл}}{2 \cdot 20.0 \text{ мл}} = 0.013 \text{ М}$$

В навеске 0.901 г «Охоне» содержится $0.013 \cdot 0.225 = 2.925 \cdot 10^{-3}$ моль KHSO_5 .

$$m(\text{KHSO}_5) = 2.925 \cdot 10^{-3} \cdot 152.17 = 0.445 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{KHSO}_5) = \frac{m(\text{KHSO}_5)}{m_{\text{образца}}} = \frac{0.445 \text{ г}}{0.901 \text{ г}} \cdot 100\% = \mathbf{49.4\%}.$$

Тогда массовая доля сульфата калия равна: $100\% - 49.4\% - 22.1\% = \mathbf{28.5\%}$. В

навеске 0.901 г «Охоне» содержится $\frac{0.285 \cdot 0.901}{174.26} = 1.474 \cdot 10^{-3}$ моль K_2SO_4 .

Таким образом, в навеске 0.901 г «Охоне» содержится

$$v(\text{S}) = 1.474 \cdot 10^{-3} + 2.925 \cdot 10^{-3} + 1.463 \cdot 10^{-3} = 5.862 \cdot 10^{-3} \text{ моль серы.}$$

Что согласуется с вычисленным ранее значением на основании массы сульфата бария.

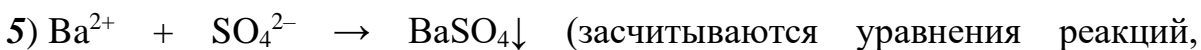
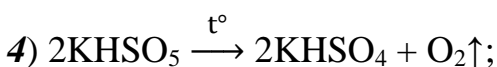
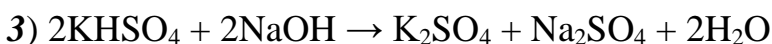
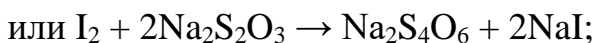
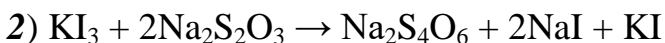
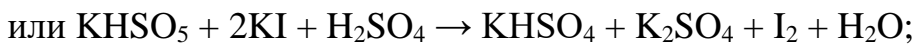
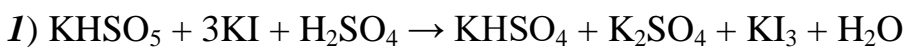
Состав чистой смеси «Охоне» также выражают как тройную соль: $\mathbf{2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4}$.

Примечание: данный расчёт является одним из вариантов решения; альтернативные расчёты, приводящие к верным результатам, оцениваются полным баллом.

Стоит отметить, что аналогичные результаты расчёта дадут соли KN_2PO_5 (X_1) (соль реально существующей пероксофосфорной кислоты), KN_2PO_4 (X_2) и K_2HPO_4 (X_3), в предположении, что весовой формой фосфора является гидрофосфат бария BaHPO_4 (который не столь термически устойчив, как сульфат, вследствие отщепления воды при нагревании уже при 400 °C). Однако при этом раствор KN_2PO_5 будет изначально иметь слабокислую среду, а раствор K_2HPO_4 – щелочную среду, что не соответствует условиям. Также K_2HPO_4 при нагревании отщепляет воду и превращается в пиррофосфат, в то время как X_3 по условию плавится без разложения при достаточно высокой температуре. Следует также отметить, что осадок соли бария промывали соляной кислотой, что должно было бы привести к растворению фосфатов. Четыре указанных

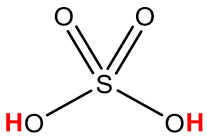
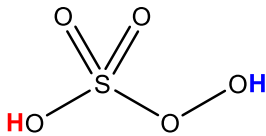
пункта **не позволяют** рассматривать соли фосфорных кислот как альтернативное решение задачи.

Уравнения реакций, использованных при анализе:



соответствующих данной сокращённой ионной форме).

2. Структурные формулы кислот и их сила по каждой ступени приведены ниже.

Кислота	Серная кислота (соли X ₂ и X ₃)	Кислота Каро (соль X ₁)
Структурная формула		
Сила кислот	по 1-й ступени <u>сильная</u> по 2-й ступени <u>средней силы</u>	по 1-й ступени <u>сильная</u> (примерно как H ₂ SO ₄ по 1-й ступени) по 2-й ступени <u>слабая</u> (примерно как H ₂ O ₂ по 1-й ступени)

3. При нагревании **раствора 1** разлагается только KHSO₅, причём согласно уравнению 4 при разложении 2 моль вещества выделяется 1 моль кислорода.

$$v(\text{O}_2) = \frac{v(\text{KHSO}_5)}{2} = \frac{c(\text{KHSO}_5) \cdot V(\text{KHSO}_5)}{2} = \frac{0.013 \text{ М} \cdot 0.05 \text{ л}}{2} = 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = v(\text{O}_2) \cdot 22.4 \text{ л} = 7.28 \text{ мл}$$

Источник информации: DuPont™ Oxone® Monopersulfate Compound, General Technical Attributes (URL-ссылка: <http://www.waterguardinc.com/files/90708730.pdf>).

Система оценивания:

1.	Вывод о каждом из элементов – по 1 балл <i>Достаточно наличия элементов в составе предлагаемых соединений для оценивания полным баллом за каждый из элементов</i>	4 балла
	Определение состава солей $X_1 - X_3$ – по 1 баллу	3 балла
	Установление массовых долей компонентов – по 1 баллу	3 балла
	<i>Если сделан расчёт для неверно установленных соединений – 0 баллов; Ответы без расчёта – 0 баллов</i>	
	Уравнения пяти реакций – по 1 баллу <i>Реакции с верными сокращёнными ионными формами, но неверными полными – по 1 баллу; реакции с неверно установленными соединениями – 0 баллов</i>	5 баллов
2.	Структурные формулы кислот – по 1 баллу	2 балла
	Сила кислот по каждой ступени – по 0.5 балла	2 балла
	<i>Если верно сделано для неверно установленных кислот – по 0.25 балла</i>	
3.	Объём кислорода	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 9-4 (автор: Андреев М.Н.)

1. Анализируя таблицу, можно заметить, что в результате опытов **2, 3, 5** и **7** получился белый продукт. Можно предположить, что в **7** опыте происходит присоединение кислорода, т.к. при 700°C SO_3 разлагается. Таким образом, масса навески в **5** опыте увеличится на 36.4%

2. Летучее вещество **Y**, образующееся при обработке **X** хлором вероятно ковалентный галогенид, который при реакции с SO_3 превратится в вещество, состоящее из кислорода, хлора и неизвестного элемента **Э**. Запишем формулу вещества как $\text{Э}^n_x\text{OCl}_y$, где $n > 2$. Тогда можно составить два уравнения, первое исходя из валентности, а второе – из массовой доли кислорода:

$$\begin{cases} n \cdot x = 2 + y \\ M_{\text{Э}} \cdot x + 35.5 \cdot y = 269 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y = n \cdot x - 2 \\ M_{\text{Э}} \cdot x + 35.5 \cdot y = 269 \end{cases}$$

$$M_{\text{Э}} = (340 - 35.5 \cdot n \cdot x) / x = 340/x - 35.5 \cdot n$$

Перебором x и n можно найти состав соединения как $\text{Э}^n_x\text{OCl}_y$ и элемент Э:

$x \backslash n$	1	2	3
2	269.0	99.0	42.3
3	233.5	63.5	6.8
4	198.0	28.0 (Si)	- 28.7
5	162.5	- 7.5	- 64.2
6	127.0 (Te)	- 43.0	- 99.7

При взаимодействии с парами воды и SO_3 масса меняется на одну и ту же величину, что может быть связано с присоединением кислорода. При взаимодействии с кислородом возможно изменение степени окисления на Δn или больше, что соответствует изменению молярной массы на $\sim \Delta n \cdot 8 \text{ г/моль}$. Тогда $\frac{\Delta n \cdot 8}{M_x} = 0,364$, следовательно $\Delta n \cdot 22 = M_x$. Это позволяет проверить варианты,

полученные в предыдущем расчёте. При $\Delta n = 2$ $\mathbf{X} = \text{SiO}$, $\mathbf{Y} = \text{SiCl}_4$, $\mathbf{Z} = \text{Si}_2\text{OCl}_6$

3. Степень окисления +2 для кремния нестабильна и при нагревании монооксид диспропорционирует при нагревании:



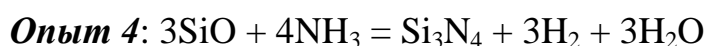
При взаимодействии хлора с монооксидом кремния должно происходить окисление. Вычислим потерю массы в г/моль: $44 \cdot 0,318 = 14 = \frac{1}{2} M(\text{Si})$, что соответствует образованию SiO_2 и удалению кремния в виде SiCl_4 .



При взаимодействии с парами воды, кислородом и SO_3 образуется диоксид кремния, а второй реагент при этом восстанавливается:

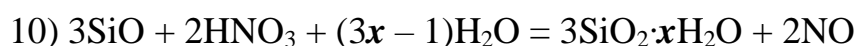
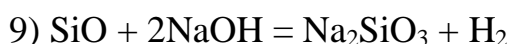
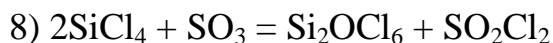


При взаимодействии с аммиаком происходит небольшое изменение молярной массы $M = 44 \cdot 1,061 \cdot n = 46,684 \cdot n$, где n – число атомов кремния на формульную единицу. Для $n = 3$ $M = 140 \text{ г/моль}$, что соответствует Si_3N_4 :



При нагревании SiO в атмосфере водорода не происходит восстановление (это привело бы к потере массы), диспропорционирование также не наблюдается, т.к. это должно было бы привести к изменению цвета. Таким образом в *Опыте 6* никаких реакций не протекает.

4. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1	Обоснованный ответ об изменении массы навески в 5 опыте	2 балла
2	Вещества X, Y, Z по 2 балла	6 баллов
3	Реакции в опытах 1-5 и 7 по 1 баллу	6 баллов
4	Реакции 8 – 10 по 2 балла	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Каргов С.И.)

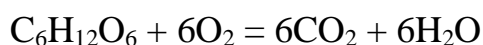
1). Количество теплоты, выделяемой в сутки:

$$\Delta H = 2100 \cdot 4.184 = 8786.4 \text{ кДж} = 8786400 \text{ Дж}$$

Количество теплоты, выделяемой в секунду:

$$P = 8786400 / 24 / 60 / 60 \approx 102 \text{ Дж/с} = 102 \text{ Вт}$$

2). Уравнение реакции окисления глюкозы:



$$\Delta_r H = 6 \cdot \Delta_f H (\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2820 \text{ кДж/моль}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \Delta H / -\Delta_r H = 8786.4 \text{ кДж} / 2820 \text{ кДж/моль} = 3.12 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.12 \text{ моль} \cdot 180 \text{ г/моль} = 562 \text{ г}$$

3). Количество кислорода, необходимое в сутки:

$$n(\text{O}_2) = 6 \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 3.12 = 18.7 \text{ моль}$$

4). Количество кислорода, расходуемое в минуту:

$$n(\text{O}_2 \text{ в минуту}) = 18.7 / 24 / 60 = 0.0130 \text{ моль}$$

Количество кислорода, получаемое с каждым вдохом:

$$n(\text{O}_2 \text{ с вдохом}) = \frac{pV}{RT} \cdot 0.21 \cdot 0.25 = \frac{101.3 \cdot 0.5}{8.31 \cdot 298} \cdot 0.21 \cdot 0.25 = 0.00107 \text{ моль}$$

Число вдохов в минуту:

$$N(\text{вдохов}) = 0.0130 / 0.00107 = 12$$

5). Работа, совершаемая в минуту:

$$W = p \cdot \Delta V \cdot N(\text{вдохов}) = 101.3 \text{ кПа} \cdot 0.5 \text{ л} \cdot 12 = 608 \text{ Дж/мин}$$

6). Масса воды, теряемой за один вдох, равна: массе воды в выдыхаемом воздухе за вычетом массы воды во вдыхаемом воздухе,

то есть

$$\begin{aligned} \Delta m = m_2 - m_1 &= \frac{p_2 \cdot V \cdot M}{R \cdot T_2} - \frac{p_1 \cdot V \cdot M}{R \cdot T_1} = \frac{p_{s_2} \cdot \varphi_2 \cdot V \cdot M}{R \cdot T_2} - \frac{p_{s_1} \cdot \varphi_1 \cdot V \cdot M}{R \cdot T_1} = \\ &= \frac{6.28 \cdot 1 \cdot 0.5 \cdot 18}{8.31 \cdot 310} - \frac{3.17 \cdot 0.4 \cdot 0.5 \cdot 18}{8.31 \cdot 298} = 0.0173 \text{ г} \end{aligned}$$

Масса воды, теряемой за один час:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \Delta m \cdot 12 \cdot 60 = 12.5 \text{ г}$$

Система оценивания:

1.	Общее количество теплоты – 1 балл Количество теплоты, выделяемой в секунду – 1 балл	2 балла
2.	Уравнение реакции – 1 балл Тепловой эффект реакции – 1 балл Количество глюкозы – 1 балл Масса глюкозы – 1 балл	4 балла
3.	Количество кислорода в сутки – 1 балл Правильный расчёт с неверным количеством глюкозы (из п. 2) – полный балл	1 балл
4.	Количество кислорода в минуту – 1 балл Количество кислорода с каждым вдохом – 3 балла Число вдохов в минуту – 1 балл Правильный расчёт с неверным количеством кислорода (из п. 3) – полный балл	5 баллов
5.	Работа, совершаемая за один вдох – 1 балл Работа, совершаемая в минуту – 1 балл Правильный расчёт с неверным числом вдохов (из п. 4) – полный балл	2 балла
6.	Масса воды, теряемой за один вдох – 5 баллов Масса воды, теряемой за один час – 1 балл Правильный расчёт с неверным числом вдохов (из п. 4) – полный балл	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Курашкин Б.К.)

1. Исходя из общей формулы $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, можно прямо из зависимостей определить энтальпии и энтропии реакций и провести соотнесение.

Как видим, энтальпии равны +366.9, -540.6 и -946.4 кДж/моль. Наименее активный восстановитель – водород, наиболее активный – натрий, поэтому реакция с водородом, вероятно, эндотермическая ($\Delta H^\circ > 0$), а с натрием – более экзотермическая (-946.4 кДж/моль), чем с магнием (-540.6 кДж/моль).

Можно использовать и энтропии, которые составляют, судя по условию, +150, -188 и -273 Дж/(моль·К). Натрий при этой температуре – газ, но превращается он в ионное соединение и твердый металл, поэтому реакция с участием натрия должна иметь отрицательную энтропию. Магний при этой температуре – либо газ, либо жидкость, однако даже если это газ, то уменьшение энтропии в реакции с магнием меньше, так как его вступает в реакцию только 2 моль (а натрия – 4 моль). Водород восстанавливает соединение металла с выделением водородного соединения (галогеноводорода, воды и т.д.), при этом количество газов в реакции либо сохраняется ($2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), либо увеличивается ($2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{NH}_3$), поэтому реакция с водородом сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, для реакции с натрием $\Delta S^\circ = -273$ Дж/(моль·К), с магнием – $\Delta S^\circ = -188$ Дж/(моль·К), с водородом – $\Delta S^\circ = +150$ Дж/(моль·К).

Оба рассуждения приводят к соответствию:



Участнику достаточно аргументировать соответствие одним способом.

2. Рассчитаем молярную массу X.

$$n(\text{X}) = 49.9/946.4 = 0.05273 \text{ моль}$$

$$M(\text{X}) = 10/0.05273 = 189.7 \text{ г/моль.}$$

Если это оксид, то он должен иметь формулу MO_2 , так как требует 2Mg или 4Na для восстановления. Тогда молярная масса металла M равна

$189.7 - 32 = 157.7$ г/моль, что соответствует гадолинию, для которого не характерна степень окисления +4.

Если это галогенид, то из тех же соображений его формула – $MHal_4$. Если это фторид, то $M(M) = 189.7 - 19 \cdot 4 = 113.7$, что соответствует индию, который также не имеет устойчивой степени окисления +4. Если это хлорид, то $M(M) = 189.7 - 35.5 \cdot 4 = 47.7$, что соответствует титану. Тогда **M – Ti, X – TiCl₄**.

3. Реакции с натрием и магнием имеют отрицательную энергию Гиббса при любых температурах, кроме совсем высоких ($T \geq 946400/273 = 3467$ К для натрия и $T \geq 540600/188 = 2876$ К для магния). **Реакция с водородом** при стандартных давлениях реагентов и продуктов протекает только при температурах, при которых $\Delta G^\circ = 366900 - 150T < 0$. То есть $T_{\min} = 366900/150 = \mathbf{2446}$ К.

4. Оксид, использовавшийся для получения цемента – это оксид кальция, CaO. В реакции из 1TiO₂ должно образовываться 2CaO и 1Ti. Рассчитаем исходя из этого молярную массу выделяющегося газа.

$$n(\text{TiO}_2) = 1/79.9 = 0.01252 \text{ моль}$$

$$n(\text{CaO}) = 2 \cdot 0.01252 = 0.02504 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaO}) = 0.02504 \cdot 56.08 = 1.404 \text{ г}$$

$$n(\text{Ti}) = 0.01252 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ti}) = 0.01252 \cdot 47.9 = 0.600 \text{ г}$$

Поскольку в реакцию вступили 1 г оксида титана и 1.054 г Y, то масса газа равна $1 + 1.054 - 1.404 - 0.600 = 0.05$ г.

$$n(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 10 \cdot 0.241 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1173} = 0.02504 \text{ моль}$$

$M(\text{газа}) = 2$ г/моль. То есть в реакции образуется 0.02504 моль H₂.

Уравнение реакции пока принимает следующий неполный вид:



Видно, что в левой части не хватает 2 атомов Ca и 4 атомов водорода. Значит, Y – это гидрид кальция, **CaH₂**.

Уравнение реакции: $\text{TiO}_2 + 2\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + \text{Ti} + 2\text{H}_2$.

5. Окрашенные ионы титана в растворе – это Ti^{3+} . Реакция, происходящая при титровании, тогда выглядит так:



Рассчитаем количество и массу титана, а затем количество водорода.

$$n(KMnO_4) = cV = 0.1024 \cdot 0.01968 = 0.002015 = 2.015 \text{ ммоль}$$

$$n(Ti^{3+}) = 5n(KMnO_4) = 10.076 \text{ ммоль}$$

$$n(Ti) = 10n(Ti^{3+}) = 0.10076 \text{ моль}$$

$$m(Ti) = n(Ti) \cdot M(Ti) = 4.826 \text{ г}$$

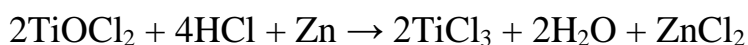
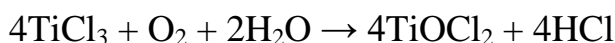
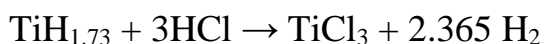
$$m(H) = 5 - 4.826 = 0.174 \text{ г}$$

$$n(H) = 0.174 \text{ моль}$$

$$n(H) : n(Ti) = 1.73 = x.$$

Формула гидрида – $TiH_{1.73}$. Допустимы отклонения в несколько сотых для x .

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1	Верное соответствие с верным объяснением – по 1 баллу без объяснения или с неверным объяснением – по 0 баллов.	3 балла
2	Расчет молярной массы X – 1 балл формулы M и X – по 1 баллу	3 балла
3	Выбор реакции с водородом – 1 балл, расчёт температуры – 2 балла	3 балла
4	За оксид кальция – 1 балл Расчет молярной массы газа – 1 балл Формула газа – 1 балл Формула Y – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	5 баллов
5	Расчёт x – 2 балла Уравнения реакций – по 1 баллу	6 баллов
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-2 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)

1. Исходя из представленной в условии задачи исторической справки о металле **X** и цвете его соединений можно однозначно определить зашифрованный элемент. Однако если сразу определить его не удалось, на помощь могут прийти расчёты.

При взаимодействии металла с хлором образуется хлорид **A** состава XCl_n , дальнейшая реакция которого с аммиаком приводит к аммиачному комплексу **B** с формулой $[X(NH_3)_a]Cl_n$, где **a** с наибольшей вероятностью равно 4 или 6.

Используя данные, приведённые в условии задачи, определим химический состав данных веществ:

$$M(B) = \frac{n \cdot M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{35,453 \cdot n}{0,30612} = 115,814 \cdot n$$
$$= M(X) + M(NH_3) \cdot a + 35,453 \cdot n$$

$$M(A) = M(X) + 35,453 \cdot n = \frac{M(B)}{1,785} = \frac{115,814 \cdot n}{1,785} = 64,882 \cdot n$$

Из последнего уравнения выразим молярную массу элемента **X** через **n**:

$$M(X) = 64,882 \cdot n - 35,453 \cdot n = 29,429 \cdot n$$

n	1	2	3	4	5	6
M(X)	29,4	58,9 (Co)	88,3	117,7	147,1	176,6

В процессе перебора различных значений **n** оказывается, что единственным возможным вариантом, достигаемым при **n = 2** является **X = Co**, при этом значении **a = 6**. Таким образом, **X = Co**, **A = CoCl₂**, **B = [Co(NH₃)₆]Cl₂**.

При окислении хлорида гексаамминкобальта(II) кислородом происходит образование аммиачных комплексов кобальта в степени окисления +3, которые, согласно условию задачи, содержат разное количество внешнесферных хлорид-ионов. Поскольку в случае комплексного соединения **C** образуется в 1,5 раза больше осадка хлорида серебра, чем в случае соединения **D**, то они содержат по 3 и 2 хлорид-иона во внешней сфере, соответственно. Поскольку в каждом из них степень окисления кобальта равна +3, то в **D** один хлорид-ион является

внутрисферным, а остальными пятью лигандами являются молекулы аммиака. Таким образом, $\mathbf{C} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, а $\mathbf{D} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Для установления формулы оксида \mathbf{E} рассчитаем его молярную массу исходя из кристаллографических данных.

В одной элементарной ячейке содержится $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ белых и 8 чёрных атомов, поэтому простейшая формула данного вещества равна $\mathbf{B}_4\text{C}_8$, а число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$.

$$M(\mathbf{E}) = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{Z} = \frac{11380 \text{ кг/м}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (5,3947 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3}{4} \\ = 0,26898 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 268,98 \text{ г/моль}$$

Наиболее вероятно, что в данном случае при окислении металла на воздухе будет образовываться его оксид, поэтому возможны два варианта:

- 1) \mathbf{C} – кислород, тогда молярная масса атома \mathbf{B} составляет 236,98 г/моль, что соответствует нептунью
- 2) \mathbf{B} – кислород, тогда молярная масса атома \mathbf{C} составляет 126,49 г/моль, что близко к иоду, однако иод – это неметалл и не соответствует условию задачи.

Таким образом, $\mathbf{Y} = \text{Np}$, $\mathbf{E} = \text{NpO}_2^3$.

При спекании оксида нептуния (IV) с надпероксидом калия возможно образование нептуната калия, содержащего нептуний в более высокой, чем +4, степени окисления. Поскольку вещество \mathbf{F} содержит 26,956 % калия по массе, то его молярная масса составляет 144,68 г/моль в пересчёте на один атом калия или 105,68 г/моль за вычетом калия. Поскольку молярная масса нептуния составляет 237 г/моль, очевидно, что соединение \mathbf{F} должно содержать как минимум 3 атома калия. В данном случае остаток с молярной массой 317 г/моль соответствует атому нептуния и 5 атомам кислорода, поэтому $\mathbf{F} = \text{K}_3\text{NpO}_5$.

При попадании нептуната(VII) калия в воду происходит его частичный гидролиз, сопровождающийся изменением геометрии аниона – он становится

³ Benedict U., Dabos S., Dufour C., Spirlet J.C., Pagès M.: *Neptunium compounds under high pressure*. Journal of the Less-Common Metals 121 (1986) 461-468
doi:10.1016/0022-5088(86)90563-1

искажённым октаэдром с нулевым дипольным моментом, что говорит о том, что атом нептуния содержит 6 соседей, то есть 4 атома кислорода и 2 гидроксильные группы, находящиеся в транс-положении друг к другу (*транс*-[NpO₄(OH)₂]): **G** = K₃[NpO₄(OH)₂]. Заряд аниона -3, т.к. в соединении **Z** катион и анион находятся в соотношении 1 : 1, иначе массовая доля Со будет намного меньше 11,078%). Анионы [NpO₄(H₂O)₂]⁻ и [NpO₂(OH)₄]⁻ также имеют нулевой дипольный момент, но у них недостаточный заряд

При смешивании растворов [Co(NH₃)₆]Cl₃ и транс-K₃[NpO₄(OH)₂] при охлаждении образуются кристаллы гидрата нептуната(VII) гексаамминкобальта(III) [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂]*x*H₂O. Исходя из массовой доли кобальта в соединении устанавливаем, что данный кристаллогидрат содержит в себе 2 молекулы воды:

$$x = \frac{58,933}{0,11078} - 58,933 - 17 \cdot 6 - 237 - 16 \cdot 4 - 17 \cdot 2 = 2$$

Таким образом, **Z** = [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂]*2*H₂O⁴

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Co} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{CoCl}_2$
- 2) $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
- 3) $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Np} + \text{O}_2 = \text{NpO}_2$
- 6) $2\text{NpO}_2 + 6\text{KO}_2 = 2\text{K}_3\text{NpO}_5 + 3\text{O}_2$
- 7) $\text{K}_3\text{NpO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]$

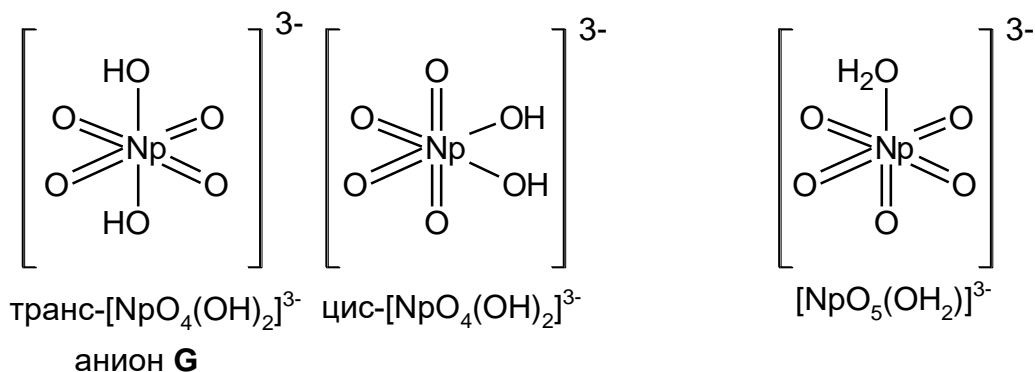
3. Координационные числа и координационные полиэдры:

Np: к.ч. – 8, к.п. – куб

⁴ I. A. Charushnikova, N. N. Krot, M. S. Grigor'ev V. I. Makarenkov, *New Data on Np(VII) Compounds with [Co(NH₃)₆]³⁺. Crystal Structure of [Co(NH₃)₆]₃[NpO₄(OH)₂]₃·4H₂O and Refinement of the Structure of [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂]*2*H₂O. // Radiochemistry, 2017, Vol. 59, No. 2, pp. 124–133. (doi: 10.1134/S1066362217020047)*

О: к.ч. – 4, к.п. – тетраэдр

4. Для комплексной частицы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ возможны два изомера, соответствующие цис- и транс- расположению гидроксильных групп, частица $[\text{NpO}_5(\text{OH}_2)]^{3-}$ имеет тот же состав и заряд:



Система оценивания:

1	Металлы X и Y по 0,5 балла Формулы веществ A – G по 1 баллу Вещество Z – 1 балл	9 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
3	Координационные числа по 0,5 балла Координационные полиэдры по 0,5 балла	2 балла
4	Изомеры <i>цис-, транс-изомеры по 0,5 балла, структурный – 1 балл</i>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-3 (автор: Дроздов А.А.)

1. Проанализируем условие задачи. Вещество **X** при реакции с водородом (опыт 3) дает твердое вещество (обозначим его **Y**), а при реакции в парах серы (опыт 4) – твердое вещество **Z**. Из 100 г **X** образуется 11.8 г **Y** и 18.6 г **Z**. Разумно предположить, что вещество **Y** – это металл, а **Z** – его сульфид. Причем количество вещества металла **M** в этих порциях **Y** и **Z** равны. Таким образом, представив формулу сульфида как $\text{MS}_{n/2}$, запишем

$$m(\text{M})/m(\text{MS}_{n/2}) = (100 - 88.2)/(100 - 81.4) = M/(M + 16 \cdot n/2), \text{ где } M - \text{молярная масса металла } M.$$

Получаем $M = (27.8 \pm 0.4) \cdot n$. Погрешность 0.4 получается из потери массы, округленной до третьей значащей цифры (по данным условия).

$$n = 1, M = 27.4 \div 28.2 \text{ г/моль}$$

$$n = 2, M = 54.8 \div 56.4 \text{ г/моль (M – Mn или Fe)}$$

$$n = 3, M = 82.2 \div 84.6 \text{ г/моль (M – Kr)}$$

$$n = 4, M = 109.6 \div 112.8 \text{ г/моль (M – Cd)}$$

Kr и Cd не подходят. Можно рассмотреть Mn и Fe, при хлорировании (*опыт 1*) образуется летучий хлорид, что характерно для железа (FeCl_3), но не характерно для марганца.

Y – Fe, Z – FeS

Можно предположить, что в опыте 6 при небольшом нагревании в инертной атмосфере X разлагается на координированный растворитель и твердый остаток.

Найдем количество вещества железа, полученного в опыте 3 из 100 г X: $n(\text{Fe}) = 11.8 / 56 = 0.211$ моль.

$$M(\text{X}) = 100 / 0.211 = 474.6 \pm 2 \text{ г/моль}$$

Тогда молярная масса остатка в опыте 6 равна:

$$M(\text{остатка}) = 474.6 \cdot (100 - 34.6) / 100 = 310.4 \pm 1.2 \text{ г/моль.}$$

$(310 - 56) / 2 = 127$ г/моль, что соответствует йоду. Остаток в опыте 6 – это иодид железа(II). При нагревании в атмосфере аргона при низкой температуре можно ожидать отщепления молекул растворителя, входящих в состав сольвата. Предполагая, что при этом образуется иодид железа(II) рассчитаем молярную массу n отщепившихся молекул растворителя (L):

$$n \cdot M(\text{L}) = \frac{\omega}{100 - \omega} M(\text{FeI}_2) = \frac{34.6}{100 - 34.6} 309.7 = 163.8 \text{ г/моль}$$

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$M(\text{L}), \text{ г/моль}$	81.9	54.6	41.0	32.8	27.3	23.4	20.5	18.2
$M(\text{L}) - 14 - 12$	55.9	28.6	15.0	6.8	1.3			

Согласно условию при сгорании L образуется смесь газов, только часть из которых поглощается раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это позволяет отбросить воду ($n = 9$), и предположить наличие атомов азота и углерода в молекуле L. После вычитания молярной массы углерода и азота при $n = 4$ остаётся целое число соответствующее CH_3 . Соответственно, L – это ацетонитрил CH_3CN .

X – $\text{FeI}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$

Молярная масса продукта в опыте 2 на 1 железо: $474 \cdot (1 - 0.837) = 77.26$ г/моль.

$$77.26 - 56 = 21.26$$

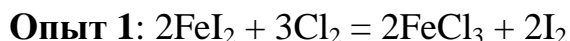
$$21.26 / 16 = 1.33$$

$$n(\text{Fe}) : n(\text{O}) = 1 : 1.33 = 3 : 4$$

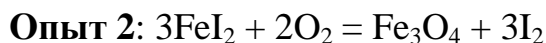
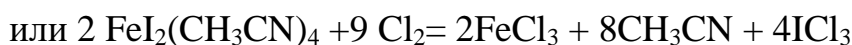
Остаток в опыте 2 – это оксид железа(II, III) Fe_3O_4 .

Аналогично в опыте 5 получаем фторид железа(II) FeF_2 .

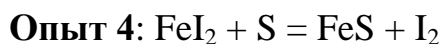
2. Во всех опытах на первой стадии происходит разложение комплекса, которое можно выделить в отдельную реакцию:



в холодной части прибора избыток хлора реагирует с иодом: $3\text{Cl}_2 + \text{I}_2 = 2\text{ICl}_3$



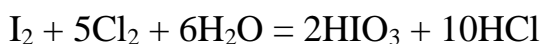
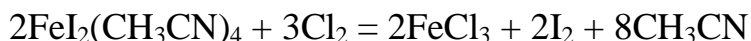
Опыт 3: $\text{FeI}_2 + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HI}$. При данных условиях HI частично разлагается. В этом случае уравнение записывается в виде: $\text{FeI}_2 = \text{Fe} + \text{I}_2$. (оцениваются оба варианта записи уравнения)



Так как на вход подаются пары серы, жёлтые кристаллы в холодной части – это элементарная сера.



3. При добавлении хлорной воды:



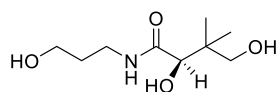
Окраска конечного раствора желтая.

Система оценивания:

1.	Установление железа – 2 балла Состав железосодержащих продуктов в опытах 1– 6 – по 1 баллу Полный состав X – 2 балла	10 баллов
2.	Уравнения реакций в опыте 1 – 2 балла Уравнения реакций в опытах 2 – 6– по 1 баллу	7 баллов
3.	Уравнения реакций – по 1 баллу Окраска конечного раствора – 1 балл	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов

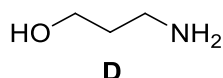
Решение задачи 10-4 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. По приведённому названию можно построить следующую структурную формулу.

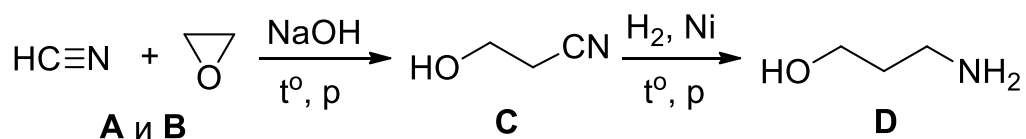


(*R*)-2,4-дигидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-3,3-диметилбутанамид

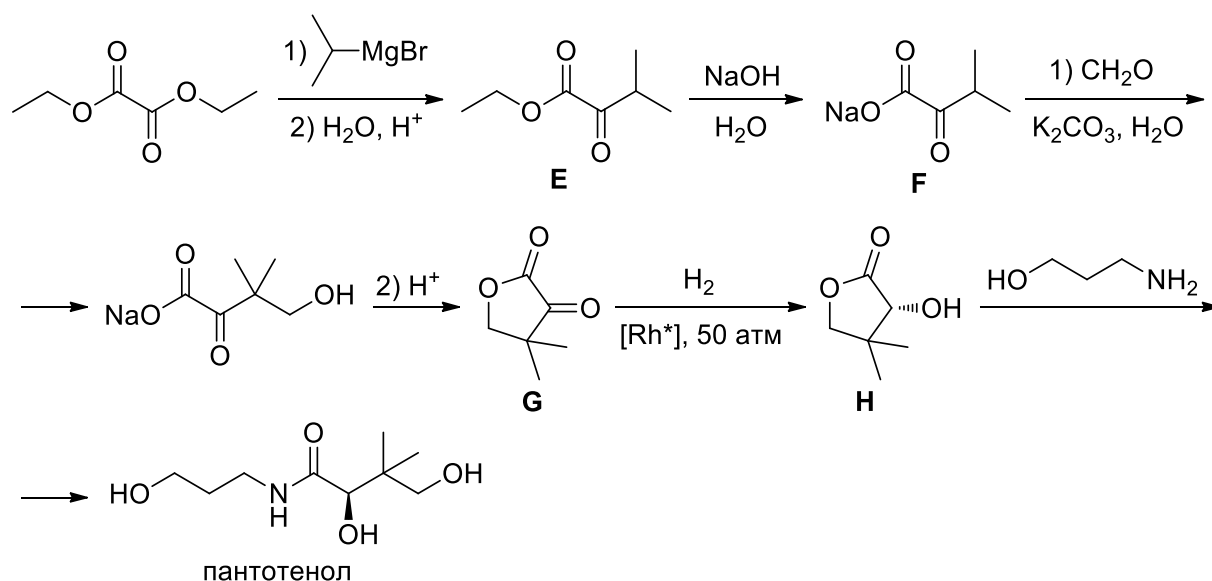
2. Обратим внимание, что в конечной структуре пантотенола имеется атом азота. Реагенты, используемые при получении веществ **Е**, **Ф**, **Г** и **Н**, не содержат азота. Кроме того, анализ структуры исходного вещества и реагентов во второй цепочке превращений позволяет понять, что на этих этапах происходит формирование 3,3-диметилбутанамидной части молекулы пантотенола. Тогда можно предположить, что вещество **Д** – 3-аминопропанол-1.



Второй этап синтеза этого соединения – гидрирование, а первый – взаимодействие двух веществ со средней молярной массой 35.5 г/моль, находящихся в эквимольном соотношении. Одно из этих соединений должно содержать азот. Газообразные реагенты, используемые для введения атома азота в органические соединения – NH_3 и HCN . Если одно из веществ – NH_3 , то второе имеет молярную массу $35.5 \cdot 2 - 17 = 54$ г/моль и должно содержать как минимум один атом кислорода. Перебор простейших вариантов не даёт стабильных органических соединений с такой молекулярной массой. С другой стороны, если одно из веществ – HCN , то второе имеет молярную массу $35.5 \cdot 2 - 27 = 44$ г/моль и может иметь формулу $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Этой формуле соответствуют ацетальдегид и окись этилена. Линейная структура **Д** получится при нуклеофильном раскрытии эпиксидного цикла. Тогда в синтезе использовалась смесь циановодорода и окиси этилена. Точное соотнесение букв с веществами сделать нельзя, поэтому полным баллом оцениваются оба варианта. Вещество **С** является продуктом присоединения циановодорода к окиси этилена – 3-гидроксипропионитрилом.



На этапе присоединения реактива Гриньяра к диэтилоксалату можно рассмотреть присоединение разного числа изопропильных групп, однако анализ конечной структуры и брутто-формулы **F** показывает, что присоединяется только одна группа. На следующем этапе происходит щелочной гидролиз сложного эфира. Взаимодействие **F** с формальдегидом представляет собой реакцию альдольной конденсации. Дальнейшая обработка кислотой приводит к внутримолекулярной этерификации с образованием лактона **G**, на что указывает подсказка о наличии гетероцикла в его структуре. Вещество **H** является продуктом восстановления **G** и реагирует с 3-аминопропанолом-1 с образованием пантотенола. Тогда **H** представляет собой лактон с гидроксильной группой, при этом хиральный центр в нём имеет *R*-конфигурацию, как и в пантотеноле. Стоит отметить, что структуры **G** и **H** можно установить исходя из известной структуры пантотенола и не зная об альдольной конденсации.



3. Обратим внимание, что в формуле для расчёта энантиомерного избытка в знаменателе стоит сумма мольных долей, которая равна 1. Поэтому можно сказать, что энантиомерный избыток пропорционален разности содержания изомеров. С другой стороны, если *R*-энантиомер **H** вращает плоскость поляризации на угол α_H , то *S*-энантиомер (взятый в том же количестве) будет вращать плоскость поляризации в противоположную сторону на ту же величину, то есть на угол $-\alpha_H$. В смеси угол вращения α будет определяться как взвешенная сумма, то есть

$$\alpha = \alpha_H \chi_R + (-\alpha_H) \chi_S = \alpha_H (\chi_R - \chi_S)$$

Таким образом, угол поворота плоскости поляризации также прямо пропорционален разности мольных долей, что видно из таблицы:

$$\frac{-40.8}{-47.7} = \frac{80.5}{94.27} = 0.85$$

Тогда энантиомерный избыток после третьего этапа очистки можно найти по аналогичной пропорции, например:

$$\frac{-49.87}{-47.7} = \frac{x}{94.27}$$

Откуда $x = 98.56\%$.

4. С учётом ранее упомянутых соображений угол поворота φ можно связать с энантиомерным избытком следующей формулой:

$$\alpha = \alpha_H(\chi_R - \chi_S) = \alpha_H \frac{ee}{100\%}$$

Отсюда $\alpha_H = -50.6^\circ$. 100% *R*-энантиомер будет поворачивать плоскость поляризации на -50.6° . 100% *S*-энантиомер – в противоположную сторону на такой же угол, то есть на $+50.6^\circ$. Эквимольная смесь энантиомеров – рацемат – не обладает оптической активностью. Это можно показать с учётом выведенной формулы для $ee = 0$. Наконец, смесь с $ee = 20\%$ будет поворачивать плоскость поляризации на $-50.6^\circ \cdot 0.2 = -10.1^\circ$.

Литература:

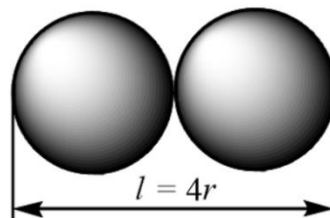
- 1) C. Fizet, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 65, 2024–2028.
- 2) I. Ojima, T. Kogure, Y. Yoda, *Org. Synth.*, **1985**, 63, 18.

Система оценивания:

1.	Структурная формула пантотенола с указанием верной конфигурации хирального центра – 2 балла (с указанием неверной конфигурации или без указания конфигурации – 1 балл)	2 балла
2.	Структуры соединений А – Н – по 1.5 балла	12 баллов
3.	Энантиомерный избыток продукта – 2 балла	2 балла
4.	Углы поворота плоскости поляризации – по 1 баллу	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Наибольшее расстояние между точками двух касающихся шаров – расстояние между точками, показанными на рисунке и равное двум диаметрам (или 4 радиусам).



Молярная масса белка равна $3.2 \cdot 10^4$ г/моль, а значит масса 1 молекулы равна:

$$m_1 = M/N_A = 3.2 \cdot 10^4 / 6.02 \cdot 10^{23} = 5.316 \cdot 10^{-20} \text{ г.}$$

$$V_1 = m_1/\rho = 5.316 \cdot 10^{-20} / 1.3 = 4.089 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3.$$

Объём молекулы равен удвоенному объёму шара радиуса r .

$$V_1 = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3 \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{8\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 4.089 \cdot 10^{-20}}{8 \cdot 3.14}} = 1.70 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 1.70 \text{ нм}$$

$$l = 4r = \mathbf{6.8 \text{ нм.}}$$

2. Исходя из условия, $\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -3430$ Дж/моль.

$$\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -RT \ln K_1 - (-RT \ln K_2) = RT(\ln K_2 - \ln K_1) = RT \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ}{RT}} = e^{\frac{-3430}{8.314 \cdot 298}} = e^{-1.3844} = 0.25$$

Значит, K_1 больше, чем K_2 в **4** раза.

3. Запишем выражения для констант равновесия, используя соотношение $K_1 = 4K_2$.

$$K_1 = 4K_2 = \frac{[\text{CuE}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} \Rightarrow [\text{CuE}^{2+}] = 4K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}_2\text{E}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}]} \Rightarrow [\text{Cu}_2\text{E}^{4+}] = K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}] = 4K_2^2[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{E}]$$

Начальная концентрация фермента c_E равна сумме концентраций всех форм фермента:

$$c_E = [\text{E}] + [\text{CuE}^{2+}] + [\text{Cu}_2\text{E}^{4+}] = [\text{E}] + 4K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{E}] + 4K_2^2[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{E}].$$

По условию, $[E] = 0.017c_E$, $[Cu^{2+}] = 100 \cdot 10^{-6} : 3500 = 2.86 \cdot 10^{-8} \text{ М}$.

$$c_E = 0.017c_E + 4K_2 \cdot 2.86 \cdot 10^{-8} \cdot 0.017c_E + 4K_2^2 \cdot (2.86 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0.017c_E$$

$$0.983 = 1.9448 \cdot 10^{-9} K_2 + 5.5621 \cdot 10^{-17} K_2^2$$

Полученное квадратное уравнение имеет только один положительный корень $K_2 = 1.17 \cdot 10^8$. Значит, $K_1 = 4K_2 = 4.68 \cdot 10^8$.

Чтобы найти концентрацию фермента, запишем материальный баланс и по меди: ее начальная концентрация равна сумме концентрации свободной меди, формы CuE^{2+} и, поскольку Cu_2E^{4+} содержит 2 атома меди, удвоенной концентрации последней формы: $c_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuE^{2+}] + 2[Cu_2E^{4+}]$.

$$c_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuE^{2+}] + 2[Cu_2E^{4+}] = [Cu^{2+}] + 4K_2[Cu^{2+}][E] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2[E]$$

$$[E] = \frac{c_{Cu} - [Cu^{2+}]}{4K_2[Cu^{2+}] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2}$$

$$[E] = \frac{100 \cdot 10^{-6} - 2.86 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 1.17 \cdot 10^8 \cdot 2.86 \cdot 10^{-8} + 8 \cdot (1.17 \cdot 10^8)^2 \cdot (2.86 \cdot 10^{-8})^2} = 9.71 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$c_E = \frac{[E]}{0.017} = 5.71 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

4. Рассмотрим выражение, полученное выше:

$$c_{Cu} = [Cu^{2+}] + 4K_2[Cu^{2+}][E] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2[E]$$

В различных экспериментах изменяли только c_{Cu} и $[Cu^{2+}]$, поддерживая $[E]$ постоянной. Эту зависимость можно линеаризовать, разделив обе части на $[Cu^{2+}]$:

$$\frac{c_{Cu}}{[Cu^{2+}]} = 1 + 4K_2[E] + 8K_2^2[E][Cu^{2+}]$$

Эта зависимость линейна, если построить ее в координатах $c_{Cu}/[Cu^{2+}]$ от $[Cu^{2+}]$.

Свободный член соответствует точке пересечения с вертикальной осью:

$$y_0 = 1 + 4K_2[E].$$

Точка пересечения с горизонтальной осью соответствует условию:

$$\frac{c_{Cu}}{[Cu^{2+}]} = 0 = 1 + 4K_2[E] + 8K_2^2[E]x_0$$

$$x_0 = -\frac{1 + 4K_2[E]}{8K_2^2}$$

5. Запишем выражения для β : $\beta = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2}$.

$$[\text{CuL}_2] = \beta[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2$$

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^2}{[\text{CuL}_2][\text{E}]} = \frac{[\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^2}{\beta[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2[\text{E}]} = \frac{[\text{CuE}^{2+}]}{\beta[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} = \frac{K_1}{\beta}$$

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{Cu}_2\text{E}^{4+}][\text{L}^-]^4}{[\text{CuL}_2]^2[\text{E}]} = \frac{K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^4}{\beta^2[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{L}^-]^4[\text{E}]} = \frac{K_2[\text{CuE}^{2+}]}{\beta^2[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} = \frac{K_1 K_2}{\beta^2}$$

Система оценивания:

1	<p>Расчет l – 3 балла (Если рассчитан радиус, но не рассчитан l – 2 балла, если неверно рассчитан радиус, но высказана идея $l = 4r - 1$ балл. За верный ответ без расчётов и рассуждений – 0 баллов)</p>	3 балла
2	<p>Расчет соотношения констант – 2 балла (Если получено верное конечное выражение, но расчет неверен – 1.5 балла, За верный ответ без выражения и расчетов – 0 баллов)</p>	2 балла
3	<p>Расчёт K_2, K_1 и c_{E} – по 3 балла (Если ошибка связана только с ошибкой в предыдущем пункте – полный балл, Если расчет констант неверен, то за каждое верное выражение для мат. баланса по 2 б.)</p>	9 баллов
4	<p>Верный выбор координат – 2 балла Верные выражения для двух точек пересечения с осями – по 1 баллу</p>	4 балла
5	<p>Верные выражения для двух констант – по 1 баллу</p>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Обратим внимание на реакцию взаимодействия веществ **1-3** со щёлочью. Газ с резким запахом в этих условиях, вероятно, аммиак, тогда исходные вещества содержат азот, т.е. **В** = N. Поскольку вещество **1** состоит только из повторяющихся звеньев, пропорция между числом атомов во всём веществе **1** совпадает с пропорцией в отдельном звене. Пусть такое звено содержит *n* атомов азота, *m* атомов **A** и *k* атомов **C**. Для звена числа *k*, *m*, *n* принимают минимальные целые значения, именно поэтому удобнее начать решение с вещества **1**. Молярные массы элементов **A**, **B**, **C** связаны с молярной массой звена *M* соотношением:

$$M = \frac{m \cdot M(\text{A})}{0.612} = \frac{k \cdot M(\text{C})}{0.267} = \frac{n \cdot 14}{0.121} = 115.7n, \text{ откуда } M(\text{A}) = 70.81n/m, M(\text{C}) = 30.9n/k.$$

Неорганические цепи и циклы, включающие атомы различных элементов как правило состоят из чередующихся электроотрицательного и электроположительного атомов (именно поэтому, судя по всему в реакции брали равные количества **X** и **Y**) с боковыми заместителями, поэтому можно допустить, что хотя бы два из трех коэффициентов одинаковы. Напрашивается вариант *n* = *k*, тогда *M*(**C**) = 30.9 г/моль, близкой к молярной массе фосфора, в таком случае на роль боковых заместителей подходят атомы хлора *M*(**A**) = 35.41 г/моль при *n/m* = 0.5. Допустимым является любой другой способ определения элементов, при условии, что он опирается в той или иной части на приведенные в задании массовые доли элементов в веществах или подтверждается ими в явном виде. **A** = Cl, **B** = N, **C** = P.

Определим формулы **1**, **2** и **3**:

$$\text{Вещество } \mathbf{2} \quad \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{70.2}{35.5} : \frac{7.5}{14} : \frac{22.3}{31} = 1.98 : 0.536 : 0.719 = 3.69 : 1 : 1.34 = 11 : 3 : 4, \mathbf{2} = \text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$$

$$\text{Вещество } \mathbf{3} \quad \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{52.9}{35.5} : \frac{16.2}{14} : \frac{30.9}{31} = 1.49 : 1.16 : 0.997 = 1.49 : 1.16 : 1 = 9 : 7 : 6, \mathbf{3} = \text{P}_6\text{N}_7\text{Cl}_9$$

$$\text{Вещество } \mathbf{1} \quad \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{61.2}{35.5} : \frac{12.1}{14} : \frac{26.7}{31} = 1.72 : 0.86 : 0.86 = 2 : 1 : 1,$$

общая формула $(\text{PNCl}_2)_n$, значит **1** = $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ при выводе этой формулы учли что число атомов азота в **3** на 4 больше чем в **1**.

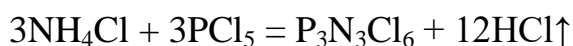
По содержащимся в веществах **4-6** элементам с учетом сохранения их степеней окисления определим продукты гидролиза в щёлочи: **4** = KCl , **5** = K_3PO_4 , **6** = NH_3 .

Вещество **1** – шестичленный цикл с чередующимися атомами азота и фосфора и атомами хлора в качестве боковых заместителей при атоме фосфора, если **7** не содержит хлор, то произошло его замещение на OH -группы (см. п 4) **7** = $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$.

Согласно информации о природе линейных продуктов формула **2** отвечает $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{X}$. Для определения вещества **X** «вычтем» из формулы вещества **2** формулу **1**, т.к. число повторяющихся звеньев « PNCl_2 » в них одинаково, значит разность как раз соответствует молекуле **X**, блокирующей циклизацию. $\text{X} = \langle \text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11} \rangle - \langle \text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 \rangle = \text{PCl}_5$. **Y** является источником N^{-3} , не содержит металлов (отсутствие твёрдого остатка разложения) и содержит хлорид-ион. Всем критериям удовлетворяет $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Y}$.

X	Y	1	2	3	4	5	6	7
PCl_5	NH_4Cl	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	$\text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$	$\text{P}_6\text{N}_7\text{Cl}_9$	KCl ,	K_3PO_4	NH_3	$\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$

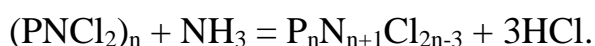
2. Уравнения реакций:



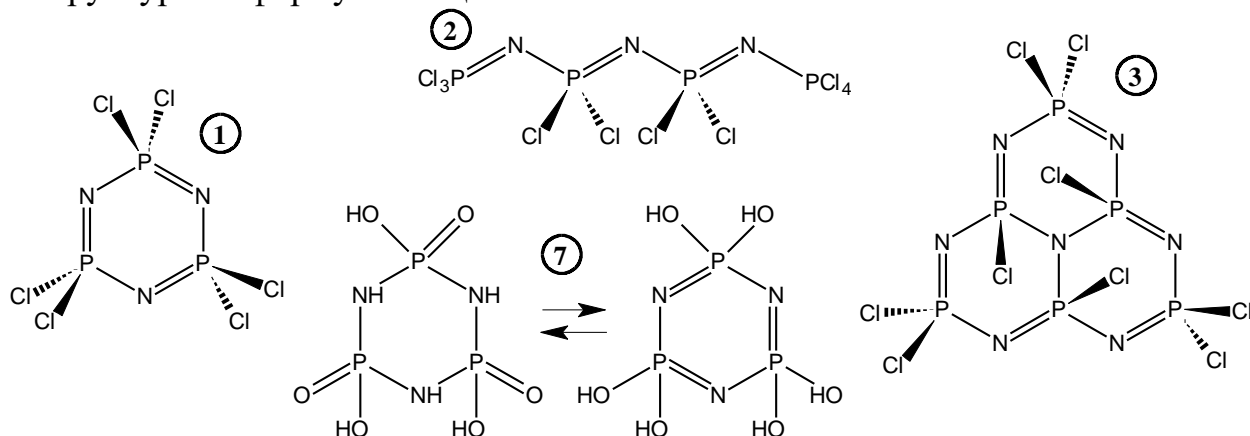
3. Общие формулы гомологических рядов:



Состав **3** соответствует замещению в циклическом $(\text{PNCl}_2)_6$ трёх атомов хлора в реакции с одной молекулой NH_3 , в общем случае синтез веществ этого ряда:



4. Структурные формулы веществ:



По описанию синтеза соединений **1-3**, в растворе циклические и линейные формы находятся в динамическом равновесии, следует ожидать что образуется самый устойчивый трициклический изомер с наименьшим отклонением от естественных валентных углов. Если изобразить соответствующий цикл $(\text{PNC}_2)_6$, то именно в представленной на рисунке структуре дополнительный атом азота, расположенный в центре, будет включен в три одинаковых шестичленных цикла, в которых обеспечиваются углы близкие к 109° , характерные для естественного тетраэдрического окружения всех атомов азота(-3) и фосфора(+5).

Система оценивания:

1	Элементы А, В, С и вещества X, Y, 1 – 7 по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения реакций по 1 баллу	2 балла
3	Формулы гомологических рядов по 1 баллу	2 балла
4	Структурные формулы веществ 1, 2, 3 и 7 по 1 баллу	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-2 (автор: Трофимов И.А.)

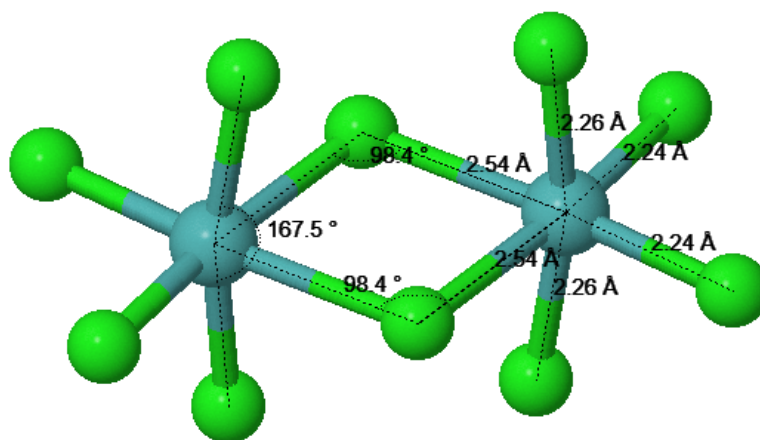
1. Так как на каждый атом молибдена приходится по 6 связей $\text{Mo}-\text{Cl}$, скорее всего, координационное число Mo равно 6. Отсутствие связи между атомами молибдена можно аргументировать тем, что по данным анализа $r(\text{Mo}-\text{Mo}) \gg 2 \cdot r(\text{Mo}^{\text{n}+})$.

Заметим, что расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ сравнимо по величине с расстояниями $\text{Mo}-\text{Cl}$. Тогда можно предположить, что атомы хлора, удалённые от атома молибдена на расстояние 2.54 \AA , являются мостиковыми. Это можно проверить расчётом по теореме косинусов (проверим величину угла $\text{Mo}-\text{Cl}-\text{Mo}$, α):

$$2 \cdot 2.54^2 - 2 \cdot 2.54^2 \cdot \cos(\alpha) = 3.84^2 \rightarrow \cos(\alpha) = -0.142,$$

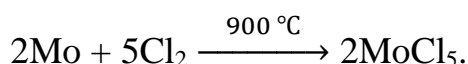
$$\alpha = \arccos(-0.142) \approx 98^\circ.$$

Таким образом, получается, что два атома молибдена и два атома хлора образуют параллелограмм с углами 98 и 82 градусов. Тогда строение **X** можно изобразить как два октаэдра, имеющих общее ребро. К.ч. атомов молибдена – 6.



В действительности в структуре $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ наблюдается аксиальное искажение октаэдров. Изображение аксиально неискажённых октаэдров также оценивается полным баллом, поскольку не следует из условий задачи.

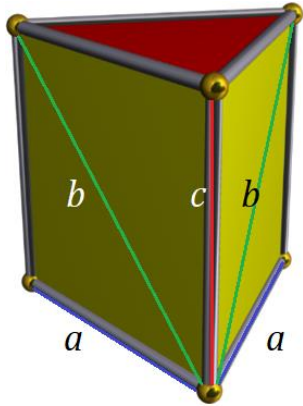
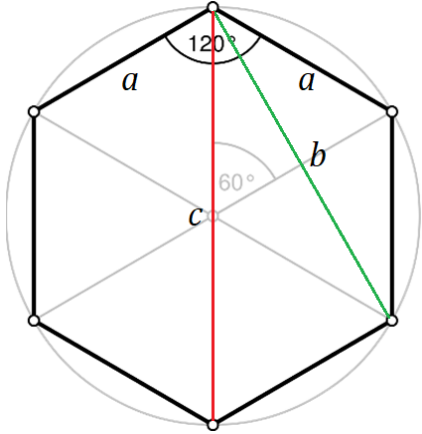
2. Синтез пентахлорида молибдена осуществляется в атмосфере хлора при нагревании (до 900 °С). Уравнение реакции его получения:



3. По аналогии с логикой, использованной для установления структуры MoCl_5 , можно установить строение вещества **Y**. Видно, что все расстояния Mo – Cl того же порядка, что и расстояния Mo – Cl в структуре MoCl_5 , из чего можно сделать вывод, что всем этим расстояниям соответствуют химические связи Mo–Cl. При этом наиболее длинные расстояния соответствуют связям с мостиковыми атомами хлора. С учётом молекулярного строения **Y** и наличия в нём одинаковых с **X** структурных мотивов, можно представить **Y** как набор октаэдров MoCl_6 , имеющих общие вершины, рёбра или грани.

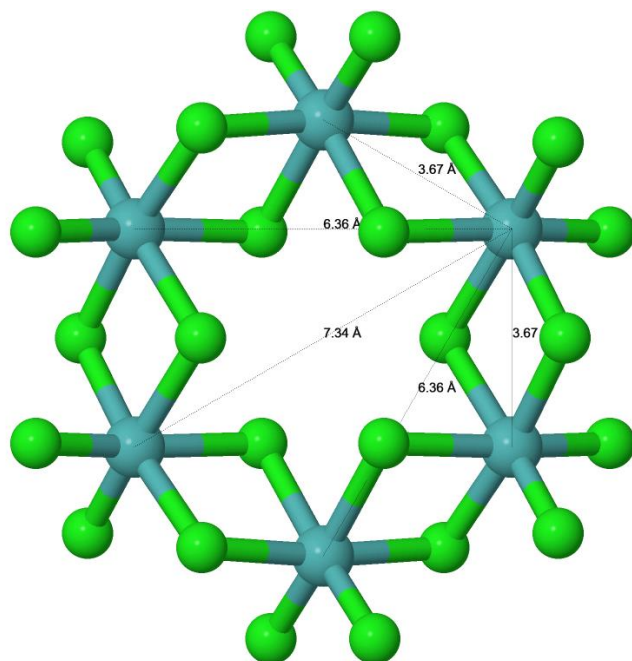
Так как нам приведено 5 различных расстояний Mo – Mo в пределах одной молекулы, можно предположить, что в состав молекулы входит 6 атомов молибдена одного типа. Можно предложить два наиболее простых варианта размещения атомов в пространстве (чтобы в структуре наблюдалось три типа расстояний Mo – Mo и был только один тип атомов молибдена): треугольной призмой или шестиугольником (правильный октаэдр не подходит, т.к. в нём всего два типа расстояний Mo – Mo, а в искажённом октаэдре атомы молибдена

перестают быть эквивалентными). Установим с помощью соотношений расстояний в этих фигурах строение молекул Y. Примем наименьшее расстояние за длину самого короткого ребра a .

Призма	Шестиугольник
	
$a = 3.67 \text{ \AA}, \quad c = 6.36 \text{ \AA}$ $b = \sqrt{a^2 + c^2} = 7.34 \text{ \AA}$	$a = 3.67 \text{ \AA}$ $b = \sqrt{2a^2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{3}\right)} = 6.36 \text{ \AA}$ $c = \sqrt{a^2 + b^2} = 7.34 \text{ \AA}$

Несмотря на подходящие расстояния, вариант с призмой явно не удовлетворяет условиям: наиболее длинных расстояний должно быть две штуки, а не одна, как это приведено в условиях ($b > c$). Смещение верхнего треугольника относительно нижнего (для того, чтобы приблизить два атома) приведёт к увеличению числа типов атомов молибдена и противоречию с условием (возникнут новые межатомные расстояния). Следовательно, этот вариант не подходит.

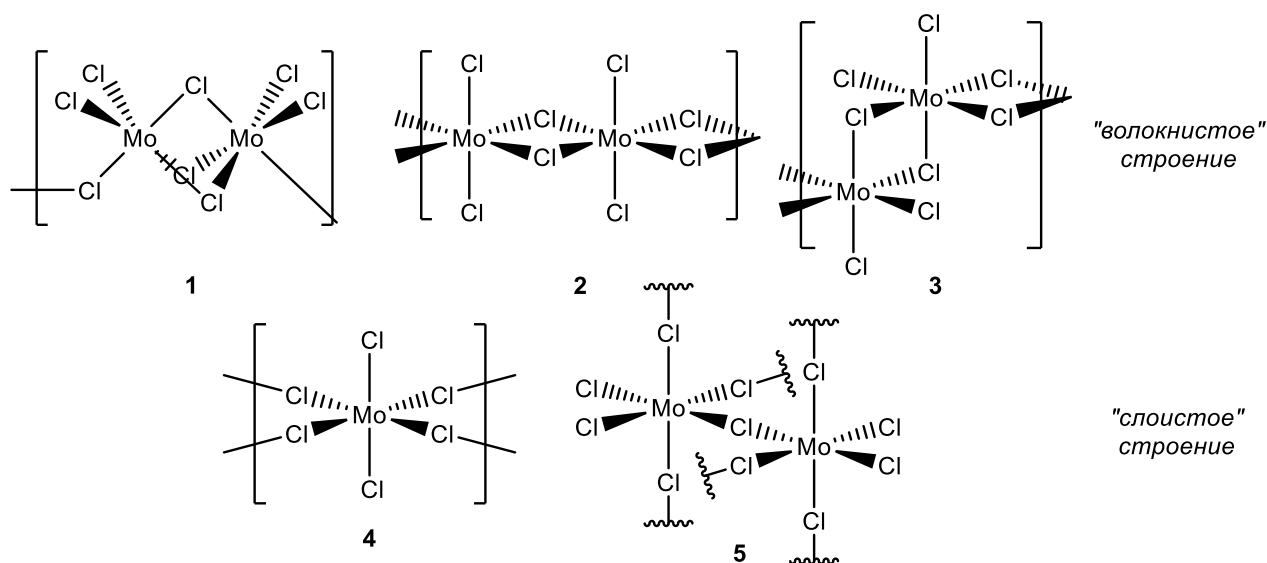
Тогда по методу исключения можно понять, что молекулы имеют форму шестиугольника. Тогда мостиковые атомы хлора обобществляются только между двумя соседними октаэдрами MoCl_6 . Проведённые рассуждения позволяют нам найти формулу **Y**: на один атом Mo приходится $2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ атома хлора. Следовательно, формула **Y** – MoCl_4 . Его структурная



формула приведена справа (вместо изображения полной структуры допускается нарисовать мономерный фрагмент и указать их взаимное расположение).

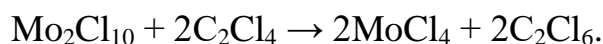
4. Наличие общих вершины, ребра или грани возможно только для двух соседних октаэдров.

Возможные варианты: 2 общих ребра с соседями (возможно 2 изомера – *цис*- и *транс*-); 4 общих вершины с соседями (опять же, возможно 2 изомера); также возможно наличие полимера, где октаэдр с одной стороны делит с одним соседом грань, а с другим – вершину. Получается, теоретически есть всего 5 простейших регулярных полиморфов:



Из них подтверждено существование только для 3.

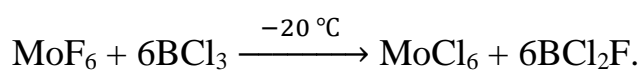
5. Необходимо проводить аккуратное восстановление, например:



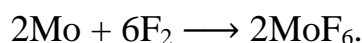
6. Поскольку в **Z** все межатомные расстояния равны, можно предположить, что в составе продукта все связи эквивалентны. Это возможно только при условии, что вещество содержит только атомы двух элементов. Из хлоридов молибдена это возможно для гексахлорида молибдена. Альтернативным вариантом, когда все межатомные расстояния Mo – Cl равны, гипотетически может служить MoCl, имеющий структурный тип галита (атомы Mo и Cl имеют к.ч. 6 и все одного типа). Однако в структуре галита расстояние Mo – Mo должно равняться сумме двух расстояний Mo – Cl, что не выполняется. Следовательно, **Z** – MoCl₆.

Можно было бы ожидать окисления хлорид-ионов (хлориды металлов в высоких степенях окисления могут быть неустойчивы и распадаться до низших хлоридов с выделением хлора, как, например, MnCl₄), однако выделения газа не происходит (хлор при –20 °С является газообразным). Значит, протекает обменная реакция, возможная за счёт высокого сродства бора со фтором (аналогично кремнию, что известно из диагонального сходства). Так как реакция обменная, то число исходное атомов фтора равно числу атомов хлора – исходно был взят MoF₆.

В условиях большого избытка трихлорида бора, как это приведено в условиях⁵, будет наиболее корректно написать обменную реакцию с замещением одного атома хлора на атом фтора:



Синтез фторида молибдена(VI) можно осуществить напрямую из простого вещества:



Система оценивания:

1.	Координационное число атомов молибдена – 1 балл Установление формулы X : Вывод о наличии 6 связей Mo–Cl – 1 балл	5 баллов
-----------	---	-----------------

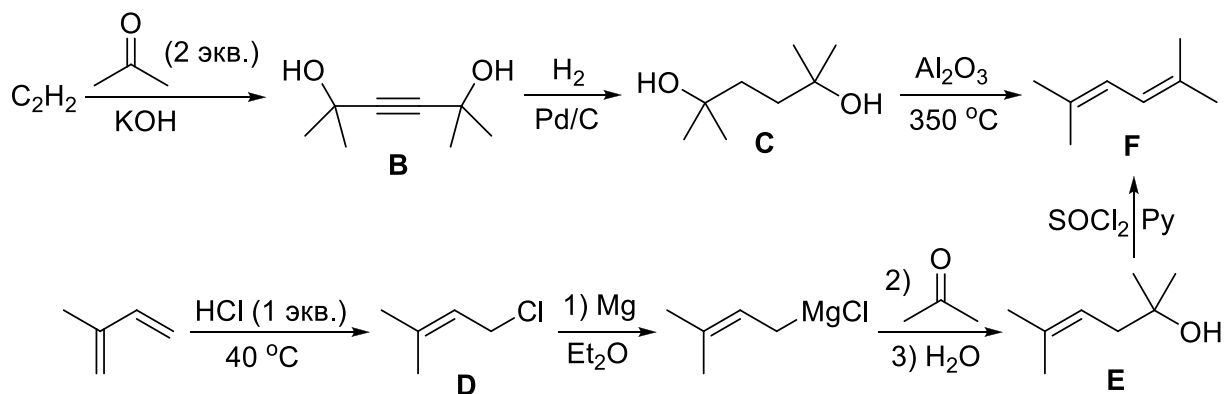
⁵ Tamadon, F., Seppelt, K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 52 (2), 767–769. doi:10.1002/anie.201207552.

	Вывод об отсутствии связей Mo–Mo – 1 балл Вывод о наличии двух атомов Mo в одной ф.е. – 1 балл Изображение структурной формулы X – 1 балл	
2.	Уравнение реакции синтеза MoCl ₅ <i>без условий – штраф 0.5 балла</i>	1 балл
3.	Установление формулы Y через данные о межатомных расстояниях: отнесение длинных расстояний к длинам связей с мостиковыми Cl – 1 балл геометрическое расположение атомов молибдена – 1 балл установление числа атомов Cl, приходящихся на один атом Mo – 1 балл Структурная формула Y, изученная Алисой – 1 балл	4 балла
4.	Изображение пяти полиморфных модификаций Y – по 1 баллу	5 баллов
5.	Уравнение реакции восстановления MoCl ₅	1 балл
6.	Установление вещества Z – 1 балл Вывод о том, что был взят MoF ₆ через отсутствие ОВ-процессов – 1 балл Уравнение реакции обмена с трихлоридом бора – 1 балл <i>За указание BClF₂ или BF₃ в продуктах – штраф 0.5 балла</i> Реакция для синтеза MoF ₆ – 1 балл	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

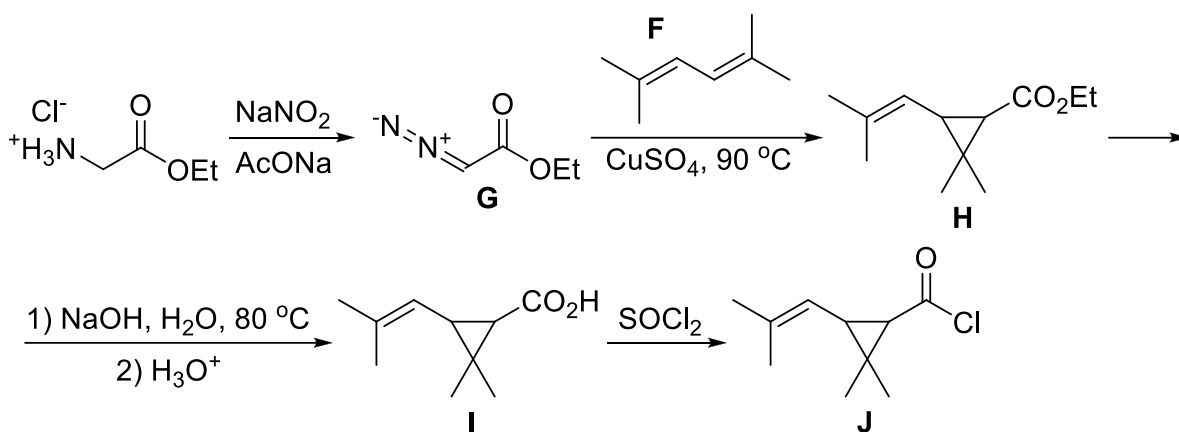
Решение задачи 11-3 (авторы: Качмаржик А.Д., Сальников О.Г.)

1. Взаимодействие изопрена с хлороводородом при 40 °С является сопряжённым 1,4-присоединением, приводящим к 3-метил-1-хлорбутену-2 **D**. Далее из полученного продукта синтезируют реактив Гриньяра, который вводят в реакцию с неизвестным соединением **A**. Это же вещество **A** используется в альтернативном синтезе **F** из ацетилен. Посмотрев на количество атомов углерода в исходных соединениях, несложно заметить, что в ацетилене 2 атома углерода, а в реактиве Гриньяра – 5 атомов, причём в ходе получения **F** из ацетилен добавляется две молекулы **A**, а в ходе получения **F** из реактива Гриньяра – одна. Значит, в соединении **A** 3 атома углерода. Условия реакций, в которых участвует **A** (взаимодействие с ацетиленом в присутствии КОН и с реактивом Гриньяра), говорят о том, что это карбонильное соединение. Тогда **A** – либо пропаналь, либо ацетон. Разветвлённая структура реактива Гриньяра и данные спектроскопии ЯМР позволяют сделать однозначный выбор в пользу

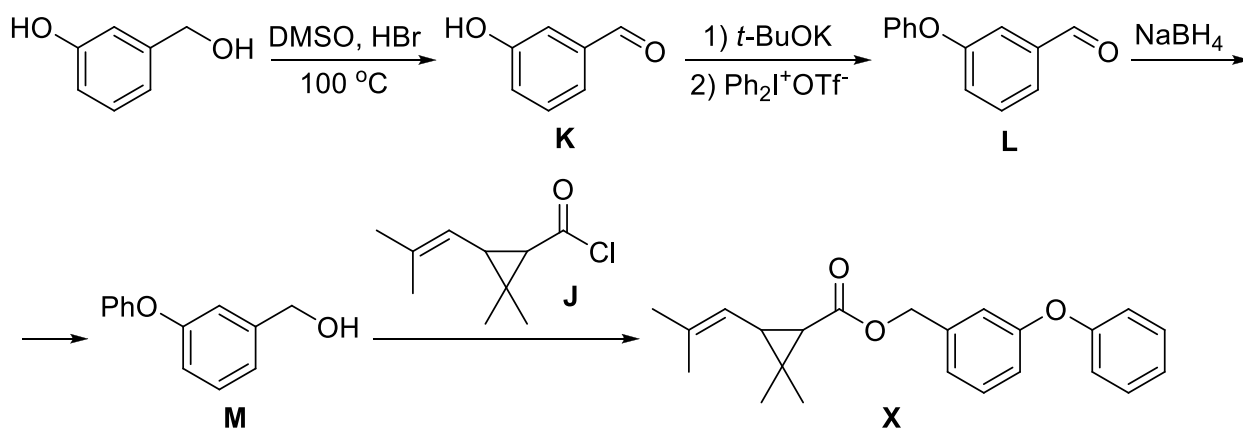
ацетона. Итак, **A** – ацетон, **B** – 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5, продукт реакции Фаворского между ацетиленом и ацетоном. Далее вещество **B** реагирует с водородом на палладиевом катализаторе, что приводит к восстановлению тройной связи $C\equiv C$ в одинарную. Дальнейшая дегидратация при нагревании над оксидом алюминия даёт соединение **F** (2,5-диметилгексадиен-2,4). Теперь вернёмся к взаимодействию реактива Гриньяра с ацетоном. В результате данной реакции образуется 2,5-диметилгексен-4-ол-2 **E**. Взаимодействие полученного спирта с $SOCl_2$ даёт соответствующий алкилгалогенид, который сразу же подвергается дегидрогалогенированию под действием пиридина, давая также соединение **F**.



При действии нитрита натрия и ацетата натрия гидрохлорид этилового эфира глицина превращается в этилдиазоацетат **G**. Далее **G** вступает в реакцию с диеном **F** в присутствии соли меди(II). Логично предположить, что все атомы углерода из реагентов оказываются в составе продукта **H**. Тогда его молярная масса $M(H) = 12 \cdot 12.01 / 0.7343 = 196.3$ г моль, а на атомы H, N, O приходится $196.3 - 12 \cdot 12.01 = 52.1$ г/моль. Отсюда несложно подобрать, что брутто-формула **H** – $C_{12}H_{20}O_2$, что соответствует присоединению карбена $:CHCO_2Et$ по одной из двойных связей диена **F**. Действительно, диазосоединения являются распространёнными предшественниками карбенов. Таким образом, **H** – этиловый эфир хризантемовой кислоты, который на следующей стадии гидролизуется до хризантемовой кислоты **I**. Далее из **I** получают соответствующий хлорангидрид **J** под действием тионилхлорида.

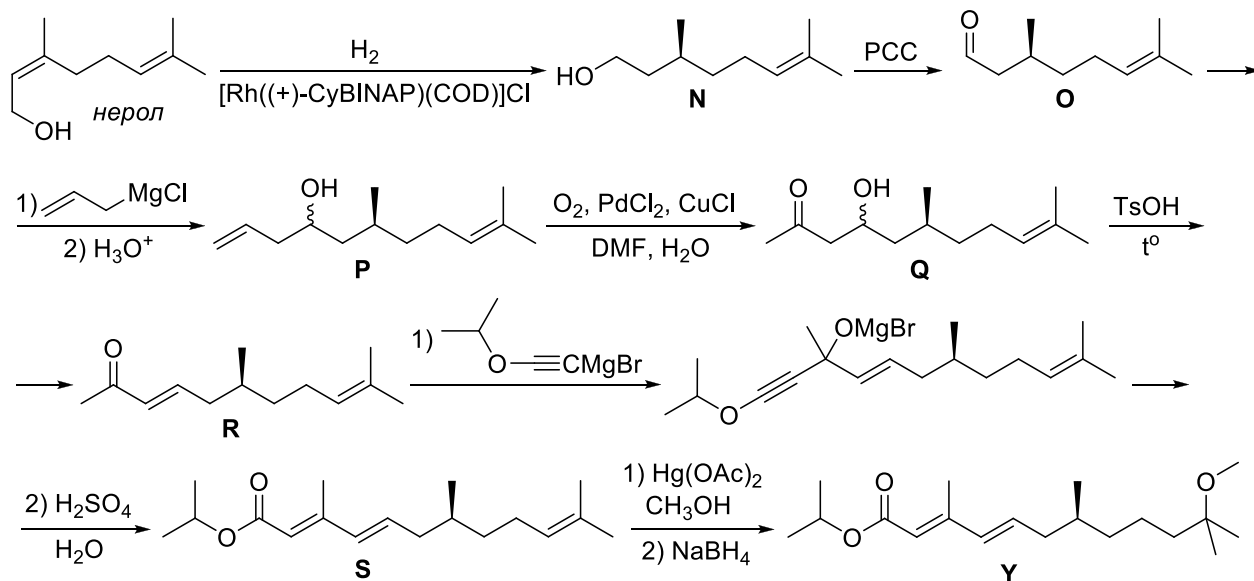


3-(гидроксиметил)фенол под действием HBr даёт соответствующий алкилбромид, который затем окисляется диметилсульфоксидом до 3-гидроксибензальдегида **К** (реакция Корнблюма). Характерная интенсивная полоса при 1668 см^{-1} в ИК-спектре **К** также указывает на то, что происходит окисление спиртовой группы до карбонильной. Затем *tert*-бутилат калия депротонирует фенольную группу **К**; полученный анион взаимодействует с трифлатом дифенилиодония. Логично предположить, что катион дифенилиодония выступает в качестве электрофильного фенилирующего агента. Тогда **L** – 3-феноксибензальдегид. Его восстановление борогидридом натрия даёт спирт **M**, который при взаимодействии с хлорангидридом **J** образует сложный эфир – фенотрин **X**.



2. На первой стадии нерол гидрируется на хиральном родиевом катализаторе. Гидрирование связи C=C между атомами C6 и C7 нерола на хиральном катализаторе бессмысленно, так как при этом не возникает хиральных центров. Значит, происходит асимметрическое восстановление связи C=C между атомами C2 и C3. Конфигурация хирального центра в продукте **N** ((*S*)-цитронеллоле) устанавливается из структуры метопрена **Y**. Далее

гидроксильная группа окисляется до альдегидной под действием хлорохромата пиридиния, давая (*S*)-цитронеллаль **O**. Присоединение аллилмагниихлорида по карбонильной группе приводит к образованию спирта **P**. На следующей стадии терминальная связь C=C окисляется по Вакеру-Цудзи до карбонильной группы. Полученный β-гидроксикетон **Q** при нагревании с TsOH подвергается дегидратации с образованием вещества **R**. На следующей стадии магнийорганическое соединение нуклеофильно присоединяется по карбонильной группе. При дальнейшей обработке кислотой происходит довольно неочевидная перегруппировка Мейера-Шустера, приводящая к ненасыщенному сложному эфиру **S**. Однако структуру продукта можно установить исходя из известной структуры метопрена **Y**, поскольку последняя стадия довольно проста и представляет собой метоксимеркурирование изолированной двойной связи с последующим демеркурированием.



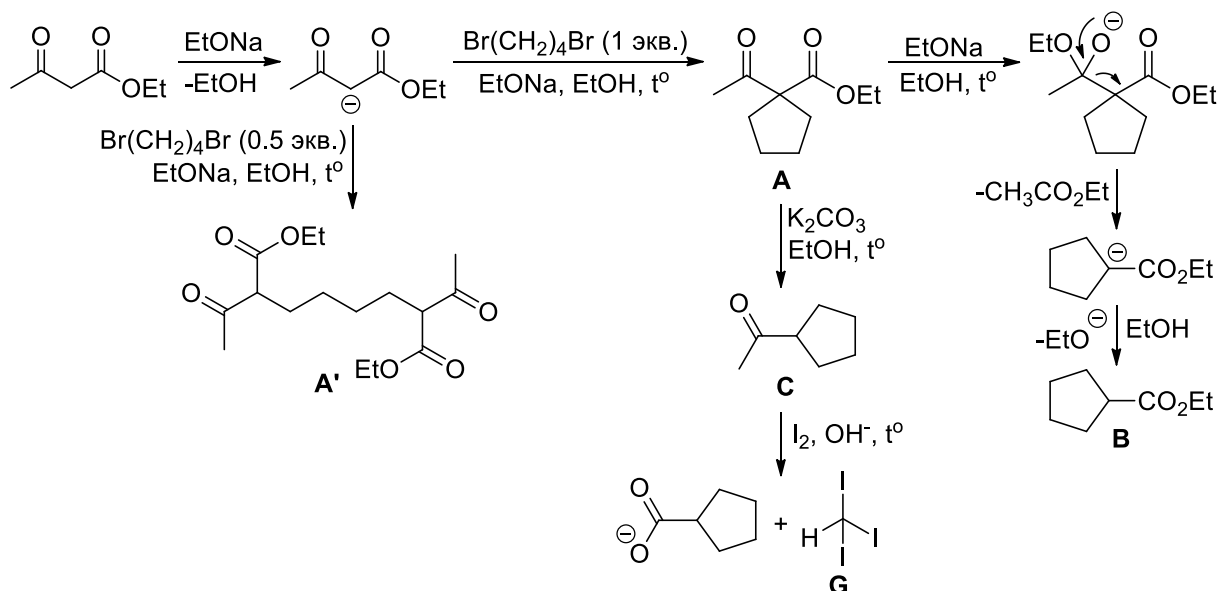
Литература: В. Н. Одинокоев, Г. Ю. Ишмуратов, Р. Я. Харисов, Е. П. Серебряков, Г. А. Толстикова, *Изв. АН, Сер. Хим.*, **1993**, 42, 108–109.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – M и X – по 1 баллу <i>Стереохимия не оценивается</i>	14 баллов
2.	Структурные формулы N – S – по 1 баллу	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

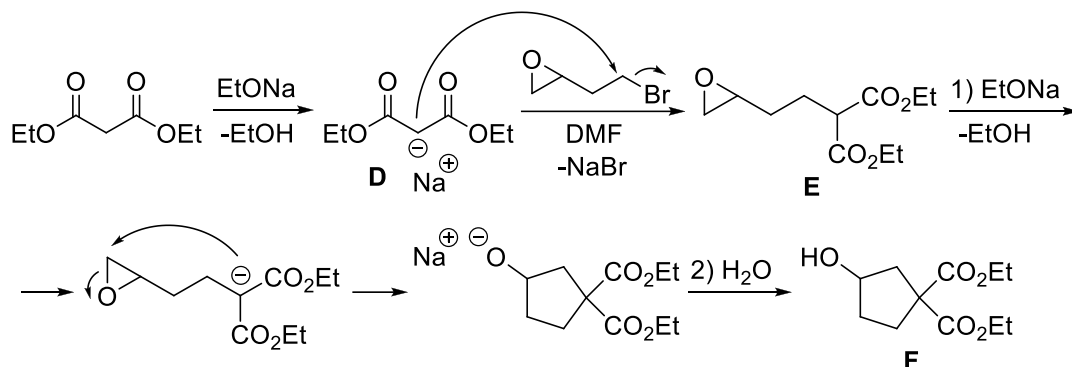
Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Первая стадия первой цепочки является реакцией алкилирования ацетоуксусного эфира 1,4-дибромбутаном по положению 2, которая может протекать по двум возможным путям в зависимости от соотношения реагентов. Если реагенты находятся в соотношении 1 : 1, то продуктом реакции будет содержащий пятичленный цикл β -кетоефир **A**, если же ацетоуксусный эфир находится в двукратном избытке по отношению к галогениду, то продуктом будет ациклическое вещество **A'**. Так как в задаче идёт речь о построении циклопентановых систем, однозначно можно сказать, что подразумевается вариант с мольным соотношением реагентов 1 : 1. Образующийся β -кетоефир **A** при реакции с этилатом натрия расщепляется на этилацетат и этиловый эфир циклопентанкарбоновой кислоты **B**. Из условий реакции образования **C** нельзя однозначно установить строение продукта, поэтому обратимся к информации о выпадении жёлтого осадка **G** при нагревании **C** в щелочном растворе иода. Это условия галоформной реакции, которая является качественной для определения метилкетонов. Тогда **C** – это метилциклопентилкетон, а осадок **G** – иодоформ CHI_3 .

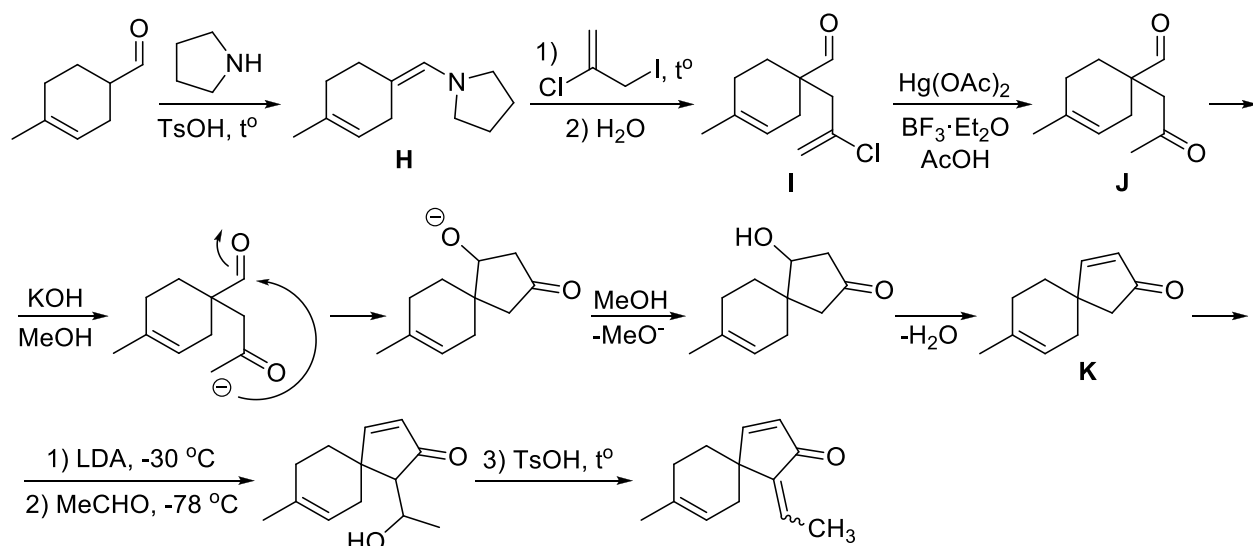


На первой стадии второй цепочки превращений в избытке основания малоновый эфир депротонируется по метиленовой группе с образованием устойчивого аниона **D** (натрмалонового эфира). На следующей стадии проводят реакцию нуклеофильного $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения, при этом сначала происходит замещение атома брома, поскольку анион Br^- является более хорошей уходящей

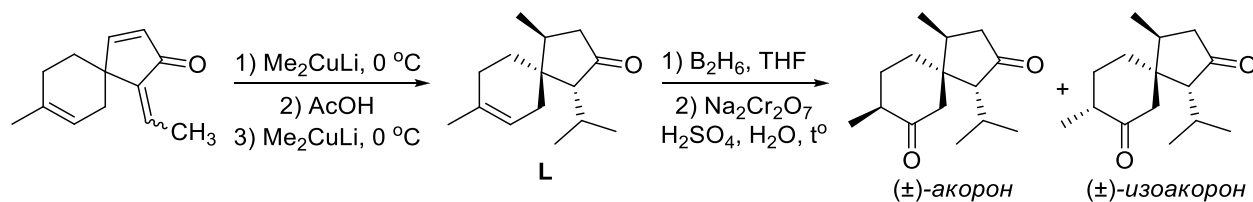
группой по сравнению с атомом кислорода в составе оксиранового цикла. Также такое направление протекания реакции можно установить из массовой доли углерода в **E**, которая однозначно указывает на замещение именно атома брома. Наконец, на последней стадии синтеза происходит депротонирование атома углерода в α -положении к сложноэфирным группам. Образующийся анион внутримолекулярно раскрывает эпоксидный цикл по механизму нуклеофильного S_N2 -замещения с образованием соединения **F**.



2. На первой стадии происходит образование енамина **H**, который после этого алкилируют галогензамещённым пропеном (алкилирование по Сторку), при этом реакция происходит по sp^3 -гибридизованному атому углерода, так как он находится в аллильном положении; атом хлора находится у sp^2 -гибридизованного атома углерода и в принципе не способен замещаться в данных условиях. Образующийся аддукт легко гидролизуетсся с образованием продукта **I**. Дальнейшее превращение с участием ацетата ртути(II) и эфирата трифторида бора достаточно неочевидно, однако структуру продукта **J** можно установить ретросинтетически. Из последней открытой структуры и условий её получения можно достаточно легко понять, что на предшествующей стадии произошла конденсация одной молекулы ацетальдегида с **K**. Из этого можно установить структурную формулу вещества **K**, которое содержит в своём составе циклопентеноновый фрагмент, который мог образоваться в условиях альдольно-кетоновой конденсации. Исходя из этого факта, а также из строения вещества **I**, однозначно устанавливается структурная формула **J**.



На предпоследней стадии цепочки происходит метилирование полученного ненасыщенного кетона. Так как атомы углерода в составе диметилкупратного комплекса являются мягкими нуклеофилами (по Пирсону), при выборе из двух центров для алкилирования – карбонильного или винильного – происходит алкилирование по последнему, так как на нём положительный заряд локализован в меньшей степени, следовательно, винильный атом углерода является мягким электрофилом, а карбонильный – жёстким. Значит, присоединение пройдёт по β -положениям. К такому же выводу о пути реакции можно прийти, не применяя принцип ЖМКО, а используя брутто-формулу вещества **L**, из которой видно, что присоединились два метильных фрагмента. В случае реакции по карбонильной группе два фрагмента $-\text{CH}_3$ присоединиться не могли, значит, реакция проходила по β -положениям. Наконец, на последней стадии производят гидроборирование оставшейся двойной связи. Образующийся боран затем гидролизуется и окисляется дихромат-ионом до фрагмента $>\text{C}=\text{O}$, образуя смесь диастереомеров (\pm)-акорона и (\pm)-изоакорона.

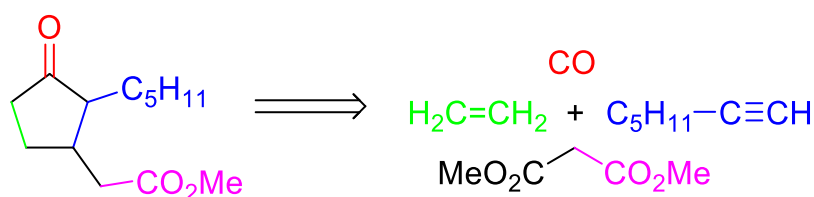


3. На внешнем энергетическом уровне атома кобальта находится 9 электронов, а карбонильный лиганд донирует электронную пару. Значит, при

$x = 1$ и $y = 4$ атом кобальта будет иметь 17 электронов. Для завершения энергетического уровня необходимо «сшить» два фрагмента $-\text{Co}(\text{CO})_4$. Значит, $x = 2$ и $y = 8$ (формула карбонила $-\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

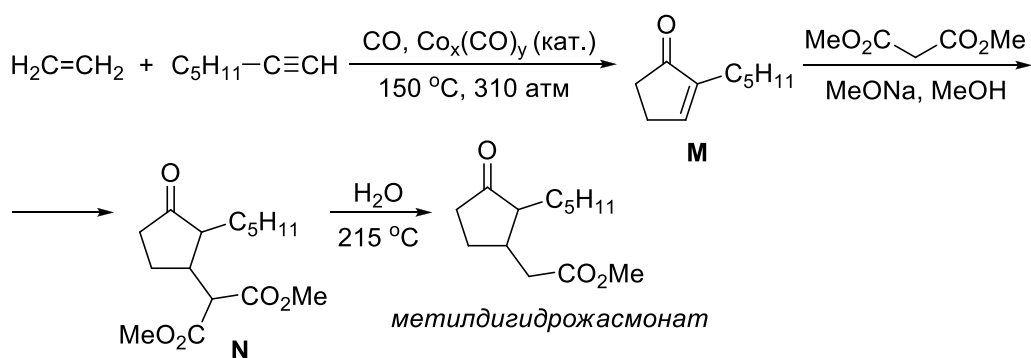
4. Для решения данного пункта не требуется знание нетривиальных механизмов и реакций, катализируемых комплексами переходных металлов. Здесь необходимо применить ретросинтетический подход.

При рассмотрении структуры конечного продукта из неё можно выделить фрагменты, которые образовались из отдельных молекул, которые реагировали друг с другом на первых двух стадиях.



Вторая карбоксиметильная группа из молекулы диметилмалоната, видимо, была удалена на последней стадии при декарбоксилировании **N**. Такое вещество может образоваться в результате присоединения диметилмалонат-аниона по двойной связи (присоединение по Михаэлю) к акцепторнозамещённому алкену, который должен быть веществом **M**. Из этого можно заключить, что реакция Посона-Кханда – это $[2+2+1]$ -циклоприсоединение.

Итого полная схема превращений выглядит следующим образом:



Литература:

- 1) P.A. Cruickshank, M. Fishman, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 4060–4065.
- 2) S. F. Martin, T. Chou, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1027–1031.
- 3) V. Rautenstrauch, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1413–1416.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – G – по 1 баллу	7 баллов
2.	Структурные формулы веществ H – L и (\pm)-акорона – по 1.5 балла <i>Стереохимия соединений не оценивается</i>	9 баллов
3.	Нахождение индексов x и y – по 0.5 балла	1 балл
4.	Структурные формулы веществ M и N – по 1.5 балла	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

1. Уголь – неполярный адсорбент, поэтому хорошо адсорбирует неполярные газы: H_2 , CH_4 , CO_2 и плохо – полярные, CO . А F_2 разрушает пористую структуру, взаимодействуя с углеродом.

2. $V(\text{пор}) = V(\text{уг.}) - V(\text{гр.}) = 1/0.80 - 1/2.23 = 0.80 \text{ см}^3$.

3. Для расчета радиуса поры придется воспользоваться приближенной формулой для площади поверхности цилиндра, так как длина цилиндров неизвестна.

Возьмем 1 г угля, объем пор равен 0.80 см^3 , площадь внутренней поверхности $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Пусть число пор равно N , тогда

$$V = N \cdot \frac{\pi d^2}{4} l$$

$$S = N \cdot \pi d l$$

$$S = \frac{4V}{\pi d^2 l} \cdot \pi l = \frac{4V}{d}, \text{ откуда } d = \frac{4V}{S}.$$

$$d = \frac{4 \cdot 0.80 \text{ см}^3}{1600 \cdot 10^4 \text{ см}^2} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 2.0 \text{ нм}$$

4. а) 298 К: $n_{\text{адс}}(20) / n_{\text{макс}} = 0.4$ $e^{-20k} = 0.6$ $k = 0.0255 \text{ с}^{-1}$

343 К: $n_{\text{адс}}(20) / n_{\text{макс}} = 0.55$ $e^{-20k} = 0.45$ $k = 0.0399 \text{ с}^{-1}$

Из уравнения Аррениуса следует:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 343}{45} \ln \left(\frac{0.0399}{0.0255} \right) = 8450 \text{ Дж/моль} \approx 8.5 \text{ кДж/моль}$$

б) Адсорбция на 99 % при 298 К: $e^{-0.0255t} = 0.01$ $t = 180 \text{ с}$

в) При нагревании равновесие смещается влево, значит адсорбция – экзотермический процесс, поэтому $E_a(\text{обр}) > E_a(\text{прям})$.

Другое объяснение. При нагревании константа равновесия уменьшается, следовательно константа скорости обратной реакции растет быстрее, чем прямой, следовательно $E_a(\text{обр}) > E_a(\text{прям})$.

5. При низких давлениях вода затрудняет доступ в поры и частично блокирует поверхность пор. Адсорбция при низких давлениях – однослойная. При высоких давлениях адсорбция усиливается за счет образования углекислых гидратов, растворения CO_2 в воде и образования нескольких слоев газа на поверхности пор.

Система оценивания:

1.	По 0.5 балла за каждый правильный ответ с объяснением. Без объяснения или с неправильным объяснением – по 0.25 балла.	2.5 балла
2.	2 балла только за правильный ответ с расчетом/формулой и размерностью. 0 баллов в остальных случаях.	2 балла
3.	Выражение для отношения поверхности к объему через диаметр – 2 балла, правильный ответ – 3 балла. В расчетах принимается любое значение объема из п. 2.	5 баллов
4.	а) Расчет констант равновесия – $2 \times 1 = 2$ балла. Выражение для энергии активации через отношение констант скорости – 1 балл. Правильный ответ – 1 балл. б) Формула для расчета – 1 балл, расчет – 1 балл. в) 1.5 балла за любое разумное обоснование: через скорости прямой и обратной реакций или через теплоту адсорбции.	а) 4 балла б) 2 балла в) 1.5 балла Всего – 7.5 баллов
5.	1 балл за любое разумное объяснение при низких давлениях, 2 балла – за любое разумное объяснение при высоких давлениях.	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Второй теоретический тур

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Тот факт, что все соединения могут быть получены прямым синтезом из простых веществ, практически однозначно указывает на то, что вещества **I-III** – бинарные соединения. Из реакции разложения вещества **Q** также следует, что **III** содержит кислород. Кроме того, между соединениями есть что-то общее. Первое очевидное предположение, что данные вещества – оксиды одного и того же элемента, - оказывается несостоятельным, поскольку условия их получения и возможность взаимодействовать между собой указывает на обратное. Оксиды разных элементов в одной и той же степени окисления также маловероятны. Следовательно, необходимо искать иной признак общности.

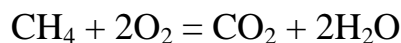
Обратим внимание на основные свойства вещества **II**. Поскольку оксиды практически исключены из рассмотрения, единственным подходящим бинарным веществом, образованным элементами малых периодов, является аммиак. Его фосфорный аналог фосфин куда менее основен. Проверим наше предположение. Аммиак действительно может быть получен при взаимодействии простых веществ в присутствии катализатора, при сгорании он образует два продукта – азот и воду. Внимательный анализ пятого пункта задачи также показывает, что аммиак удовлетворяет решению.

Итак, продолжим рассуждения. Аммиак содержит азот и водород. Один из этих элементов может быть признаком общности с веществами **I** и **III**. Если этот элемент – азот, то соединение **III** должно быть оксидом азота, что не удовлетворяет условию для любого из известных оксидов. Предположим, что общий элемент – водород. Тогда **III** – вода. Она действительно легко образуется из простых веществ и не реагирует с кислородом, хотя известна реакция её образования из пероксида водорода. Кроме того, вода с точки зрения теории Бренстеда-Лоури является амфотерным соединением, так как может быть и донором, и акцептором протона.

Учитывая логику нумерации и принимая во внимание оставшийся текст задачи, несложно заключить, что **I** – метан.

Итак, **I** – CH₄, **II** – NH₃, **III** – H₂O.

2. При взаимодействии метана с избытком кислорода образуется углекислый газ и вода:



Уменьшение содержания кислорода в реакционной смеси приводит к появлению продуктов неполного окисления углерода: угарного газа и сажи. Таким образом, возможные продукты – это H₂O, CO₂, CO и C.

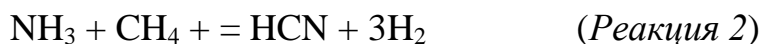
3 и 4. После установления формулы **III** нетрудно предположить, что **Q** – пероксид водорода H₂O₂. Условию задачи также удовлетворяют менее стабильные H₂O₃ и H₂O₄.

Взаимодействием аммиака и метана в присутствии кислорода на родиевом катализаторе получают циановодород:



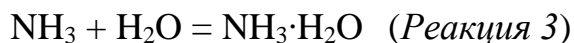
A – HCN.

В отсутствие кислорода побочным продуктом реакции является водород:



W – H₂.

Обратимое взаимодействие воды и аммиака сопровождается образованием гидрата аммиака:

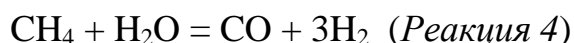


Менее корректным, но допустимым вариантом является запись гидроксида аммония в качестве продукта:



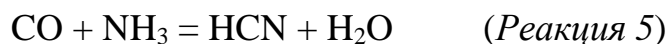
T – NH₃·H₂O.

Взаимодействием воды с метаном получают водород и угарный газ. Незнакомым с этой реакцией может помочь указание стехиометрии продуктов:



N – CO.

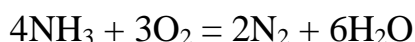
CO, как следует из текста задачи, в присутствии катализатора способен реагировать с аммиаком с образованием циановодорода и воды:



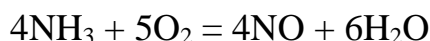
Кислотно-основное взаимодействие циановодорода и аммиака приводит к образованию цианида аммония **G** (NH_4CN):



5. При взаимодействии аммиака с кислородом в отсутствие катализатора образуется азот и вода:



В присутствии катализатора (например, платины) продуктом окисления является NO:



Система оценивания:

1	Формулы соединений I-III – по 3 балла	9 баллов
2	Формулы четырёх возможных продуктов – по 0.5 баллу	2 балла
3	Формулы соединений Q, A, T, N, W и G – по 1 баллу	6 балла
4	Уравнения Реакций 1-6 – по 1 баллу	6 баллов
5	Уравнения реакций сгорания аммиака по 1 баллу	2 балла
ИТОГО 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Серяков С.А.)

1. Пусть вначале был водный раствор массой 100 г, содержащий 2.11 г вещества **I**. Сутки соответствуют протеканию $k = 24 \cdot 60 \text{ мин} / 425 \text{ мин} = 3.39$ периодов полураспада, следовательно исходного вещества останется $m(\mathbf{I}) = 2.11 / (2^{3.39}) \approx 0.20$ г, значит израсходовалось $\Delta m = 2.11 - 0.20 = 1.91$ г вещества **I**. По условию масса продукта составляет $1/4.225$ от массы израсходованного **I**, следовательно образовалось $m(\mathbf{IV}) = 1.91 / 4.225 = 0.452$ г продукта разложения. Массы веществ, для которых рассчитываем содержание более чем в 200 раз меньше массы раствора, поэтому изменением массы раствора из-за выделения газа или осадка можно пренебречь. Массовые доли веществ:

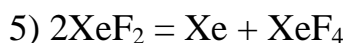
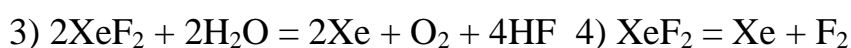
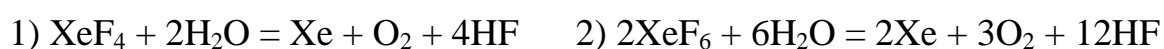
$$w(\mathbf{I}) = \frac{0.20}{100} = 0.002 \text{ или } \underline{\underline{0.2\%}} \quad w(\mathbf{IV}) = \frac{0.452}{100} = 0.0045 \text{ или } \underline{\underline{0.45\%}}.$$

2. По условию разложение **I** в воде приводит к появлению единственного продукта, растворяющегося в воде. Вещества **I-III** имеют одинаковый качественный состав, поскольку образуются при взаимодействии простых веществ, поэтому предположим, что их разложение водой приводит к одним и тем же продуктам. В условии сказано, что разложение водой **II** и **III** не приводит к появлению новых веществ в растворе HF, содержащем воду. Даже если допустить что происходит их превращение в **I**, должны образовываться ещё какие-то продукты, иначе непонятна роль воды. Перспективным выглядит предположение что одним из продуктов «гидролиза» является HF. Если вещества получены из простых веществ, значит они скорее всего бинарные и одним из элементов в их составе будет фтор, обратимся в рамках этого предположения к информации о составе **I**:

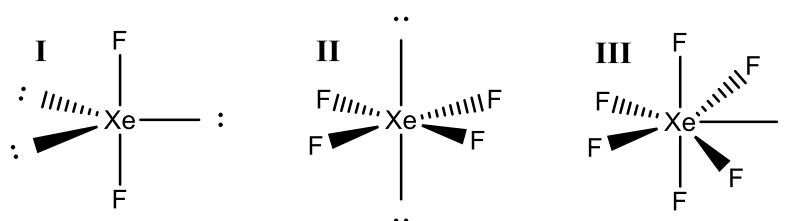
$\text{ЭF}_n \rightarrow n\text{HF}$, значит соотношение масс при гидролизе 1 моль вещества **I**: $M(\text{Э}) + 19 \cdot n = 4.225 \cdot 20 \cdot n$.

$M(\text{Э}) = 65.5 \cdot n$, при $n = 2$ подходит Xe. Соединения цинка(+1), платины(+3) и дубния (+4) не подходят по степени окисления и нелетучести продуктов восстановления.

I = XeF_2 . **II** = XeF_4 и **III** = XeF_6 – продукты более глубокого фторирования ксенона, разложение последних водой, растворенной во фтороводороде, приводит к выделению устойчивых ксенона, кислорода и фтороводорода. Термолиз XeF_2 приводит к его диссоциации либо диспропорционированию.



3. Структурные формулы веществ:



I – линейная, **II** – плоский квадрат, **III** – искажённый октаэдр.

4. Известным учёным, впервые предсказавшим возможность существования соединений ксенона со фтором, исходя из значений потенциала ионизации ксенона и сродства к электрону атома фтора был **Лайнус Полинг**. Его более удачливым последователем был **Нил Бартлетт**. Как оказалось, простые вещества не нужно было нагревать – достаточно было облучения светом, чтобы инициировать диссоциацию молекул фтора. В настоящее время синтез проводят в слабом электрическом разряде, рециркулируя непрореагировавшие вещества через реактор. Авторитет Полинга был настолько высок, что к синтезу предсказанных им соединений ксенона другие ученые не возвращались 30 лет.

5. Обозначим степень окисления меди a , запишем условие электронейтральности формульной единицы для вещества **X**: $+3(Y^{3+}) + 2 \cdot (+2)(Ba^{2+}) + 3 \cdot a(Cu^{a+}) + 6 \cdot (-2)(O^{2-}) = 0$, откуда $a = +5/3 \approx \underline{+1.67}$.

Изучим внимательно катионный состав: на позиции А в структуре перовскита будут атомы Y и Ba, которых суммарно 3 шт на 1 формульную единицу, точно также получается что на позиции В три атома меди, т.е. формульная единица бездефицитного перовскита с таким же катионным составом отвечала бы формуле $A_3B_3O_9 = \langle YBa_2Cu_3O_9 \rangle$, таким образом дефицит анионов составляет $9 - 6 = \underline{3}$ атома кислорода на формульную единицу.

6. По описанию процесса с участием XeF_2 , он отщепляет фтор, который занимает часть вакантных позиций в анионной подрешётке, следовательно, $Y = YBa_2Cu_3O_6F_d$. Определим d , записав уравнение электронейтральности Y: $+3(Y^{3+}) + 2 \cdot (+2)(Ba^{2+}) + 3 \cdot (+2.2)(Cu^{2.2+}) + 6 \cdot (-2)(O^{2-}) + d \cdot (-1)(F^-) = 0$, $d = 1.6$. Теперь запишем уравнение взаимодействия X с XeF_2 :

$YBa_2Cu_3O_6 + 0.8XeF_2 = YBa_2Cu_3O_6F_{1.6} + 0.8Xe$, число вакансий анионов в Y составит $3 - 1.6 = \underline{1.4}$.

7. а) $2YBa_2Cu_3O_6 + 12H_2SO_4 + 12KI =$
 $= Y_2(SO_4)_3 + 4BaSO_4 + 5K_2SO_4 + 6CuI + 2KI_3 + 12H_2O$

б) $2YBa_2Cu_3O_6F_{1.6} + 13.6H_2SO_4 + 16.8KI =$
 $= 3.2HF + Y_2(SO_4)_3 + 4BaSO_4 + 6.6K_2SO_4 + 6CuI + 3.6 KI_3 + 12H_2O$

Группа исследователей, разработавшая метод синтеза фторопроизводных сверхпроводящих купратов, поверила в возможность улучшения характеристик образцов с использованием фторида ксенона в тот момент, когда исчерпала другие возможности введения фтора*. На пути использования этого агрессивного реагента было много трудностей, но упорство исследователей оказалось сильнее.

*Успехи Химии. **71** (5), 2002. стр. 442-460.

Система оценивания:

1	По 1 баллу за верную концентрацию каждого из веществ	2 балла
2	Вещество I – 2 балла Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу	7 баллов
3	Структуры I,II,III по 2 балла	6 баллов
4	фамилии учёных (Полинг, Бартлетт) по 0.5 балла	1 балл
5	Степень окисления меди в X - 1 балл Дефицит кислорода в X - 1 балл	2 балла
6	Уравнение синтеза Y – 1 балл дефицит анионов в Y – 1 балл	2 балла
7	Уравнения реакций а и б по 2 балла Цвет осадка – 1 балл	5 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 3 (автор: Долженко В.Д.)

1. В условии указано, что во всех случаях при разложении образуется вещество **H**, утверждение, что все вещества могут быть получены из водных растворов, позволяет предположить, что это вещество – вода. Также указано, что при разложении 3-х веществ образуется одно и тоже нерастворимое вещество **G**. Хотя не указано, что потеря массы во всех случаях связана с потерей воды, разумно предположить, что часть соединений разлагается с потерей только молекул воды. В этом случае можно оценить молярную массу в расчёте на одну молекулу воды, причём это не должно быть верным для всех соединений:

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{100}{\omega/M(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{1800}{\omega}$$

	A	B	C	D	E	F
Потеря массы, %	3.65	6.52	8.95	14.67	28.21	50.87
M_I , г/моль	493.15	276.07	201.12	122.70	63.81	35.38

Кроме этого, результаты анализа металла позволяют определить молярную массу вещества в расчёте на один атом металла **M**:

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{m}{c \cdot V} = \frac{0.100 \cdot 1000}{c(\text{ммоль}) \cdot 25 \cdot 10^{-3}} = \frac{4000}{c}$$

	A	B	C	D	E	F
C(M) , ммоль/л	28.4	36.2	29.8	27.9	23.5	13.5
M_2 , г/моль	140.85	110.50	134.23	143.37	170.21	296.30

Сопоставление данных из полученных таблиц позволит нам определить соотношение атомов **M** и молекул воды в ряде соединений. Для этого найдём отношение полученных молярных масс M_1/M_2 :

	A	B	C	D	E	F
M_1/M_2	3.50	2.50	1.50	0.86	0.37	0.12

Видно, что для соединений **A**, **B** и **C** отношение масс полуцелое, это говорит о том, что в данных соединениях число атомов металла **M** и молекул воды относятся как 7:2, 5:2 и 3:2, соответственно. Т.е. молярные массы этих соединений должны быть удвоены и составляют $M(\text{A}) = 986.3$, $M(\text{B}) = 552.1$, $M(\text{C}) = 402.2$.

Для оставшихся соединений найдём отношение M_2/M_1 . В этом целых и полуцелых чисел не наблюдается, тем не менее, при умножении полученного результата на 3 вывод становится очевидным:

	D	E	F
M_1/M_2	1.17	2.67	8.37
$3 \cdot M_1/M_2$	3.51	8.00	25.12

Видно, что для соединений **D** и **E** соединениях число молекул воды и атомов металла **M** относятся как 3:3.5, 3:8, соответственно. Т.е. молярные массы этих соединений должны быть $M(\text{D}) = 430.1$, $M(\text{E}) = 510.6$.

Для соединения **F** не удаётся подобрать разумного соотношения **M** к H_2O по потере массы, вероятно, кроме воды при разложении этого вещества образуется что-то ещё.

Таким образом для соединений **A** – **E** мы определили соотношение **M** : H_2O и предполагаемые молярные массы:

	A	B	C	D	E
M , г/моль	986.3	552.1	402.2	430.1 или 860.2	510.6
M : H_2O	7 : 2	5 : 2	3 : 2	3 : 3.5 или 6 : 7	3 : 8

Благодаря результатам анализа веществ мы можем определить количество вещества **M** в 100г исходного вещества, а по потере массы легко определяется масса твёрдого остатка после разложения 100 г вещества. При этом количество металла **M** не изменяется, а значит можно вычислить молярную массу твёрдого остатка (M_3 , г/моль) в расчёте на 1 атом **M**:

	A	B	C	D	E	F
100 – потеря массы	96.35	93.48	91.05	85.33	71.79	49.13
$\nu(\mathbf{M})$ в 100г	0.7100	0.9050	0.7450	0.6975	0.5875	0.3375
M_3 , г/моль	135.7	103.3	122.2	122.3	122.2	145.6

Видно, что в случае соединений **B**, **C** и **D** рассчитанные массы близки, т.е. при разложении этих соединений образуется вещество **G**. Отметим, что на формульную единицу этого вещества скорее всего приходится 3 катиона металла, что следует из соотношения катионов металла и молекул воды, а его молярная масса $M(\mathbf{G}) \approx 366.6$ г/моль. Наличие 3-х катионов металла вероятнее всего связано с присутствием 3-х зарядного аниона. Окраска соединений пурпурная, розовая, фиолетовая свидетельствует о том, что **M** – переходный металл, для которых распространена степень окисления +2 и тогда на формульную единицу должно приходиться два 3-х зарядных катиона.

Молярные массы 3d металлов меняются от 48 г/моль для титана до 63.5 г/моль для меди, таким образом масса 3-х зарядного аниона должна быть от 88 г/моль до 111 г/моль.

В данном интервале находится фосфат-ион ($M \approx 95$ г/моль), которому по массе соответствуют $(366 - 95 \cdot 2)/3 \approx 59$ г/моль) кобальт и никель. Судя по окраске соединений **M** – кобальт, $\mathbf{G} = \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Для определения состава соединений **A** – **E** можно их представить в виде $n\text{CoO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, причём n и x ранее были рассчитаны. А y можно вычислить по формуле:

$$y = (M - 74.9x - 18.0n)/141.9$$

Соединения **A**, **B**, **C** имеют в своём составе 2 типа анионов, что может достигаться как за счёт протонирования фосфат-аниона, так и за счёт вхождения гидроксид-иона:

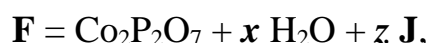
	<i>n</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	$n\text{CoO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Состав
A	7	3	2	$7\text{CoO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$
B	5	1	2	$5\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$
C	3	1	2	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$
D	3	1	3.5	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
E	3	1	8	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

В состав соединения **F** входят Co, H, P и O. При его разложении вероятнее всего образуется соединение или смесь, состав которого (которой) может быть представлен в виде $n\text{CoO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$, а его молярная масса равна $145.6 \cdot n$. Тогда *y* можно выразить в виде:

$$y = \frac{145.6 - 74.9}{141.9} n \approx 0.5n$$

Таким образом, при разложении **F** образуется $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и это сопровождается значительной потерей массы, связанной не только с водой.

Запишем уравнение разложения в виде:



где **J** – газообразное в условиях реакции разложения вещество. Это вещество может содержать P, H и O. Наиболее подходящим вариантом является фосфин, тогда $x = 13$, а $z = 2$.

К этому же выводу можно прийти, на основании расчёта перебирая значения *x* и *z*. Согласно уравнению реакции $M(\mathbf{F}) \approx 592.6 \text{ г/моль}$ (т.к. согласно уравнению реакции в формульную единицу должны входить 2 атома кобальта). Тогда на *x* молекул воды и *z* молекул **J** приходится примерно 301.5 г/моль .

Максимальное число молекул воды, которое укладывается в эту массу $x = 16$, тогда на **J** остаётся только $301.5 - 16 \cdot 18 = 13.5 \text{ г/моль}$. Рассмотрим другие возможные значения *x* и соответствующие им наборы *z* и $M(\mathbf{J})$:

		$M(\mathbf{J})$	
<i>n</i> \ <i>z</i>	<i>z</i>	1	2
15		31.5	15.7
14		49.5	24.7
13		67.5	33.7

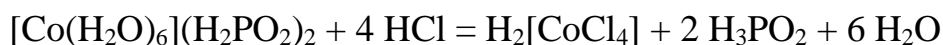
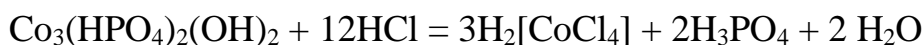
$x = 13$ и $z = 2$ соответствует $M(\mathbf{J}) \approx 33.7$, что близко к молярной массе фосфина.

Тогда состав **J** может быть представлен в виде $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{20}\text{H}_{32}$ или $\text{CoP}_2\text{O}_{10}\text{H}_{16}$
 степень окисления фосфора в соединении **F** равна $(+5 - 3)/2 = +1$, а значит состав
 аниона H_2PO_2^- , т.е. **F** = $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Уравнения реакций разложения:

- A)** $\text{Co}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 = 2 \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
B) $\text{Co}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 = 2\text{CoO} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
C) $\text{Co}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2 = \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
D) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 3.5 \text{H}_2\text{O}$
E) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
F) $2 [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 13 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{PH}_3$

3. При взаимодействии с соляной кислотой образуются кислоты фосфора и хлоридный комплекс кобальта:



Система оценивания:

1.	Вещества A – E, G и H по 2 балла из них определение числа атомов металла на формульную единицу (A - E, G) – 0.5 балла, вычисление молярной массы – 0.5 балла Вещество F – 3 балла, из них брутто состав F – 2 балла	17 баллов
2.	Уравнения реакций разложения A – E по 1 баллу уравнение реакции разложения F – 2 балла	7 баллов
3.	Любое уравнение реакции (если верных реакций несколько оценивается только одна)	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С.)

1. Рассчитаем значение эбулиоскопической константы сероуглерода:

$$K_э = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^\circ)^2 \cdot M(\text{CS}_2)}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}^\circ} = \frac{8,314 \cdot (46,20 + 273,15)^2 \cdot 76}{1000 \cdot 27,51} = 2,342 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

Сначала определим молярные массы **Y** и **B**. Для этого нужно воспользоваться растворами $\text{CS}_2 + 22 \text{ г B}$ и $\text{CS}_2 + 22 \text{ г B} + 6,4 \text{ г Y}$. Рассчитаем молярную концентрацию **B** в первом растворе:

$$C_m(\mathbf{B}) = \frac{\Delta T_{\text{исп}}}{K_3} = \frac{1,03}{2,342} = 0,4398 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}}$$

Отсюда получаем $n(\mathbf{B}) = 0,4398 \cdot 0,228 = 0,10$ моль и $M(\mathbf{B}) = 22/0,1 = 220$ г/моль.

Теперь рассчитаем моляльную концентрацию \mathbf{Y} во втором растворе:

$$\begin{aligned} C_m(\mathbf{B}) + C_m(\mathbf{Y}) &= \frac{\Delta T_{\text{исп}}}{K_3} = \frac{3,08}{2,342} = 0,5482 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}} \Rightarrow C_m(\mathbf{Y}) \\ &= 0,1084 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}} \end{aligned}$$

Получаем $n(\mathbf{Y}) = 0,1084 \cdot 0,228 = 0,025$ моль

$M(\mathbf{Y}) = 6,4/0,025 = 256$ г/моль.

Учитывая, что вещество \mathbf{Y} желтого цвета, логичным вариантом является $\mathbf{Y} = \mathbf{S}_8$.

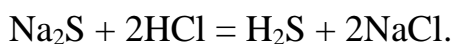
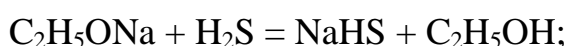
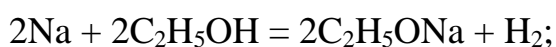
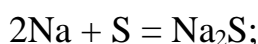
Предположим, что \mathbf{X} также является простым веществом, тогда \mathbf{B} является бинарным соединением. Представив формулу \mathbf{B} как X_nS_m получим выражение для $M(\mathbf{X}) = (220 - 32m)/n$. Осуществим перебор и занесем его в таблицу:

n	1	2	3	4
m	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4
Элемент в \mathbf{X}	-	-	-	-; -; P; Na

Единственным разумным вариантом (и подходящим под цвет \mathbf{X}) является \mathbf{P}_4 (белый фосфор), поэтому однозначно $\mathbf{X} = \mathbf{P}_4$. Тогда $\mathbf{B} = \mathbf{P}_4\mathbf{S}_3$. Поскольку $\mathbf{P}_4\mathbf{S}_3$ реагирует с серой (\mathbf{S}) как 1:2 (по молям), то $\mathbf{M} = \mathbf{P}_4\mathbf{S}_5$, эта реакция катализируется освещением и добавлением небольшого количества иода.

2. Поскольку \mathbf{A} не содержит натрия, а \mathbf{L} является натриевой солью, то \mathbf{J} содержит натрий. Становится ясно, что $\mathbf{J} = \mathbf{Na}_2\mathbf{S}$, так как его получают при взаимодействии серы с $\mathbf{Z} = \mathbf{Na}$. Для получения \mathbf{I} натрий сначала растворяют в этиловом спирте, а затем насыщают сероводородом. В таком растворе теоретически может образоваться $\mathbf{Na}_2\mathbf{S}$, но в избытке сероводорода он все равно перейдет в $\mathbf{I} = \mathbf{NaHS}$.

Запишем уравнения реакций:



3. Так как **C** содержит 11 атомов, то **C** = **P₄S₇**. Судя по всему **A** = **P₄S₁₀** и содержит фосфор в высшей степени окисления, так как получается при взаимодействии с серой в жестких условиях. Тогда соли **L**, **K**, **H**, **G** – различные тиофосфаты и на роль этих солей подходят **Na₃PS₄**, **Na₃POS₃**, **Na₃PO₂S₂**, **Na₃PO₃S**. Так как реакция **A** с **D** является окислительно-восстановительной, то **D** – **PCl₃**. В ходе этой реакции **P₄S₁₀** отдает одну серу хлориду фосфора (III) в результате чего образуется **F** = **PSCl₃** и **E** = **P₄S₉**. Далее, **PSCl₃** подвергают гидролизу с образованием **G** = **Na₃PO₃S·12H₂O**, которое затем превращают в **H** = **Na₃PO₂S₂·11H₂O**. Приступим к расчету состава **K** и **L**. Из 2,97 г **P₄S₁₀** можно получить $n(\text{P}) = 4 \cdot 2,97 / 444 = 0,0268$ моль фосфатов, значит $n(\text{L}) + n(\text{K}) = 0,0268$ моль, при этом $m(\text{L}) = 5,5$ г, $m(\text{K}) = 5,0$ г. Заметим, что средняя молярная масса этой смеси равна $10,5 / 0,0268 = 392$ г/моль, из которых вода составляет $0,4362 \cdot 392 = 171$ г/моль, что соответствует 9,5 молекулам воды. Значит состав смеси можно представить, как **Na₃PO_{0,5}S_{3,5}·9,5H₂O** или **Na₃POS₃·nH₂O·Na₃PS₄·mH₂O** (смесь эквимольна), где $n + m = 19$. Отсюда $M(\text{L}) = 5,5 / 0,0134 = 410$ г/моль и $M(\text{K}) = 5,0 / 0,0134 = 373$ г/моль (ввиду погрешности исходных данных истинное значение может немного отличаться). Молярная масса фрагмента **Na₃POS₃** равна 212 г/моль. Заметим, что $(410 - 212) / 18 = 11$. Значит **K** = **Na₃POS₃·11H₂O**, **L** = **Na₃PS₄·8H₂O**.

Система оценивания:

1.	Расчет K₅ – 1 балл. Расчет молярных масс B и Y по 2 балла. Формулы веществ X , Y , B , M – по 1 баллу.	9 баллов
2.	Формулы веществ Z , I , J по 1 баллу, 4 уравнения реакций по 1 баллу	7 баллов
3.	Формулы веществ A , C - G , K , L , H – по 1 баллу	9 баллов
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Матвеев М.В.)

1. **Y** дымит на воздухе, из чего можно предположить, что он является легкогидролизующимся хлоридом какого-то элемента, обозначим его молярную массу за **x**. При гидролизе и последующем прокаливании хлорид переходит в оксид, предположительно без изменения степени окисления. Составим пропорцию:

$$2.37 = \frac{35.5n+x}{8n+x} \Rightarrow x=12.07n, \text{ что при } n=4 \text{ дает молярную массу } \approx 48 - \mathbf{Ti}.$$

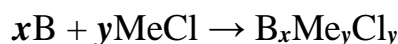
Y – TiCl₄, A – TiO₂.

Далее найдем состав **RHal**, запишем в таблицу молекулярные массы соединений на 1 атом различных галогенов за вычетом их массы:

	F	Cl	Br	I
Масса	8.0	15.0	33.8	53.7

15 соответствует радикалу -CH₃, следовательно **RHal – это CH₃Cl**.

Теперь запишем общее уравнение реакции простого вещества **B** с **MeCl**:



Продукты диспропорционирования, вероятно, отличаются числом атомов хлора и метильных групп, при этом формальная валентность **B** не обязательно меняется в ходе процесса. Найдем соотношение атомов Na и C в **F**:

$$\frac{13.4}{23} : \frac{7.0}{12} = 0.5826 : 0.5833 = 1 : 1$$

F можно представить в виде формулы **NaMeB_aCl_b**, на **B_aCl_b** приходится 133.64.

Рассмотрим возможную молярную массу **B** в зависимости от количества атомов хлора:

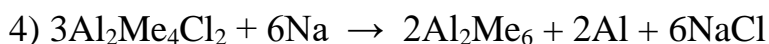
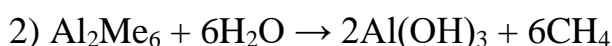
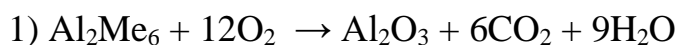
n	1	2	3	4
M, г/моль	98.14	62.64	27.14	-8.36
варианты	?	-	Al	-

Наиболее подходящий вариант – **Al (B)**, значит **F – Na[AlMeCl₃]**. Количество атомов хлора больше, чем метильных групп, соответственно в **E** ситуация обратная; кроме того, суммарно число метильных групп в **D** и **E** должно совпадать с числом атомов хлора. **D – AlMeCl₂, E – AlMe₂Cl, C – Al₂Me₃Cl₃**, что намекает на димерное строение **D** и **E** (засчитываются как мономерные, так и

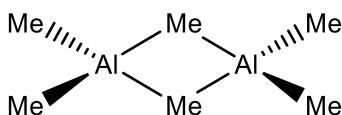
димерные формулы). Восстановление AlMe_2Cl натрием дает целевой продукт **X** – AlMe_3 или Al_2Me_6 (другие продукты маловероятны).

Вещество **X** также может быть получено взаимодействием алюминия с **Z**, вероятно путем передачи метильных групп. Низкое содержание углерода говорит о присутствии тяжелых элементов, на одну метильную группу приходится 100.4 г/моль (без метильной группы). Удваивая полученное значение, получаем 200.8, что близко к молярной массе ртути – 200.6, значит **Z** - HgMe_2 , который в следствии низкой полярности (линейное строение) легко проходит через гемато - энцефалитический барьер.

A	B	C	D	E
TiO_2	Al	$\text{Al}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$	$\text{Al}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$	$\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$
F	X	Y	Z	
$\text{Na}[\text{AlMeCl}_3]$	Al_2Me_6	TiCl_4	HgMe_2	



3. Al_2Me_6 , $\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ и Al_2Cl_6 имеют в газовой фазе димерное строение, с двумя мостиковыми лигандами, КЧ алюминия равно 4.



При низкой температуре вращение и обмен метильных групп затруднен, поэтому в спектре ЯМР можно увидеть два сигнала – от мостиковых и концевых групп. При повышении температуры происходит быстрый обмен между этими группами, в результате чего два сигнала схлопываются в один.

В качестве объяснения числа сигналов при высоких температурах принимается и разложение димера до мономера, в котором метильные группы эквивалентны.

4. Аддукт метиламина с триметилалюминием имеет состав $\text{AlMe}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Me}$. Газ, выделяющийся при нагревании, может быть метаном (метильные группы от Al и атомы водорода азота), при этом полученные соединения имеют очень высокую плотность по водороду (100-260), что

согласуется с их кластерных строением. Пересчитаем данные из условия в количества моль веществ:

$$\frac{m}{M(\text{аддукт})} = \frac{1}{103} = 0.00971 \text{ моль} - \text{изначально аддукта}$$

$$\frac{p * V}{R * T} = \frac{101325 * 270 * 10^{-6}}{8.314 * 343} = 0.00959 - \text{нагревание до } 70^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{p * V}{R * T} = \frac{101325 * 390 * 10^{-6}}{8.314 * 488} = 0.00974 - \text{нагревание до } 215^{\circ}$$

Как видно из приведенных расчетов, на 1 молекулу аддукта с небольшой погрешностью при каждом последовательном повышении температуры выделяется 1 молекула газа, предположительно метана. Тогда вещества **S** и **T** можно описать как $(\text{AlMe}_2\text{NHMe})_x$ и $(\text{AlMeNMe})_y$. Молекулярные массы фрагментов равны 87 и 71 соответственно. Определим число фрагментов:

$$100 * 2 < 87x < 150 * 2 \Rightarrow 2.23 < x < 3.45 \Rightarrow x=3$$

$$220 * 2 < 71y < 260 * 2 \Rightarrow 6.20 < y < 7.32 \Rightarrow y=7$$

S - $(\text{AlMe}_2\text{NHMe})_3$, **T** - $(\text{AlMeNMe})_7$.

Система оценивания:

1	Формула X – 2 балла Формулы Y, Z, A - F – по 1.5 балла	14 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 4 – по 1 баллу	4 балла
3	Строение X – 1 балл Объяснение числа сигналов при разных температурах – по 1 баллу	3 балла
4	Формулы веществ S и T – по 2 балла	4 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6 (автор: Матвеев М.В.)

1. **X** кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в элементарной ячейке которой присутствует 1 или 2 атома металла. Посчитаем, какая молекулярная масса приходится на ячейку:

$$M = \rho \cdot V \cdot N_A = 15.51 \cdot 392.5 \cdot 392.5 \cdot 323.8 \cdot 10^{-30} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 466.3 \text{ Г/моль}$$

Очевидно, что для одного атома это слишком много, значит на одну элементарную ячейку приходится 2 атома **X**, молекулярная масса которого примерно равна 233. К этому значению близки молекулярные массы тория и

протактиния, хотя и другие соседние элементы имеют соответствующий изотоп. Важно помнить, что значение 233 относится к изотопу, получаемому в ходе ядерного синтеза, а не к средней молекулярной массе элемента. Элементы **X**, **Y** и **Z** являются соседями в таблице Менделеева, кроме того, в условии присутствует информация о протекающих ядерных превращениях при облучении **Y** нейтронами, через 3 стадии приводящих к **Z**. На первой стадии идет облучение нейтронами, далее превращение в промежуточный продукт **X** и затем в конечный – **Z**. Также из условия можно заключить, что **Y** и **Z** являются элементами, производимыми в промышленных масштабах, что приводит к мысли о присутствии урана среди них. К этому располагает и близость молекулярной массы урана к 233. Молекулярная масса **Y** до облучения нейтронами составляет 232, что совпадает с молекулярной массой наиболее распространенного изотопа тория. Из приведенных фактов можно сделать вывод, что **Y** – **Th**, **Z** – **U**, а **X** – **Pa**, который располагается между ними в таблице Менделеева и присутствует в природе в значительно меньших количествах. Присутствие протактиния в отходах уранового производства связано с естественными радиоактивными рядами урана.

Максимальная степень окисления протактиния совпадает с числом электронов, то есть равна 5. Добавление раствора аммиака приводит к повышению pH и выпадению в осадок гидратированного оксида **X**, то есть **A** - $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в некоторых источниках приводится формула $\text{Pa}(\text{OH})_5$). Нагревание **A** приводит к дегидратации, поэтому **B** – Pa_2O_5 , потеря массы меньше 20%. После соединения **B** можно сразу перейти к **D**, метод получения которого из **B** является хлорированием в достаточно жестких условиях, из чего можно предположить, что **D** – PaCl_5 . Хлорид протактиния хорошо согласуется с конечным продуктом реакции оксида с тионилхлоридом. Промежуточный продукт **C** является причиной хорошей растворимости соединений протактиния в тионилхлориде, а поскольку при нагревании получается PaCl_5 , то можно предположить, что **C** является аддуктом SOCl_2 и PaCl_5 , постепенно переходящего в чистый хлорид

при нагревании. Соотношение можно примерно определить из теоретического содержания серы – $2 \cdot 2 = 4\%$.

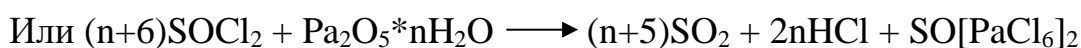
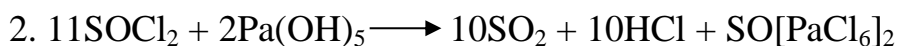
$$\frac{32}{0.04} = 800 \approx \mathbf{SOCl_2} * \mathbf{2PaCl_5} - \mathbf{C}$$

Если учесть ионное строение **C**, то формулу можно записать как **SO[PaCl₆]₂**.

Раствор **PaCl₅** в **SOCl₂** был использован для получения комплексов **E₁** и **E₂** с необычным катионом, содержащим углерод. Нетрудно предположить, что при соотношении 1 к 1 образуется **Kat[PaCl₆]**, из чего можно оценить число атомов углерода в катионе, а также его молекулярную массу.

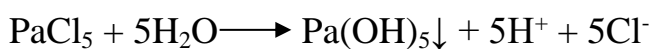
$$M([\mathbf{PaCl_6}]^-) \approx 444; M(\mathbf{E_1}) = \frac{12n}{0.093} = 129n$$

Минимальная необходимая масса достигается при $n=4$, тогда помимо 4 атомов углерода на катион остается около 24 единиц массы. Достаточно высокая стабильность и кристалличность **KatCl** позволяют предположить, что помимо углерода и водорода в катионе присутствуют и другие элементы, имеющие низкую молекулярную массу. Ими могут быть азот, кислород, фтор. Из них только аммониевые соли могут растворяться в воде без разложения, поэтому предположим, что **KatCl** – аммониевая соль, а точнее **NMe₄Cl** (из соотношения азота и углерода). Проверим содержание углерода в полученном комплексе – 9.27%. В расчетах используется 231 изотоп протактиния, поскольку именно он использовался в ходе оригинальном синтезе, аналогичный расчет для 233 изотопа приводит к схожей цифре – 9.23%. Вывод: **KatCl** – **NMe₄Cl**, **E₁** – **NMe₄[PaCl₆]**. **E₂** получается смешиванием реагентов в соотношении 3 к 1, это соотношение скорее всего сохраняется и в продукте, поэтому **E₂** – **(NMe₄)₃[PaCl₈]**.

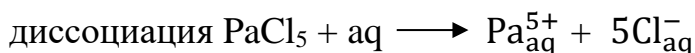


3. При растворении **PaCl₅** в воде происходит диссоциация и гидролиз, который идет вплоть до выпадения осадка гидратированного оксида, на что есть указание в условии – исследование химии протактиния возможно только в кислых

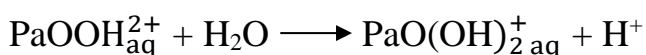
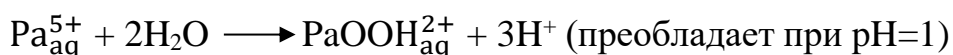
растворах из-за сильного гидролиза. Кислотности, возникающей при гидролизе, недостаточно для предотвращения выпадения осадка. Запишем суммарно протекающий процесс:



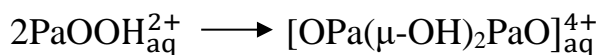
В кислой среде HClO_4 ($\text{pH}=1$) при низких концентрациях протактиния образуются мооядерные растворимые катионы, условно их образование можно изобразить в две стадии:



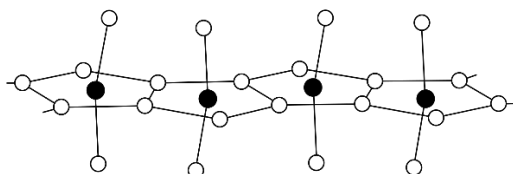
и гидролиз по катиону



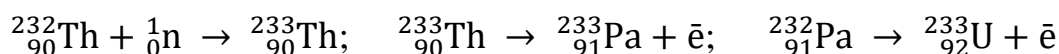
При высоких концентрациях протактиния происходит олигомеризация с дальнейшим образованием коллоидных растворов, например:



4. Протактиний в PaCl_5 имеет КЧ 7 и цепочечное строение, значит 4 атома хлора являются мостиковыми (принадлежат ячейке наполовину). Возможно два случая: Pa связан с двумя соседними звеньями двумя мостиковыми атомами хлора или 3 атомами с одним звеном и одним атомом с другим. В реальности из-за меньших пространственных напряжений и большей симметричности реализуется первый случай:



5. В результате расчета, приведенного в начале решения, была получена молекулярная масса синтезируемого изотопа Pa – 233. На первой стадии торий присоединяет один нейтрон, поэтому исходный изотоп Th – 232. На последней стадии превращения Th в U реализуется β^- -распад:



Система оценивания:

1	Расчет молярной массы X – 1 балл Элементы X, Y, Z – по 1 баллу Формулы веществ (7 штук) – по 2 балла	18 баллов
2	Уравнения реакций (2 штуки) – по 1 баллу	2 балла
3	Верное описание происходящих процессов – по 1 баллу	2 балла
4	Строение PaCl_5 – 1.5б	1.5 балла
5	Уравнения реакций (3 штуки) – по 0.5 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 7 (автор: Трофимов И.А.)

1. Синтез фосфина проще всего осуществить, растворяя белый фосфор в щёлочи.

Синтез трифторида фосфора прямым фторированием белого фосфора осуществить нельзя, так как при этом будет протекать взрывообразное окисление до PF_5 . Обычно сначала на фосфор действуют недостатком хлора (о чём можно догадаться по выделению хлорида цинка при проведении этой реакции), а потом вводят в реакцию с фторидами (типа HF , ZnF_2 или AsF_3), производя обмен, возможный за счёт повышенной энергии связи P-F по сравнению с P-Cl .

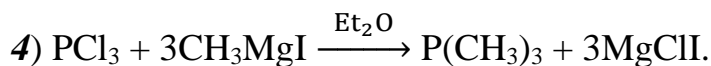
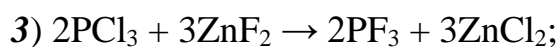
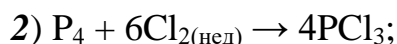
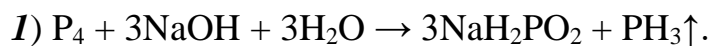
Триметилфосфин обычно получают из ортофосфитов, вводя их в реакцию с метилирующим реактивом Гриньяра в полярном апротонном растворителе (например, эфирах). Также возможно синтезировать его из трихлорида фосфора, как на приведённой в условии схеме.

Таким образом, ответы:

условия а	условия б	условия с	вещество А
NaOH , H_2O или $\text{NaOH}_{(\text{p-p})}$	$\text{Cl}_{2(\text{нед})}$	CH_3MgI , Et_2O	PCl_3

Отсутствие указания среды реакции, где это важно штрафуется 0.5 балла.

Уравнения реакций **1 – 4:**



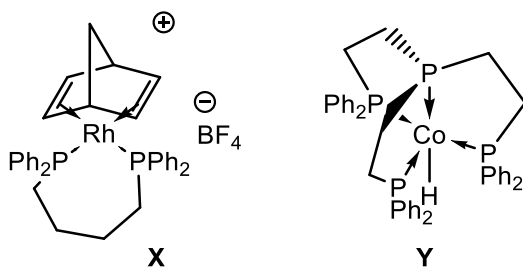
2. По описанию метода синтеза комплекса **X** можно понять, что одна из координирующихся к иону Rh^+ молекула норборнадиена замещается на молекулу 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана, исходя из чего можно изобразить строение комплекса **X** – $[Rh(nbd)(dppb)]BF_4$ (массовое соотношение переводится в мольное при делении соответствующих масс на молярные).

Установим теперь вещество **Y**. Можно рассчитать количества вещества используемых реагентов: $CoCl_2$ (1 ммоль), $NaBH_4$ (2 ммоль) и фосфин $P(CH_2CH_2P(C_6H_5)_2)_3$ (1 ммоль).

Установим брутто-формулу комплекса **Y**. Для этого можно рассчитать сумму масс фосфина и кобальта (элемента):

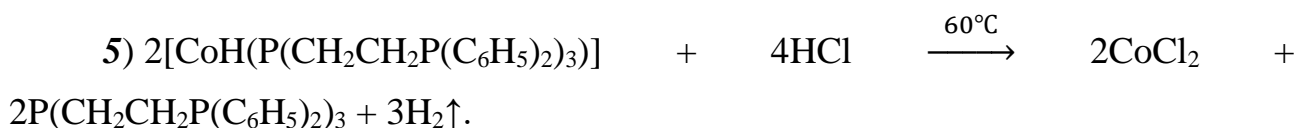
$$m(PR_3) + m(Co) = 671 \text{ мг} + \frac{58.93}{129.84} \cdot 130 \text{ мг} = 730 \text{ мг}.$$

Данная масса не учитывает 0.5 молекулы ДМФА, входящей в состав сольвата (масса 0.5 ммоль ДМФА составляет 36.5 мг); добавление приведёт нас практически к массе **Y**. Тогда предполагаема формула **Y** – $[Co(P(CH_2CH_2P(C_6H_5)_2)_3)]$. Одна молекула такого фосфина может дать только 4 неподелённых пары – остаётся ещё одна вакантная позиция. Это должно приходиться на группу с очень небольшой массой – с учётом использования $NaBH_4$ в ходе синтеза, единственный вариант – это гидрид-ион (ДМФА в состав **Y** не входит, только в состав сольвата – поэтому использовать его молекулы для достижения к.ч. не следует). Тогда **Y** – $[CoH(P(CH_2CH_2PPh_2)_3)]^6$.



При обработке $[CoH(P(CH_2CH_2P(C_6H_5)_2)_3)]$ соляной кислотой при нагревании кобальт(I) окисляется до хлорида кобальта(II) и происходит выделение водорода за счёт сопропорционирования H^- и H^+ :

⁶ С. А. Ghilardi, S. Midollini, and L. Sacconi. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 8, 1790–1795.



Если определение Y не доведено до конца (предложен состав CoPR_3), то уравнение реакции $\text{Co}(\text{PR}_3) + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow + \text{PR}_3$ оценивается полным баллом.

3. Согласно условию, из хлорида можно получить некий оксид путём последовательного действия раствора щёлочи, а затем подкисленным раствором сульфата железа(II). Скорее всего на первой стадии происходит сначала гидролиз хлорида MCl_k ; сульфат железа(II), судя по всему, выступает в роли восстанавливающего агента, а значит, металл M принимает в оксиде G степень окисления, меньшую, чем $+k$. Исходя из данных соображений можно произвести перебор:

$$\frac{m(\text{MCl}_k)}{m(\text{G})} = \frac{m(\text{MCl}_k)}{m\left(\text{MO}_{\frac{k}{2}-q}\right)} = \frac{1}{0.544} = \frac{M + 35.45k}{M + 16 \cdot \left(\frac{k}{2} - q\right)} = 1.838;$$

$$M + 20.75k = 1.838M - 29.41q.$$

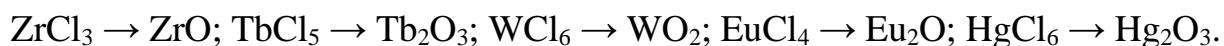
Прямой перебор приводит нас к двухпараметрической функции:

$$M = 24.76k + 35.09q.$$

Гептахлоридов не существует по стерическим причинам, поэтому варианты с $k > 7$ не рассматриваем. По этой причине можно автоматически отбросить $q > 2.5$, так при $q = 3$ в любом случае восстановление будет приводить к металлу или отрицательным степеням окисления металла в оксиде, чего, очевидно, не может быть. Отсюда возможные варианты:

$\frac{q}{k}$	1	2	3	4	5	6
0.5	–	67.07 (–)	91.83 (Zr?)	116.6 (–)	141.4 (–)	166.1 (–)
1	расчёт не имеет смысла		109.4 (–)	134.1 (–)	158.9 (Tb?)	183.7 (W)
1.5	расчёт не имеет смысла			151.7 (Eu?)	176.4 (–)	201.2 (Hg?)
2	расчёт не имеет смысла				194.0 (–)	218.7 (–)
2.5	расчёт не имеет смысла					236.3 (–)

Рассмотрим полученные варианты. Подходят по массе следующие варианты:

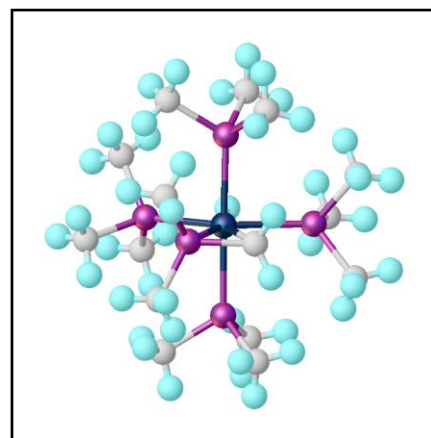


Варианты EuCl_4 , TbCl_5 и HgCl_6 нереальны, так как для европия (+4 и +1), тербия (+5) и ртути (+6 и +3) не характерны такие степени окисления. Тогда остаются варианты $\text{ZrCl}_3 \rightarrow \text{ZrO}$ и $\text{WCl}_6 \rightarrow \text{WO}_2$. По условию о том, что рассматриваемый хлорид является высшим, можно сделать выбор в пользу гексахлорида вольфрама, и хлорид $\text{MCl}_k - \text{WCl}_6$.

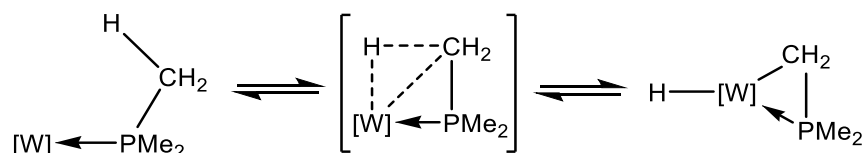
Рассмотрим сначала получение необычного комплекса **В**. Так как исходно взят WCl_6 , то к.ч. атома вольфрама в структуре комплекса равно 7. Казалось бы, формула должна быть $[\text{W}(\text{PMe}_3)_7]$, однако в данном случае не выполняется правило 18 электронов. Для выполнения правила 18 электронов можно предложить формулу $[\text{W}(\text{PMe}_3)_6]$, однако здесь не совсем ясно, каким образом реализовывать к.ч. центрального атома, равное 7. Рассмотрим следующие данные задачи, касающиеся структуры **В**:

- 1) в структуре **В** есть связь $\text{W}-\text{H}$;
- 2) содержится трёхчленный цикл;
- 3) для атома вольфрама в нём выполняется правило 18 электронов.

Из задачи также известно, что одна молекула PMe_3 подвергается некой трансформации – видимо, при этом же и образуется трёхчленный цикл в составе **В** и появляется связь $\text{W}-\text{H}$. Тогда самое простое, что можно предположить:



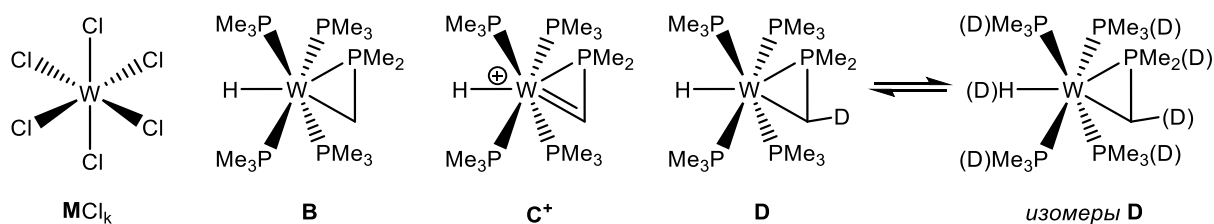
Структура комплекса **В**



здесь $[\text{W}]$ – центральный атом вольфрама с остальными лигандами ($\text{W}(\text{PMe}_3)_s$). Такой вариант построения структуры разрешает все противоречия при $s = 4$,

приводя нас к формуле « $[W(PMe_3)_5]^-$ »⁷ и структурной формуле, показанной на рисунке справа.

По схеме видно, что действие фенилгалогенидов приводит к отрыву гидрид-иона, при этом по данным спектра ЯМР ^{13}C можно сказать, что разрыва связи W–H не произошло (иначе ни один атом углерода не претерпел бы значительного изменения окружения и большого изменения химсдвига сигнала не было бы видно). Значит, отрыв гидрид-иона произошёл от атома углерода. Образование стабилизированного положительного заряда на метильной группе невозможно, так как нет достаточной гиперконъюгации и перекрывания с электронными облаками соседних атомов. Однако стабилизация возможна, если отрыв H⁻ произошёл от атома углерода в составе цикла, поскольку при этом образуется достаточно устойчивый катион с 16-электронной конфигурацией центрального атома вольфрама (C). Его обработка тетрадейтеридоалюминатом лития приводит к восстановлению 16-электронного комплекса до 18-электронного, являющегося изотопологом комплекса В. Этот комплекс достаточно быстро превращается в равновесную смесь, где дейтериевая метка статистически распределена между лигандами и гидрид-ионом⁸.



Рассмотрим другие превращения гексахлорида вольфрама. Гидролиз WCl_6 водным раствором щёлочи приводит к образованию вольфрамата натрия **E** – Na_2WO_4 . Добавление к избытку вольфрамата натрия подкисленного раствора железа(II) ведёт к выпадению осадка диоксида вольфрама(IV) **F** – WO_2 .

Уравнения реакций **6** – **8**:

⁷ V. C. Gibson, C. E. Graitmann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik and K. Prout. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, Issue 1, pp. 2025 – 2035.

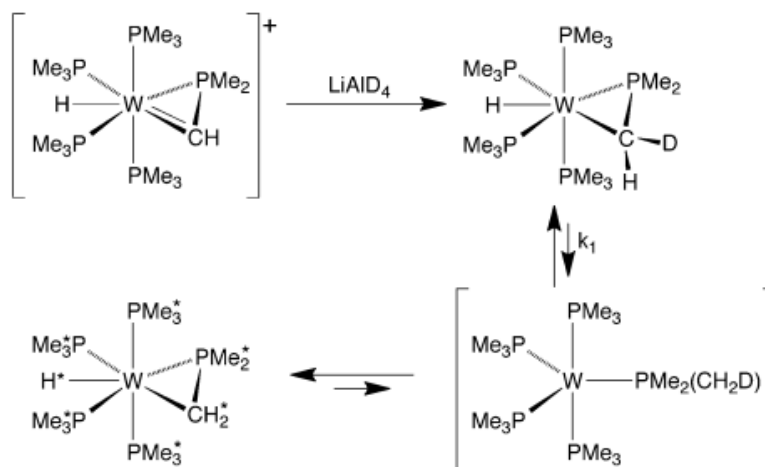
⁸ A. Sattler, G. Parkin. *Chem. Comm.*, **2011**, 47, p. 12828 – 12830.

6) $WCl_6 + 5P(CH_3)_3 + 6Na \rightarrow [WH(PMe_3)_4(PMe_2CH_2)] + 6NaCl$ (можно « $[W(PMe_3)_5]$ »);

7) $WCl_6 + 8NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + 6NaCl + 4H_2O$;

8) $Na_2WO_4 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow WO_2 \cdot xH_2O \downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + (2 - x)H_2O$.

4. Возможность распределения дейтериевой метки, изначально введённой в метиленовую группу, говорит о наличии некоторого равновесия, которое уже ранее упоминалось в пункте 3. Подробная причина этого заключается в наличии равновесия между 18- и 16-электронными формами комплекса $[W(PMe_3)_5]$, что приводит к возможности разрыва и образования новых связей C–H и позволяет даже ввести дейтерий напрямую в связь с вольфрамом (правда, как можно показать далее, в равновесной смеси такого изомера будет всего 2.22 %).



Оценочно, в равновесной смеси дейтериевая метка будет статистически распределена между всеми положениями. Всего положений в молекуле:

1	+	4·3·3	+	2·3	+	2	=	45
H	+	(PMe ₃) ₄	+	PMe ₂	+	CH ₂	→	всего

Таким образом, вещества **D** в смеси изомеров содержится всего $2/45 = 4.44\%$.

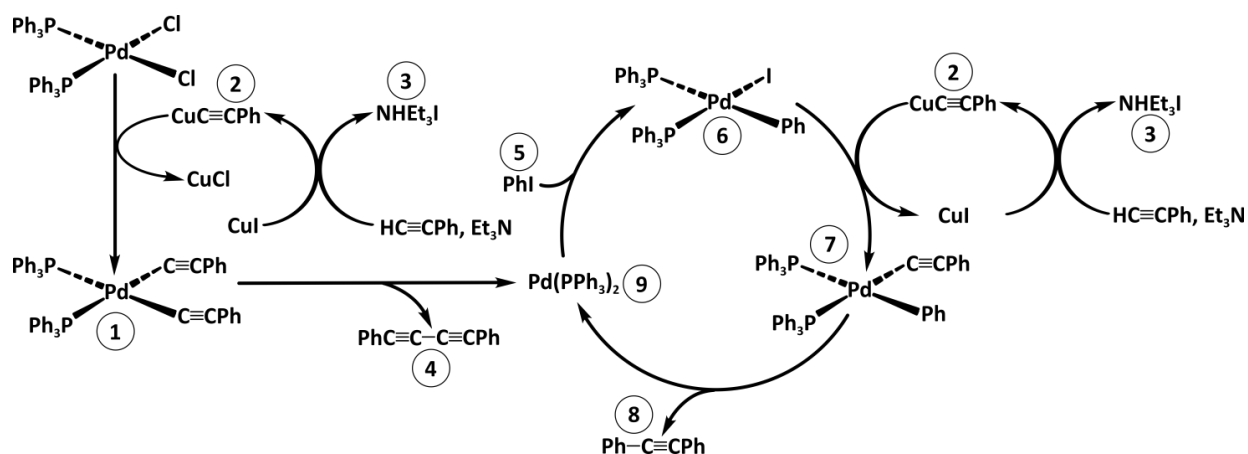
Система оценивания:

1.	Заполнение каждого из условий а – с и вещество А – по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 4 – по 1.5 балла	4 балла 6 баллов
2.	Структурные формулы X и Y – по 1.5 балла Уравнение реакции 5	3 балла 1 балл
3.	Структурные формулы MCl_k , B , катиона соли C и D – по 1.5 балла Уравнения реакций 6 – 8 – по 1 баллу <i>При неправильном определении металла M вещества и реакции с участием соединений этого металла не оцениваются</i>	6 баллов 3 балла
4.	Объяснение с использованием равновесия Мольная доля вещества D в равновесной смеси изомеров <i>Ответы без расчёта – 0 баллов</i>	1 балл 1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи 1 (авторы: Гаркуль И.А., Тютюнник П.А.)

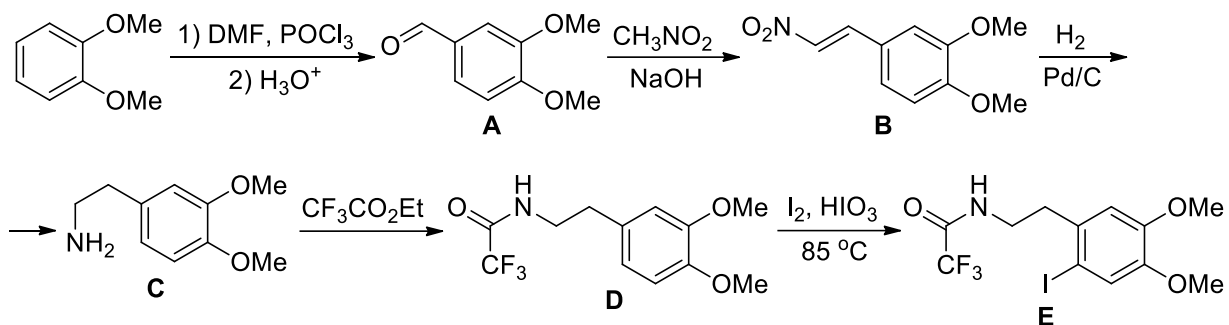
1. Механизм реакции Соногаширы включает дополнительные стадии образования металлоорганического реагента $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ (**2**) из алкина и CuI , при этом в качестве побочного продукта образуется NHEt_3I (**3**). Взаимодействие $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ с исходным комплексом $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ даёт $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (**1**), который далее распадается с образованием интермедиата $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ (**9**) и побочного продукта $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**4**). Каталитический цикл начинается с окислительного присоединения PhI (**5**) к $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$, приводящему к комплексу $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})\text{I}]$ (**6**). Нуклеофильное замещение иодида фенилацетиленидом меди $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ даёт $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (**7**). Каталитический цикл замыкается восстановительным элиминированием продукта $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**8**) и образованием активного комплекса $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$.



Суммарное уравнение реакции: $\text{PhI} + \text{PhC}\equiv\text{CH} + \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{PhC}\equiv\text{CPh} + \text{NHEt}_3\text{I}$.

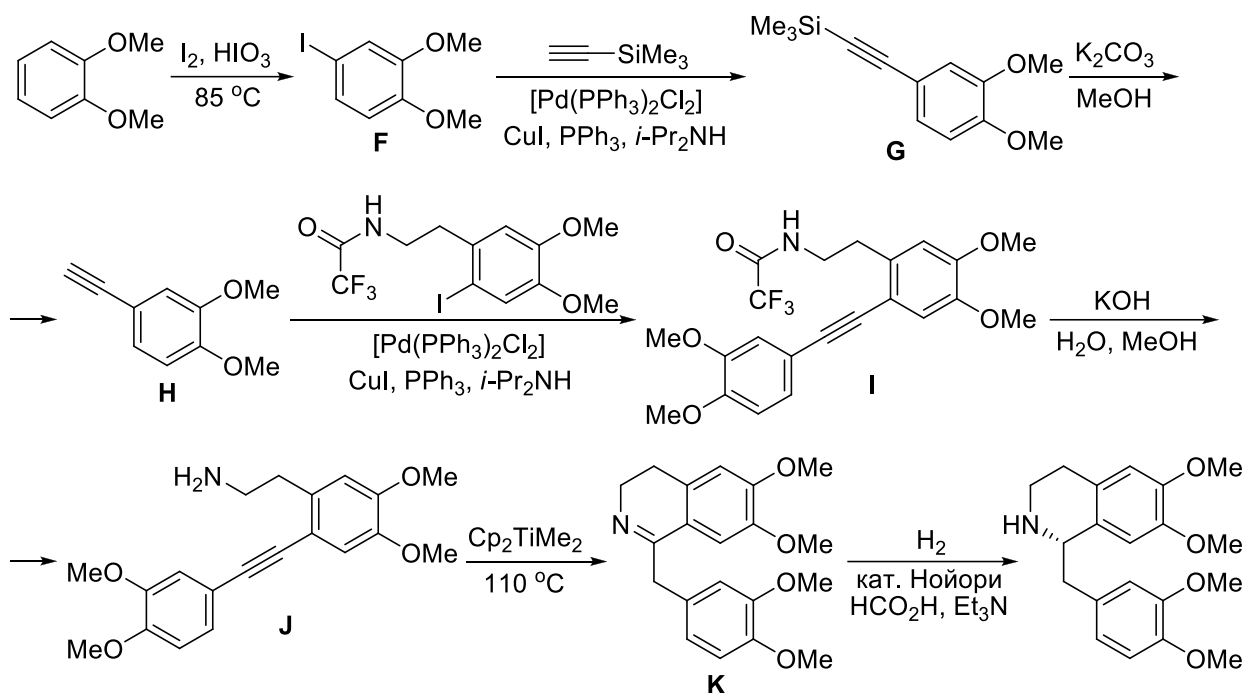
2. Соединение **A** образуется из вератрола в ходе реакции формилирования по Вильсмайеру-Хааку. Конденсация альдегида **A** с нитрометаном в присутствии щёлочи (реакция Анри) приводит к образованию продукта **B**. Восстановление водородом на палладиевом катализаторе приводит к одновременному гидрированию связи $\text{C}=\text{C}$ и превращению нитрогруппы в аминогруппу, на что указывает массовое содержание углерода в продукте **C**. При действии на амин **C** этилтрифторацетата образуется *N*-замещённый трифторацетамид **D**. Соединение **D** содержит сильные электронодонорные заместители в ароматическом кольце, что делает возможным электрофильное замещение с помощью I_2 и HIO_3 в наиболее активированное свободное положение (*para*- по отношению к одной из

метоксигрупп и *орто*- по отношению к алкильному заместителю) с образованием продукта **Е**.

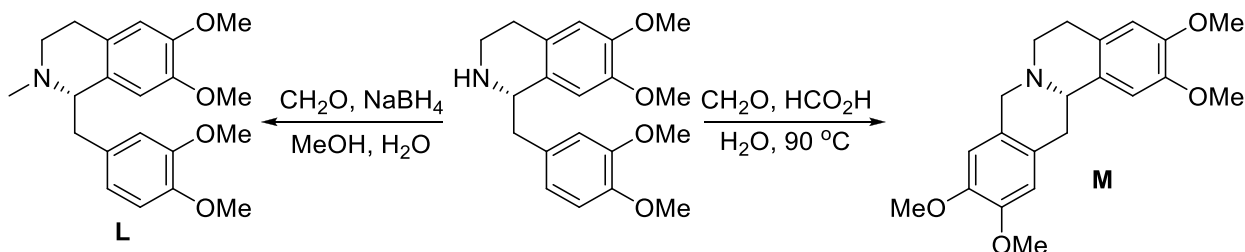


Аналогичная реакция иодирования происходит при образовании **F** из вератрола. Последующее кросс-сочетание Соногаширы с использованием триметилсилилацетилена даёт соединение **G**. При действии карбоната калия в метаноле снимается защитная триметилсилильная группа, что позволяет образующемуся соединению **H** повторно вступить в реакцию кросс-сочетания с полученным ранее арилиодидом **E**. Таким образом, образуется продукт **I**, имеющий схожую структуру с указанной в условии структурой предшественника лауданозина и ксилопинина. Из **I** в ходе щелочного гидролиза образуется амин **J**. Затем этот продукт подвергается реакции внутримолекулярного гидроаминирования при катализе Cr₂TiMe₂, образуя циклический имин **K**. Данная реакция весьма неочевидна, однако структуру продукта можно установить исходя из открытой структуры продукта следующей стадии. Действие водорода в присутствии хирального катализатора Нойори представляет собой энантиоселективное гидрирование, приводящее к возникновению асимметрического центра. Значит, в соединении **K** при соответствующем атоме углерода должна находиться двойная связь. Классическое гидрирование по Нойори – это восстановление карбонильной группы, поэтому логично предположить, что в веществе **K** присутствует иминогруппа, обладающая сходными свойствами. Также на такую структуру **K** указывают данные спектроскопии ЯМР ¹H. Сигналы в спектре можно разделить на четыре группы: сигналы от протонов фрагмента CH₂CH₂ (триплеты при 2.63 и 3.71 м.д. с интенсивностью 2H), сигналы от метоксигрупп (синглеты при 3.74, 3.81, 3.82 и 3.87 м.д. с интенсивностью 3H), сигналы от ароматических протонов

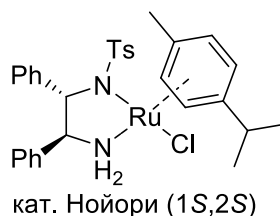
(при 6.64, 6.74–6.86 и 6.98 м.д.) и синглет при 3.97 м.д. (2H), который как раз и относится к метиленовой группе в бензильном положении.



Взаимодействие открытого в условии предшественника с формальдегидом в присутствии борогидрида натрия представляет собой восстановительное аминирование, приводящее к формальному монометилированию атома азота с образованием (*S*)-лауданозина **L**. Получение (*S*)-ксилопинина **M** идёт по схожей реакции, однако в данном случае вместо NaBH_4 используется муравьиная кислота. Исходя из информации о наличии в **M** дополнительного цикла можно сделать вывод, что происходит образование иминиевой соли, которая затем вступает в реакцию внутримолекулярного электрофильного замещения в ароматическом кольце с замыканием шестичленного цикла. Региоселективность циклизации контролируется электронными и стерическими факторами.



3. Для получения *R*-изомеров лауданозина и ксилопинина необходимо использовать энантиомерный (1*S*,2*S*)-катализатор Нойори. Таким образом, необходимо поменять конфигурацию двух хиральных центров.



Литература: D. Mujahidin, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 2689–2693.

Система оценивания:

1.	Сопоставление веществ 1–9 в каталитическом цикле – по 0.5 балла Уравнение реакции – 0.5 балла (если указан НІ в продуктах – 0 баллов)	4.5 балла 0.5 балла
2.	Структурные формулы веществ A – M – по 1.5 балла	19.5 баллов
3.	Структурная формула катализатора – 0.5 балла	0.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Трофимов И.А.)

1–2. В таблице фактически приведены массы воды и углекислого газа, образующихся при полном сжигании навески смеси **X** (перхлорат магния поглощает воду с образованием кристаллогидрата). Отсюда можно найти брутто-формулу углеводородов:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3.18 \text{ г}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 0.177 \text{ моль}; \quad n(\text{H}) = 0.354 \text{ моль}$$

$$m(\text{CO}_2) = 9.71 \text{ г}; \quad n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = 0.220 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) : n(\text{C}) = 1.6 \rightarrow n(\text{C}) : n(\text{H}) = 5 : 8$$

Итак, эмпирическая формула находящихся в смеси углеводородов – $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. С учётом того, что углеводороды, входящие в смесь, являются легкокипящими, мы вынуждены ограничиться $n = 1$. Отсюда брутто-формула – **C_5H_8** . Соединения, имеющие такую формулу, могут иметь до двух двойных связей. Возможность наличия в исходной смеси алкина рассматривать не будем; как будет показано далее, это невозможно в описанных условиях.

При озонлизе из 0.200 г (2.94 ммоль) углеводородов можно получить 0.398 г смеси озонидов (это следует из увеличения массы раствора с исходными углеводородами на 0.198 г). Так как каждый углеводород мог присоединить 0, 1 или 2 молекулы озона, можно записать уравнение, где x – мольная доля одного

из компонентов, k и l – число двойных связей в каждом из компонентов смеси (равны 0, 1 или 2):

$$2.94 \cdot 10^{-3} \cdot ((68 + 48k)x + (68 + 48l)(1 - x)) = 0.398$$

$$0.200 + 0.141kx - 0.141lx + 0.141l = 0.398$$

Из уравнения мы можем получить выражение $kx + l(1 - x) = 1.4$ (с учётом округления). Сразу можно сказать, что $k \neq l$, иначе сумма мольных долей не может быть равна 1. Возможные варианты:

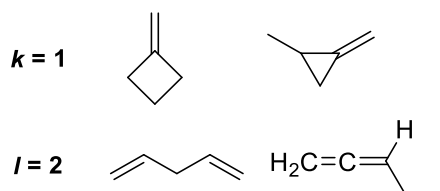
k	l	$x, \%$	$(1 - x), \%$
0	2	30.0	70.0
1	2	60.0	40.0

Обратные случаи k и l приведут к обратным мольным долям и не дадут новых вариантов. Пока однозначного вывода сделать нельзя, вернёмся к полученным результатам позже.

При обработке озонидов щелочным раствором пероксида водорода образуются кетоны, соли карбоновых кислот или карбонат, в зависимости от структуры исходного алкена. При добавлении избытка соляной кислоты карбонат даёт CO_2 – газ без цвета и запаха. Всего газа выделяется

$$n(\text{CO}_2) = \frac{101.3 \text{ кПа} \cdot 0.1013 \text{ л}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К}} = 4.11 \text{ ммоль.}$$

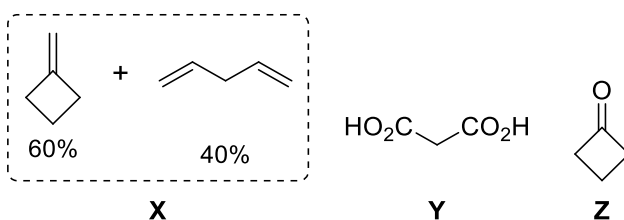
Исходно в образце массой 0.200 г содержится $1.4 \cdot (0.2/68) = 4.12$ ммоль двойных связей. Из равенства этих чисел можно сделать вывод, что все двойные связи в углеводородах смеси **X** являются терминальными, так как именно при озонлизе таких связей образуется CO_2 (или в смеси есть этилаллен). Возможные углеводороды состава C_5H_8 с двойными связями:



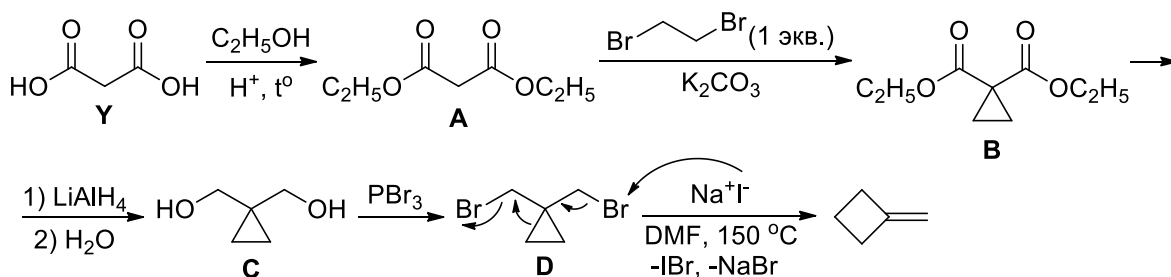
Обе возможных структуры, для которых $l = 2$, в ходе озонлиза с последующей окислительной обработкой не смогут дать кетон. Значит, вариант с $k = 0$ и $l = 2$ не подходит, то есть остаётся только вариант $k = 1$ и $l = 2$. Тогда

$x = 60\%$ и $(1 - x) = 40\%$, то есть мольное соотношение компонентов смеси 3 : 2.

Условие на наличие 7 разных типов атомов водорода и 7 типов атомов углерода приводит к единственно возможному ответу – в смеси содержатся метиленциклобутан и пентадиен-1,4. Отметим, что для случая $k = 1$ можно подобрать также пентин-1 (4 типа атомов водорода), однако тогда невозможно подобрать диен с формулой C_5H_8 , содержащий всего 3 типа атомов водорода. Структурные формулы углеводородов и веществ **Y** и **Z** приведены ниже.



3. На первой стадии при этерификации **Y** этанолом образуется диэтилмалонат **A**, который, будучи относительно сильной C–H-кислотой, способен депротонироваться под действием сильных оснований. Образующийся анион нуклеофильно замещает один из атомов брома в 1,2-дибромэтаноле, после чего происходит повторное депротонирование и нуклеофильное замещение с образованием диэфира **B**. Далее **B** восстанавливают алюмогидридом лития до диола **C**, который затем при обработке трибромидом фосфора превращается в дибромид **D**. Суть превращений на последней стадии довольно неочевидна, однако понятно, что продуктом данной реакции из двух компонентов смеси **X** может быть только метиленциклобутан, а не пентадиен-1,4. По-видимому, происходит нуклеофильная атака иодид-иона по атому брома, сопровождающаяся расширением цикла и элиминированием Br^- .



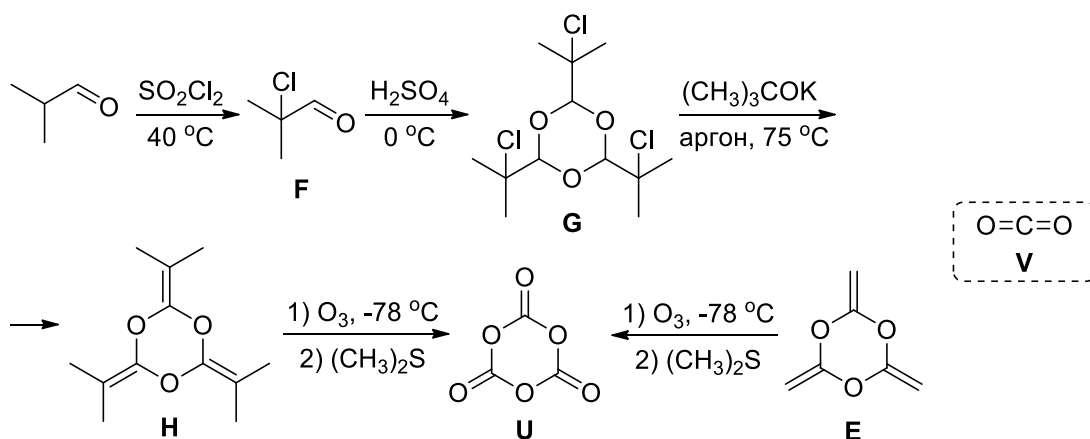
4. Взаимодействие изомаляльного альдегида с SO_2Cl_2 довольно неочевидно, поэтому расшифруем схему в обратном порядке. Судя по описанию, **V** – это

углекислый газ, а по тому, что **U** содержит ось симметрии третьего порядка, можно воспроизвести его структуру. Установим брутто-формулу вещества **H** в предположении, что оно содержит C, H и O:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{68.54}{12.01} : \frac{8.63}{1.01} : \frac{22.83}{16.00} = 5.71 : 8.54 : 1.43 = 4 : 6 : 1.$$

Таким образом, простейшая формула **H** – $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})_x$. Так как **U** был получен озонированием **H**, то можно заключить, что в структуре **H** были связи $\text{C}=\text{C}$ в тех положениях, где в составе **U** находятся группы $>\text{C}=\text{O}$. Отсюда можно сделать вывод о возможном строении **H**, исходя из структуры изомаляного альдегида. Логично предположить, что вещество **E** имеет схожую структуру с **H**; тогда по массовой доле углерода несложно подобрать, что в **E** имеются три терминальные связи $\text{C}=\text{C}$.

Трет-бутилат калия используется, судя по всему, для дегидрогалогенирования; хлор, при этом, мог появиться из сульфурилхлорида, который используется для радикального хлорирования; знание этого позволяет установить структурную формулу **F**. Под действием серной кислоты **F** превращается в тример **G**, подобно паральдегиду, который образуется при действии минеральных кислот на ацетальдегид. На это также указывает равенство массовых долей хлора в **F** и **G**. Из **G** путём дегидрогалогенирования можно получить **H**, что подтверждает наши предыдущие рассуждения.



Литература:

- 1) W. M. Schubert, S. M. Leahy Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 381–385.
- 2) M. J. Rodig, A. W. Snow, P. Scholl, S. Rea. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 5354–5361.

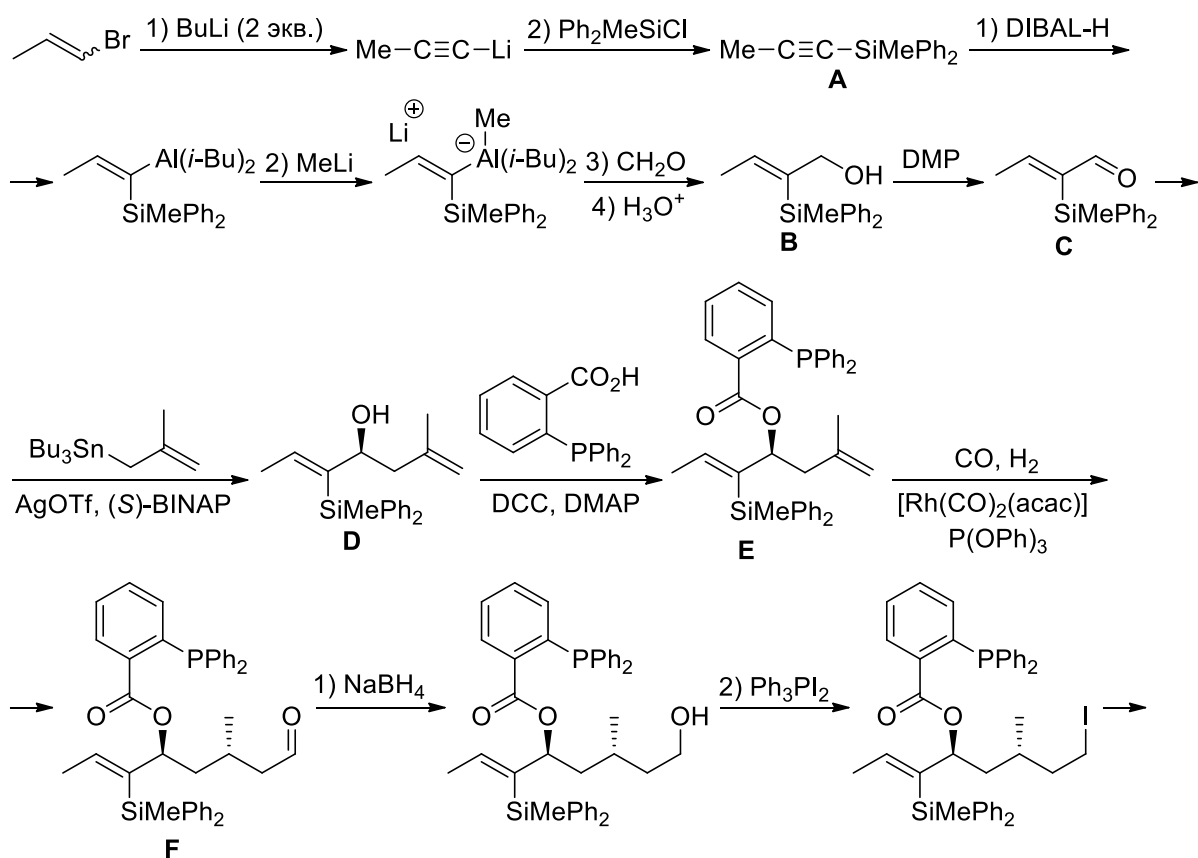
Система оценивания:

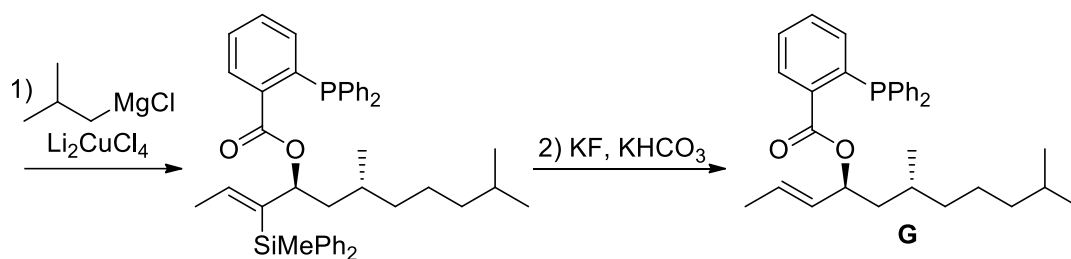
1.	Установление брутто-формулы углеводов Расчёт мольного соотношения по данным об изменении массы при озонолизе <i>Если расчёт соотношения сделан, но нет соотнесения с углеводородами – 1.5 балла</i> <i>Ответы без расчётов/рассуждений – 0 баллов</i>	2 балла 3 балла
2.	Структурные формулы метиленциклобутана и пентадиена-1,4 – по 1.5 балла <i>Ответы без обоснования – 0 баллов</i> Структурные формулы Y и Z – по 1 баллу <i>Если получены из неправильных углеводов – по 0.5 балла</i>	3 балла 2 балла
3.	Структурные формулы веществ A – D – по 1.5 балла Указание на верный углеводород	6 баллов 1 балл
4.	Структурные формулы веществ E – H и U – по 1.5 балла Структурная формула вещества V	7.5 баллов 0.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Красильников М.С.)

1. На первой стадии 1-бромпропен реагирует с 2 эквивалентами *n*-бутиллития. При этом происходит α -дегидробромирование с образованием карбена, который далее перегруппировывается в пропин (перегруппировка Фрича-Буттенберга-Вишеля). Затем пропин депротонируется под действием второго эквивалента *n*-бутиллития. Дальнейшее его взаимодействие с метилдифенилсилилхлоридом даёт продукт **A**, структура которого также подтверждается массовым содержанием углерода. На следующей стадии происходит стереоселективное *син*-присоединение DIBAL-H к связи $C\equiv C$; региоселективность присоединения устанавливается из открытой в конце этой схемы структуры. Полученное алкенилалюминиевое соединение активируется взаимодействием с метиллитием, после чего нуклеофильно присоединяется к связи $C=O$ формальдегида с образованием спирта **B**. Далее происходит окисление спиртовой группы до карбонильной под действием периодинана Десса-Мартина (DMP). Полученный альдегид **C** взаимодействует с оловоорганическим соединением в присутствии трифлата серебра(I) и хирального фосфина (*S*)-BINAP. Логично предположить, что происходит нуклеофильное присоединение оловоорганического соединения к связи $C=O$, при этом (*S*)-BINAP обеспечивает стереоселективность присоединения. Структура продукта **D** также

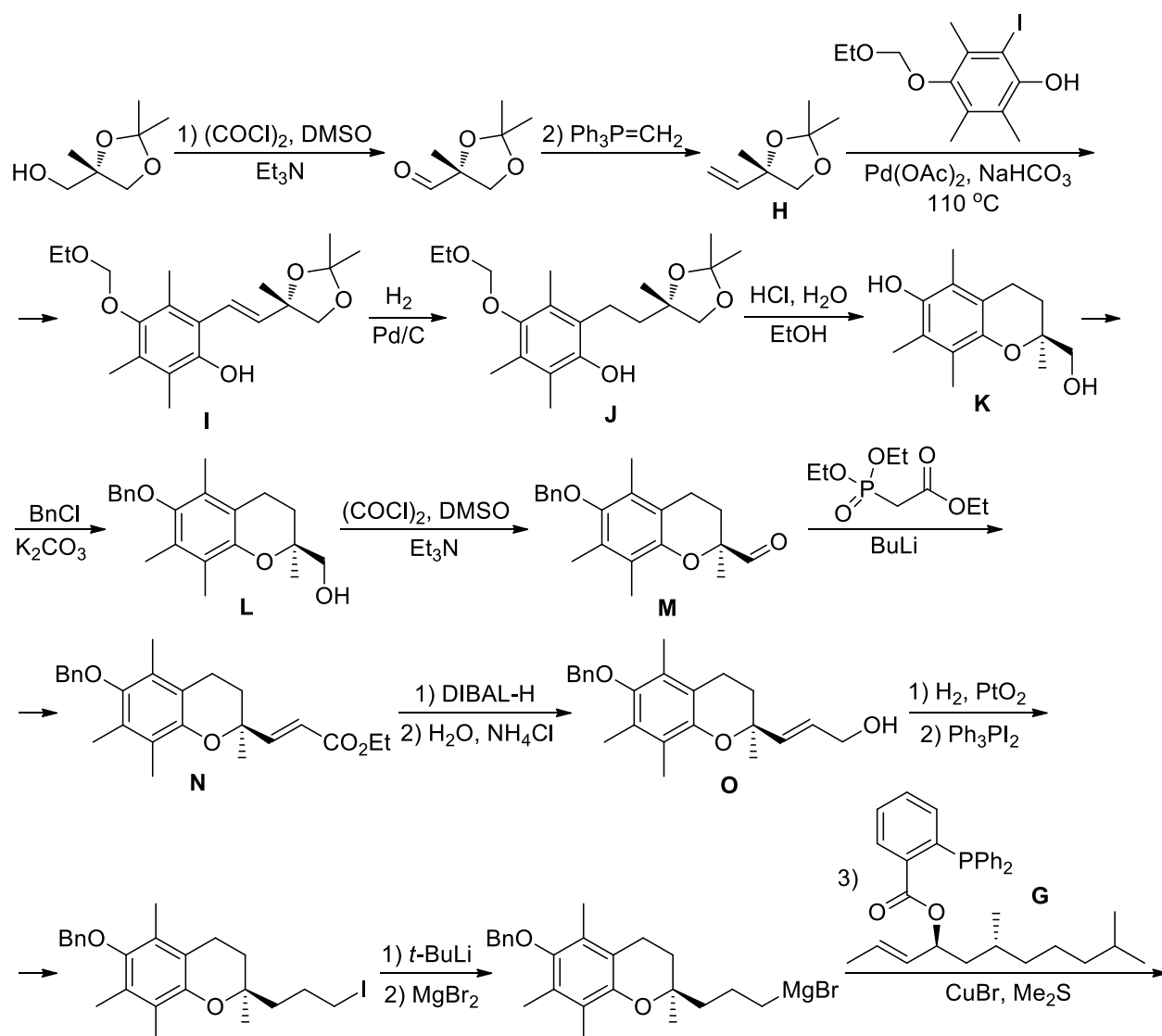
подтверждается приведённой в условии брутто-формулой. На следующей стадии спирт **D** и *орто*-дифенилфосфанилбензойная кислота при действии дициклогексилкарбодиимида (DCC) дают сложный эфир **E**. Последующая реакция с CO и водородом в присутствии карбонильного комплекса родия представляет собой гидроформилирование, на что указывают наличие сигнала при 9.58 м.д. в спектре ЯМР ^1H , соответствующего альдегидному протону, а также последующее взаимодействие продукта **F** с NaBH_4 . Региоселективность гидроформилирования устанавливается исходя из структуры открытого на схеме соединения. При этом стереоселективность реакции обеспечивается реагент-направляющим эффектом *орто*-дифенилфосфанилбензоильной группы. Далее альдегидная группа **F** восстанавливается борогидридом натрия до спиртовой, после чего происходит её замещение на атом иода при действии Ph_3PI_2 (механизм данного превращения аналогичен реакции Аппеля). Полученный алкилиодид вступает в реакцию медь-катализируемого кросс-сочетания с изобутилмагнийхлоридом. На последней стадии синтеза **G** проводят десилилирование винилсиланового фрагмента под действием фторид-иона.

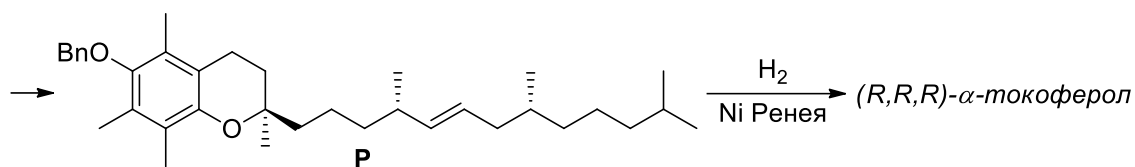




Вторая часть схемы начинается с окисления спиртовой группы до альдегидной по Сверну с дальнейшей реакцией Виттига с илидом фосфора. В результате образуется алкен **H**. На следующей стадии он взаимодействует с замещённым арилиодидом в присутствии ацетата палладия(II). Наличие среди реагентов этих соединений указывает на протекание кросс-сочетания, в результате которого образуется алкен **I** (реакция Хека). Дальнейшее гидрирование на палладиевом катализаторе даёт продукт **J**. Условия следующей стадии соответствуют кислотному гидролизу. В соединении **J** присутствует две функциональных группы, способных гидролизоваться – кетальная и этоксиметильная. Из условия известно, что продукт **K** содержит два шестичленных цикла, при этом в структуре открытого в условии промежуточного соединения в конце схемы присутствует хромановый фрагмент, состоящий из двух конденсированных шестичленных циклов. Логично сделать вывод, что данная хромановая система образуется именно на стадии **J** \rightarrow **K**. Тогда на этой стадии должен идти гидролиз кетальной группы. В то же время следующая стадия представляет собой бензилирование, а в открытой в схеме структуре бензильная группа находится у фенольного атома кислорода. Значит, гидролизу на стадии **J** \rightarrow **K** подверглись обе функциональных группы. Далее происходит бензилирование фенольного атома кислорода, при этом спиртовая гидроксильная группа не затрагивается, поскольку реакция проводится в присутствии карбоната калия, депротонирующего фенольную группу. На следующей стадии полученное соединение **L** окисляется по Сверну до альдегида **M**, который далее вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса (аналог реакции Виттига) с образованием α,β -ненасыщенного сложного эфира **N**. Затем проводится восстановление сложноэфирной группы до спиртовой при действии диизобутилалюминийгидрида (в случае сопряжения со связью $\text{C}=\text{C}$

восстановление сложного эфира DIBAL-H протекает именно таким образом). Затем связь C=C в продукте **O** гидрируется на PtO₂ (катализаторе Адамса), после чего спиртовая группа замещается на иод при действии Ph₃PI₂. Полученный алкилиодид при действии *tert*-бутиллития и бромида магния даёт реактив Гриньяра, который при катализе солью меди(I) проводит аллильное замещение *орто*-дифенилфосфанилбензоильной группы со сдвигом связи C=C. На именно такое протекание реакции указывают заданные в условии брутто-формула продукта **P** и структура (*R,R,R*)- α -токоферола. На последней стадии продукт **P** подвергается одновременному гидрогенолизу бензильной группы и гидрированию связи C=C, в результате чего образуется конечный продукт (*R,R,R*)- α -токоферол.





2. *Орто*-дифенилфосфанилбензоильная группа содержит атом фосфора, который координируется к атому родия в комплексе $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ (замещая один из карбонильных лигандов). Полученное таким образом промежуточное соединение является одновременно и субстратом, и катализатором в реакции гидроформилирования. Наличие асимметрического атома углерода в структуре субстрата/катализатора обеспечивает высокую стерео- и региоселективность этой реакции.

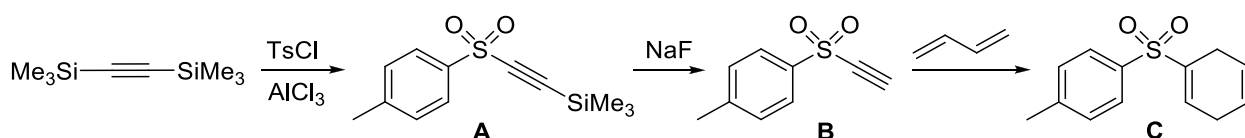
Литература: С. Rein, Р. Demel, R. A. Outten, Т. Netscher, В. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8670–8673.

Система оценивания:

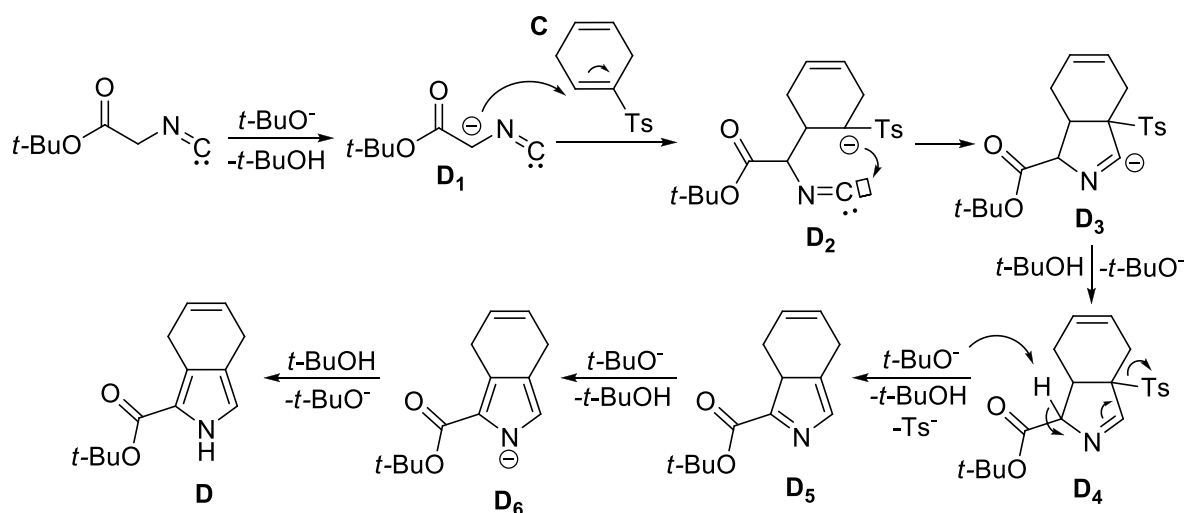
1.	Структурные формулы веществ А – Р – по 1.5 балла	24 балла
2.	Объяснение (с обязательным указанием координации фосфора к родию) – 1 балл	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Плодихин А.Ю.)

1. Интерпретация данных спектроскопии ЯМР ^1H для соединения **А** не представляет труда. Сигналы при 7.91 и 7.40 м.д. соответствуют ароматическим протонам тозилльной группы, сигнал при 2.48 м.д. – CH_3 -протонам в составе тозилльной группы, сигнал в сильном поле при 0.22 м.д. – протонам триметилсилильной группы. Соотношение интегральных интенсивностей этих сигналов однозначно указывает на то, что в ходе реакции происходит электрофильное замещение одной из триметилсилильных групп на тозилльную группу с образованием триметил(тозилэтинил)силана **А**. При его обработке фторидом натрия **А** подвергается десилилированию с образованием тозилацетилена **В**. На следующей стадии **В**, являясь хорошим диенофилом (содержит хорошую акцепторную группу), вступает в реакцию Дильса-Альдера с бутадиеном-1,3, давая соединение **С**.

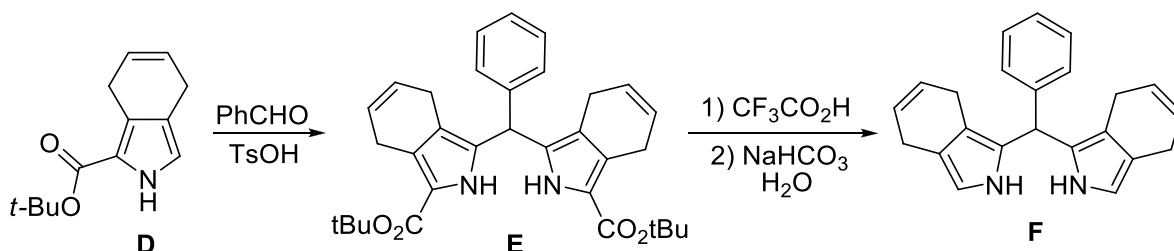


Перейдём к расшифровке механизма реакции Бартона-Зарда. На первой стадии под действием сильного основания *трет*-бутилата калия происходит депротонирование *трет*-бутилизоцианоацетата с образованием аниона **D**₁. Далее **D**₁ нуклеофильно присоединяется по связи C=C в соединении **C**, активированной сопряжением с электроноакцепторной тозилльной группой (присоединение по Михаэлю). Как указано в условии, на следующей стадии механизма замыкается пятичленный цикл, что может произойти только в результате нуклеофильной атаки локализованного анионного центра по атому углерода изонитрильной группы. Далее протонирование аниона **D**₃ по карбанионному центру приводит к интермедиату **D**₄. Судя по материальному балансу, на следующей стадии происходит отщепление протона *трет*-бутилкатионом, а также элиминирование аниона Ts⁻. Наиболее кислый атом водорода в **D**₄ находится в α-положении к сложноэфирной группе, поэтому логично предположить, что именно он будет отщепляться под действием основания. Единственный разумный вариант одновременного перемещения электронных пар, при котором бы происходило элиминирование Ts⁻, представлен на схеме ниже. Последующие две стадии представляют собой таутомеризацию с образованием пиррольного ароматического ядра **D**.



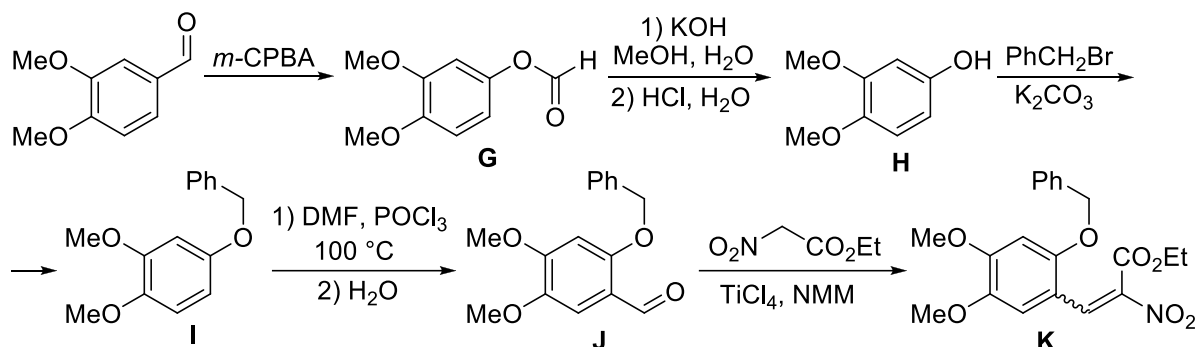
Вещество **F** содержит 23 атома углерода, 2 атома азота и не содержит кислорода. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии в его структуре *трет*-бутоксикарбонильных групп. Нужное количество атомов C и N получается в том случае, если в реакции между **D** и бензальдегидом участвует две молекулы **D** и

одна молекула бензальдегида. В структуре целевого металлопорфирина явно виден соответствующий структурный фрагмент, состоящий из двух изоиндольных циклов, связанных фенилметиновым мостиком. Таким образом, можно сделать вывод, что в конденсации пиррола **D** с бензальдегидом в присутствии каталитических количеств сильной кислоты TsOH образуется симметричный продукт **E** (механизм данной реакции аналогичен реакции образования ацеталей). Далее при обработке трифторуксусной кислотой диэфир **E** подвергается деалкоксихарбонилированию с образованием вещества **F**.



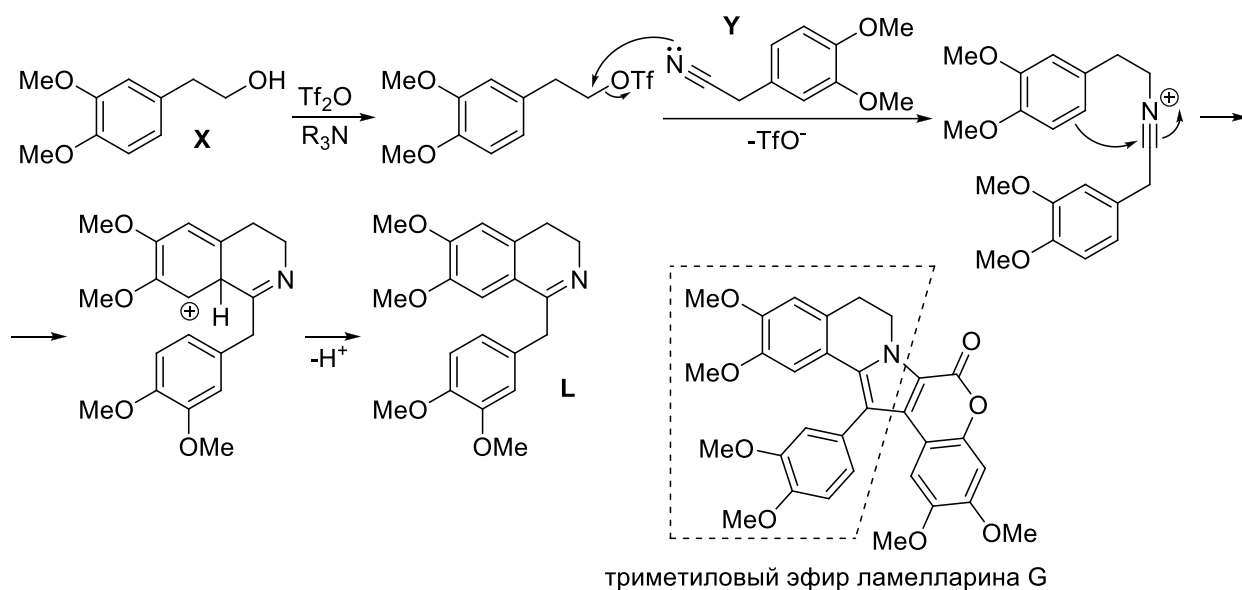
2. Окисление 3,4-диметоксибензальдегида (вератрового альдегида) *мета*-хлорнадбензойной кислотой приводит к образованию сложного эфира **G** (реакция Дэйкина, аналогична более известной реакции Байера-Виллигера). Альтернативный вариант окисления до производного бензойной кислоты не подходит, так как в этом случае на следующей стадии (обработка водно-метанольным раствором щёлочи с последующим подкислением) ничего не произойдёт. Также можно предположить окисление ароматического кольца с образованием формилзамещённого фенола, однако и в этом случае последовательность реагентов на стадии **G** → **H** не будет иметь смысла. В то же время формиат **G** в этих условиях будет гидролизироваться до 3,4-диметоксифенолята, который при подкислении даст соответствующий фенол **H**. На следующей стадии **H** алкилируется бензилбромидом в присутствии карбоната калия, депротонирующего фенольную группу для повышения её нуклеофильности. Реакция полученного 4-(бензилокси)-1,2-диметоксибензола **I** с *N,N*-диметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора представляет собой формилирование электронодонорнозамещённого ароматического соединения по Вильсмайеру-Хааку. Вывод о положении альдегидной группы можно сделать по правилу о согласованной ориентации заместителей при

электрофильном замещении в ароматическом ядре. В данном случае наиболее выгодным будет формилирование в положение 5, поскольку оно активируется сразу двумя электронодонорными группами, находящимися в *орто*- и *пара*-положениях относительно неё, при этом оно менее стерически затруднено, чем положение 3. Далее конденсация полученного альдегида **J** с этил-2-нитроацетатом (реакция Кнёвенагеля) приводит к соединению **K**, которое образуется в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров.

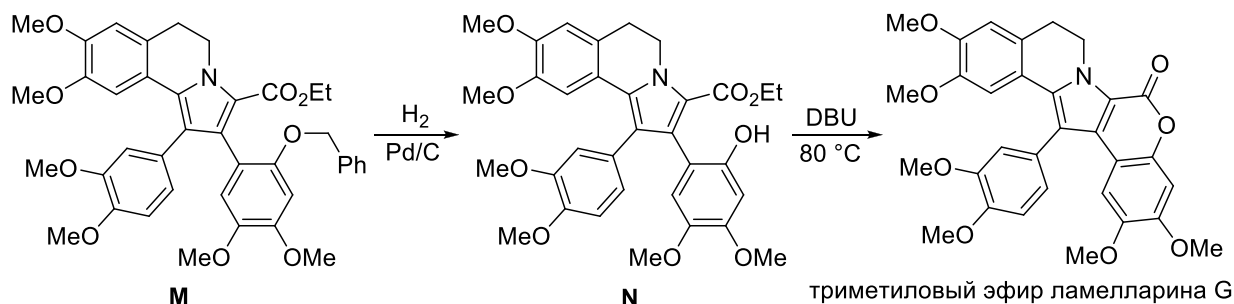


Далее установим структурную формулу соединения **L**. По массовым долям углерода и водорода можно определить мольное соотношение этих элементов в **L**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 70.36/12.01 : 6.79/1.01 = 5.86 : 6.72 = 1 : 1.15$. В структуре каждого из реагентов по 10 атомов углерода, поэтому логично предположить, что **L** содержит 20 атомов углерода. Тогда оно содержит $20 \cdot 1.15 = 23$ атома водорода. Нечётное количество атомов водорода говорит о том, что в молекуле **L** присутствует один атом азота. Тогда брутто-формула соединения **L** – $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$, что соответствует сумме брутто-формул реагентов за вычетом молекулы воды. В условии сказано, что **L** – гетероциклическое соединение. С учётом этого факта, а также известной структуры триметилового эфира ламелларина **G** и установленной ранее структуры **K** можно сделать вывод, что в состав **L** должны входить атомы, обведённые пунктиром в структуре конечного продукта на схеме ниже. Далее можно установить строение **L** исходя из соображений о механизме реакции. На первом этапе происходит образование из спирта трифлатного производного под действием Tf_2O . Далее – реакция нуклеофильного замещения атомом азота нитрила хорошей уходящей группы TfO . Следом идёт внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение в результате атаки

электронобогатённого ароматического цикла по катиону нитрилия. Тогда **L** – производное 3,4-дигидрозохинолина.

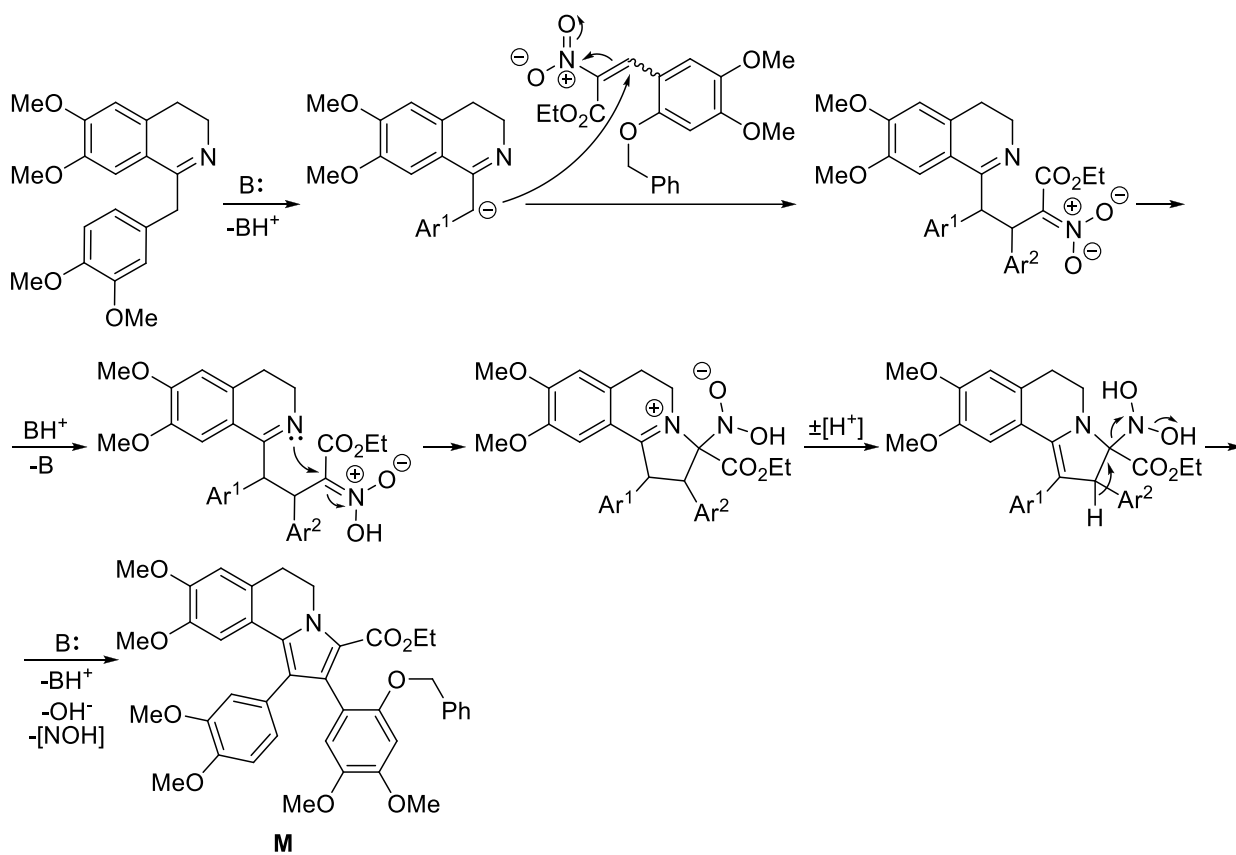


Взаимодействие **K** и **L** весьма нетривиально, поэтому структуру **M** проще установить исходя из его брутто-формулы и структуры конечного продукта триметилового эфира ламелларина G. Брутто-формула триметилового эфира ламелларина G отличается от **M** на $C_9H_{12}O$, что соответствует бензильной группе (C_7H_7) и этоксигруппе (C_2H_5O). Очевидно, что бензильная группа удаляется при гидрогенолизе (стадия **M** → **N**). По структуре триметилового эфира ламелларина G видно, что атом кислорода образовавшейся при этом фенольной группы в итоге оказывается в составе лактонного цикла в структуре конечного продукта. Логично сделать вывод, что образование лактона произошло на последней стадии синтеза в результате депротонирования фенольной группы основанием DBU и внутримолекулярной переэтерификации полученным анионом сложного эфира (при этом отщепляется этоксигруппа).



Механизм взаимодействия **K** и **L** начинается с депротонирования **L** по α -положению к иминогруппе. Полученный анион присоединяется по Михаэлю к

связи C=C соединения **К**. Далее происходит замыкание пиррольного цикла по механизму, аналогичному реакции Нефа.



Литература:

- 1) М. А. Filatov, А. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3468–3475.
- 2) Т. V. Esipova, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 8812–8825.
- 3) J. C. Liermann, T. Opatz, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4526–4531.

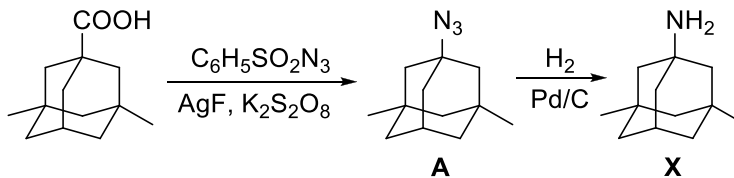
Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – F – по 1.5 балла Структурные формулы интермедиатов D₁ – D₆ – по 0.5 балла	12 баллов
2.	Структурные формулы веществ G – N – по 1.5 балла Структурные формулы веществ X и Y – по 0.5 балла	13 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

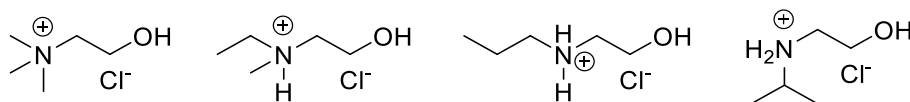
Решение задачи 5 (автор: Трофимов И.А.)

1. Судя по брутто-формуле и методу получения мемантина, он представляет собой первичный амин RNH₂. С учётом строения начального вещества, единственный подходящий вариант структуры **X** – это производное диметилзамещённого адамантана. При восстановлении водородом на палладии

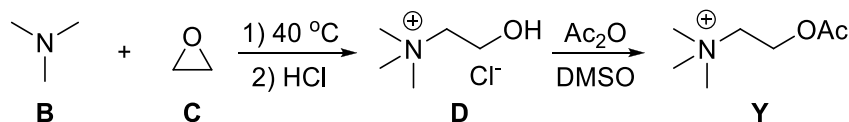
до аминогруппы восстанавливаются группы $-\text{NO}_2$ и $-\text{N}_3$. Судя по реагентам на первой стадии синтеза, пероксодисульфат необходим для удаления карбоксильной группы, а фенилсульфонилазид – для введения в молекулу азидной функциональной группы. Тогда цепочка превращений выглядит так:



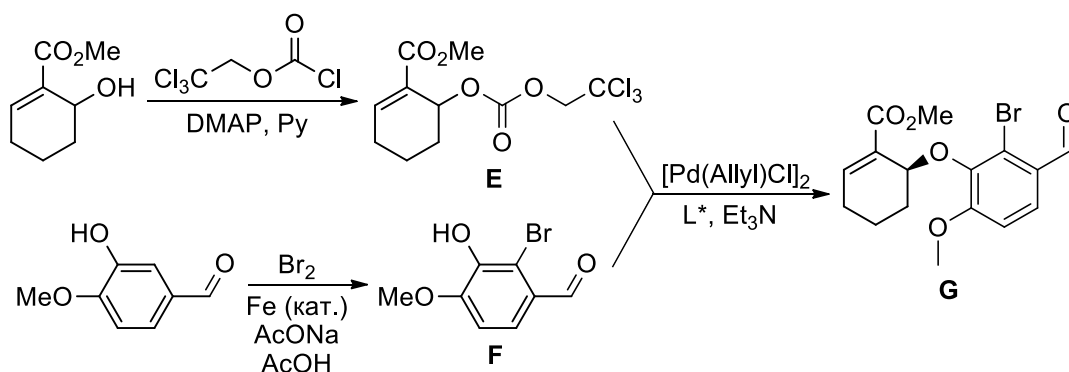
2. По данной массовой доле азота можно установить, что простейшая формула **B** – $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$. Так как вещество **D** содержит только 5 атомов углерода, видимо, это и есть брутто-формула **B**. Так как в **D** также содержится хлор, можно предположить, что в его состав вошла одна молекула HCl , а хлорид-ион является противоионом для некоторого аммониевого катиона. Тогда брутто-формула **C** = $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl} - \text{C}_3\text{H}_9\text{N} - \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Есть два вещества с такой брутто-формулой – ацетальдегид и этиленоксид. Так как **C** реагирует с амином, а после обработки кислотой в составе **D** остался атом кислорода, ясно, что это не ацетальдегид. Значит, **C** – это этиленоксид. Тогда **D** является продуктом $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции, приводящей к раскрытию эпоксидного цикла (раскрытие происходит при атаке атома углерода нуклеофилом – атомом азота). Тогда возможные варианты строения **D**:



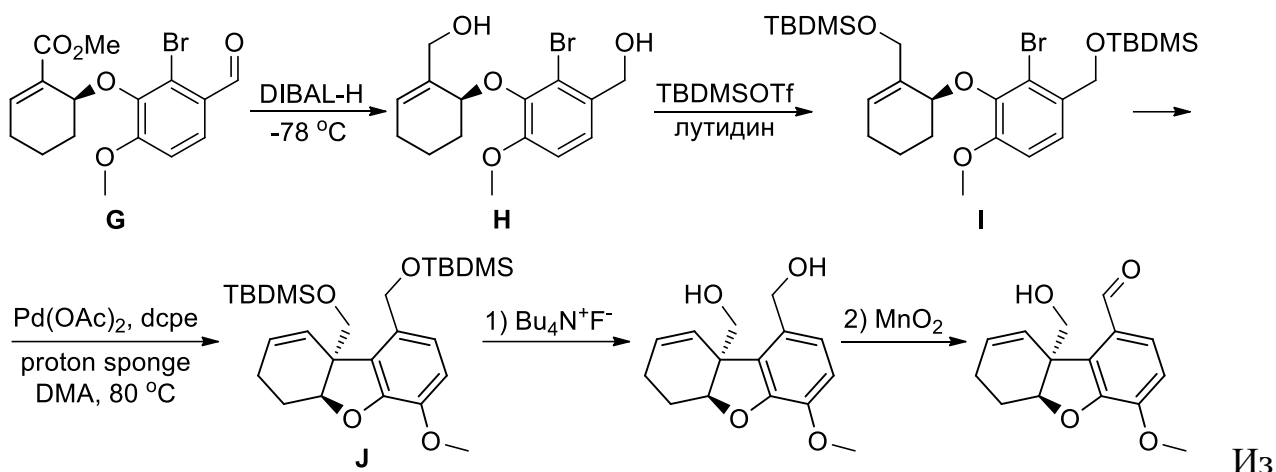
Из них только первый удовлетворяет условию о наличии трёх сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (т.е. трёх типов атомов углерода), значит, это и есть вещество **D** (холин). Тогда **B** – триметиламин. Так как в условии упоминается фермент **Y**-эстераза, несложно догадаться, что на последней стадии происходит ацилирование гидроксильной группы с образованием *ацетилхолина Y* (указывать противоион в его формуле необязательно).



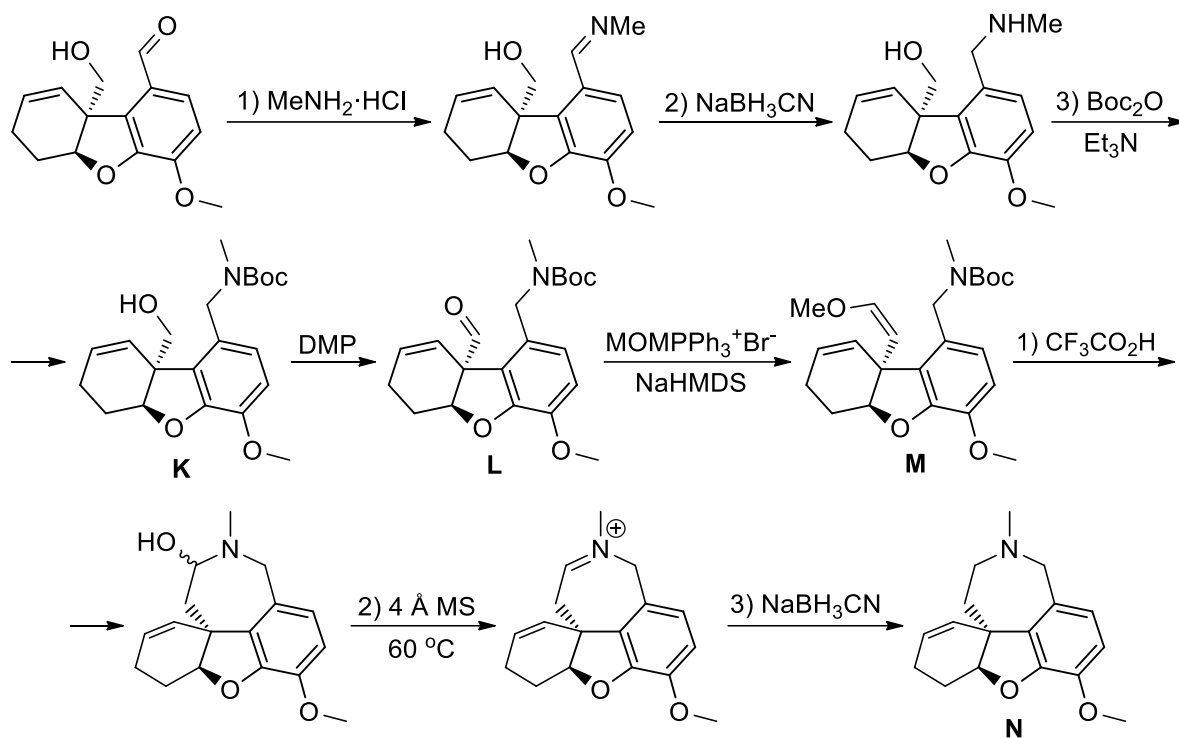
3. На первой стадии исходный спирт взаимодействует с трихлорэтилхлорформиатом (ТросСl) с образованием сложного эфира **E**. Вещество **F**, вводимое в реакцию с **E**, получается бромированием 3-гидрокси-4-метоксибензальдегида в присутствии каталитических количеств железа. Есть три возможных позиции, куда может пойти реакция бромирования. Установить зашифрованное вещество **F** можно как по данным спектра ^1H ЯМР (два дублета в ароматической области говорят о том, что соответствующие протоны находятся у соседних атомов углерода), так и обратив внимание на открытую структуру, которая содержит два соседних незанятых положения в бензольном кольце. Брутто-формулы веществ **E** и **F** – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ и $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_3$, соответственно. Таким образом, в ходе реакции отщепился фрагмент $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$, соответствующий ТросО-группе $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OCO}_2$ и атому водорода. Значит, происходит нуклеофильное замещение ТросО-группы на остаток фенола с образованием продукта **G**.



Ди(изобутил)алюминийгидрид при действии на **G** восстанавливает альдегидную и сложноэфирную группы до гидроксиметильных с образованием диола **H**. Далее с помощью TBDMSOTf в присутствии основания лутидина проводят постановку двух защитных TBDMS-групп. Образующееся вещество **I** вводят в реакцию кросс-сочетания, строение продукта которой можно установить из открытой структуры (превращение **J** в открытое соединение представляет собой снятие защитных групп при действии фторида тетрабутиламмония и окисление бензильной CH_2OH -группы до альдегидной).

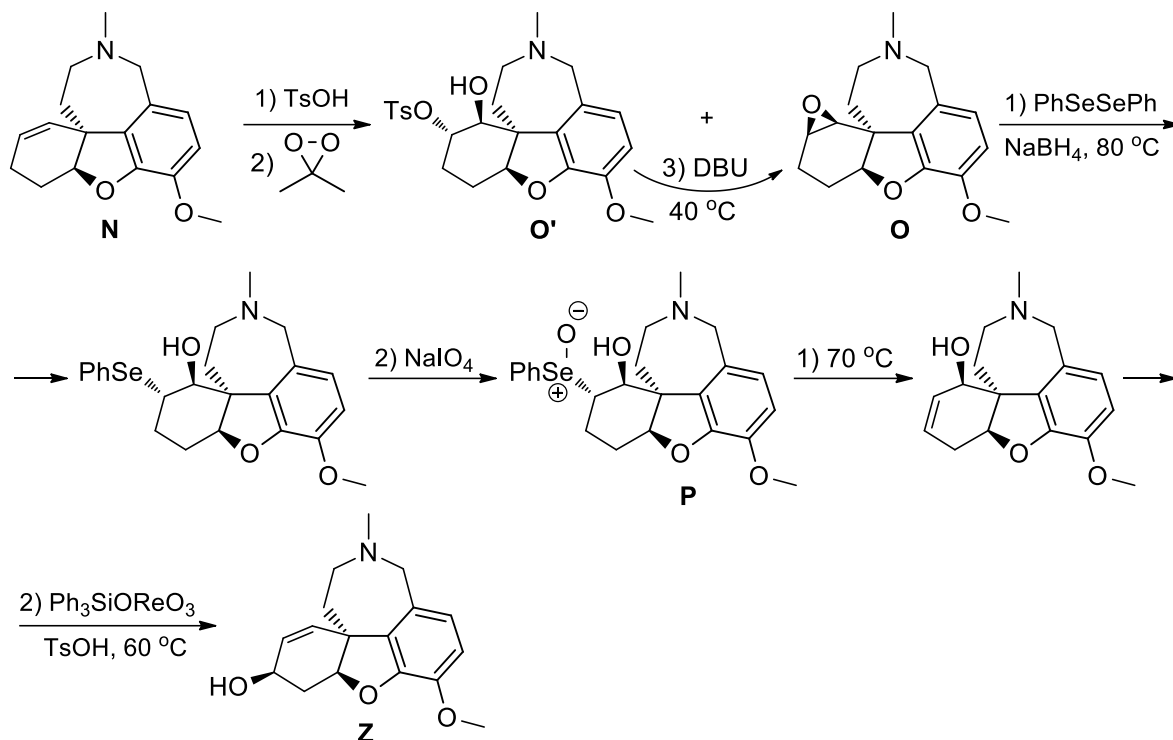


альдегида, приведённого на схеме, реакцией с метиламином получают имин, который далее восстанавливают цианоборогидридом натрия до соответствующего амина. На третьей стадии проводят постановку защитной *tert*-бутоксикарбонильной группы (Boc), в результате чего образуется соединение **К**. При действии на него периодином Десса-Мартина происходит окисление спиртовой группы до альдегидной. Образовавшийся продукт **Л** в реакции Виттига даёт виниловый эфир **М** (в качестве верного ответа засчитывается как *Z*-, так и *E*-конфигурация двойной связи). При действии трифторуксусной кислоты этот эфир гидролизуется до соответствующего альдегида, также снимается защитная Boc-группа. Потом происходит внутримолекулярная конденсация аминного и альдегидного фрагмента с образованием циклического аминаля, о протекании которой можно догадываться исходя из структуры галантамина, содержащей соответствующий семичленный цикл. При действии молекулярных сит (дегидратирующего агента) образуется иминиевая соль, которую восстанавливают с помощью NaBH_3CN до амина **Н**.



При действии TsOH соединение **N** образует соль, которая далее окисляется пероксидом ацетона до смеси тозилата (обозначим его как **O'**) и эпоксида **O**. Дальнейшим действием основанием DBU **O'** превращают в **O**. Однако для определения структуры **O** совсем не обязательно догадываться об именно таком протекании реакций. Использование на стадии **N** → **O** пероксида ацетона указывает на протекание реакции окисления, при этом отсутствие в спектре ЯМР ^1H соединения **O** сигналов в области от 5 до 6 м.д. говорит об отсутствии связи $\text{C}=\text{C}$. Отсюда можно сделать вывод, что произошло окисление двойной связи. Окисление с полным разрывом связи $\text{C}=\text{C}$ не подходит, так как соответствующий шестичленный цикл присутствует в структуре галантамина **Z**. Альтернативными вариантами окисления являются образование эпоксида или диола. О принадлежности **O** к классу эпоксидов можно судить по следующей стадии, в ходе которой генерируются фенилселенидные анионы ($\text{PhSeSePh} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{PhSe}^-$), атакующие эпоксидный цикл по наиболее стерически доступному атому углерода с образованием селенорганического вещества, которое далее под действием периодата натрия окисляется до селеноксида **P**. Последующее превращение **P** в галантамин протекает через элиминирование PhSeOH с последующей перренат-катализируемой аллильной перегруппировкой. Знать о

механизме реакции необязательно, поскольку структура **Z** уже приведена в условии.



Литература:

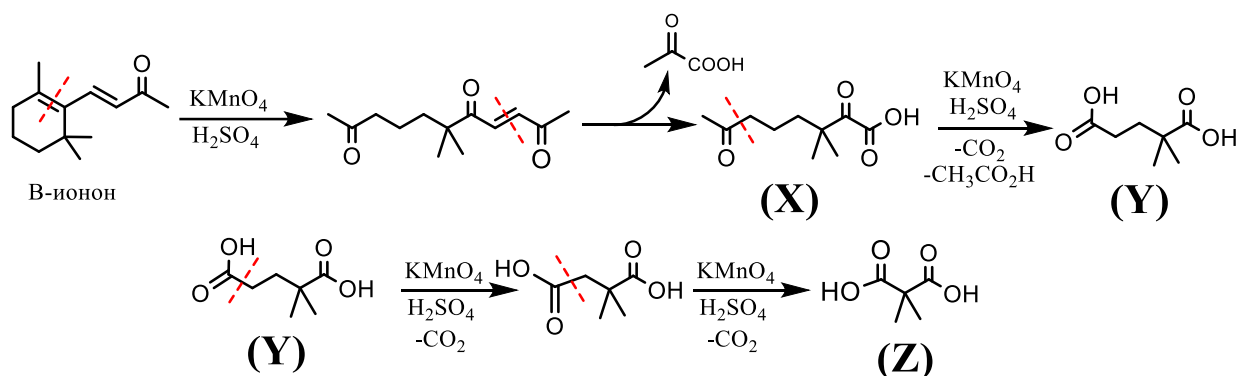
- 1) Y. Zhu, X. Li, X. Wang, X. Huang, T. Shen, Y. Zhang, X. Sun, M. Zou, S. Song, N. Jiao, *Org. Lett.*, **2015**, 17, 4702–4705.
- 2) F. H. Zelder, J. Rebek Jr., *Chem. Commun.*, **2006**, 753–754.
- 3) B. M. Trost, W. Tang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14785–14803.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A и X – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы B – D и Y – по 1 баллу Название нейромедиатора Y	4 балла 1 балл
3.	Структурные формулы E – P – по 1.5 балла <i>Стереохимия не оценивается</i>	18 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

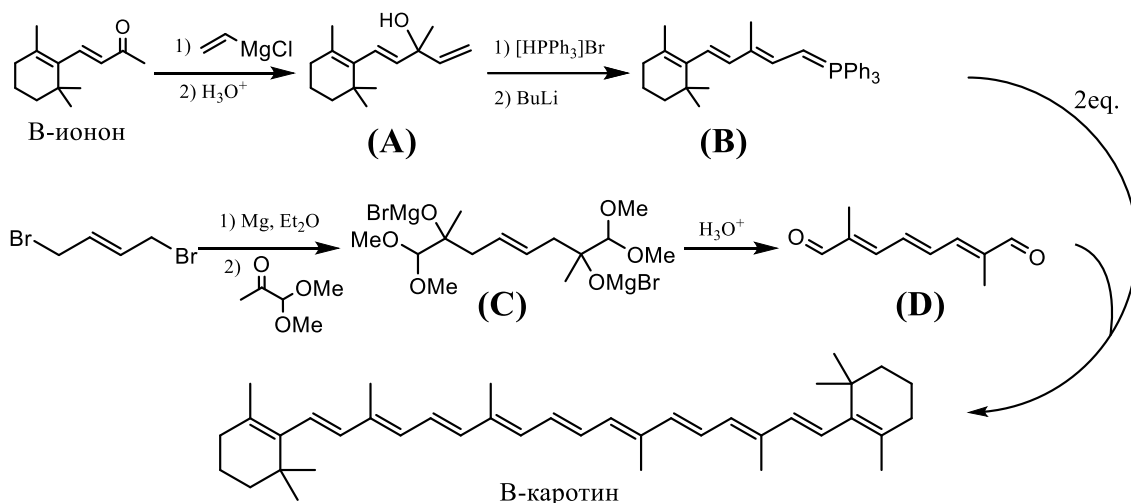
Решение задачи 1 (автор: Ожимальов И.Д.)

1. Первая стадия окисления β -ионона кислым раствором перманганата происходит классическим образом с разрывом двойных связей и окислением вторичных атомов углерода до кето-групп, первичных до карбоксильных. При этом помимо героновой кислоты **X** образуется молекула пировиноградной кислоты $\text{CH}_3\text{-C(O)-COOH}$. Окисление **X** сопровождается отщеплением уксусной кислоты и декарбоксилированием. Несложно предположить, что уксусная кислота образуется в результате разрыва C-C связи между 6 и 7 атомами углерода, а CO_2 – между 1 и 2 атомами, что характерно для α -кетокислот. Образовавшаяся 2,2-диметилглутаровая кислота **Y** превращается в 2,2-диметилантарную после γ -декарбоксилирования. Образование диметилмалоната **Z** происходит аналогично.



2. Стадия образования β -винил- β -ионола **A** представляет собой реакцию Гриньяра, где винил-магниевый бромид выступает в качестве нуклеофильного агента, атакующего карбонильный углерод, а последующий гидролиз магниевого алкоголята приводит к образованию третичного спирта. Далее на основе **A** происходит образование ильда фосфора **B**, что сопряжено с процессом аллильного сдвига, о чем можно догадаться по структуре конечного соединения. Образование **C** также начинается с синтеза реактива Гриньяра на основе 1,4-дибромбутена-2, который далее реагирует с ацеталем метилглиоксаля. В кислой среде происходит гидролиз ацетальных групп, а также превращение магниевых алкоголятов в спиртовые функции с последующей дегидратацией с образованием системы

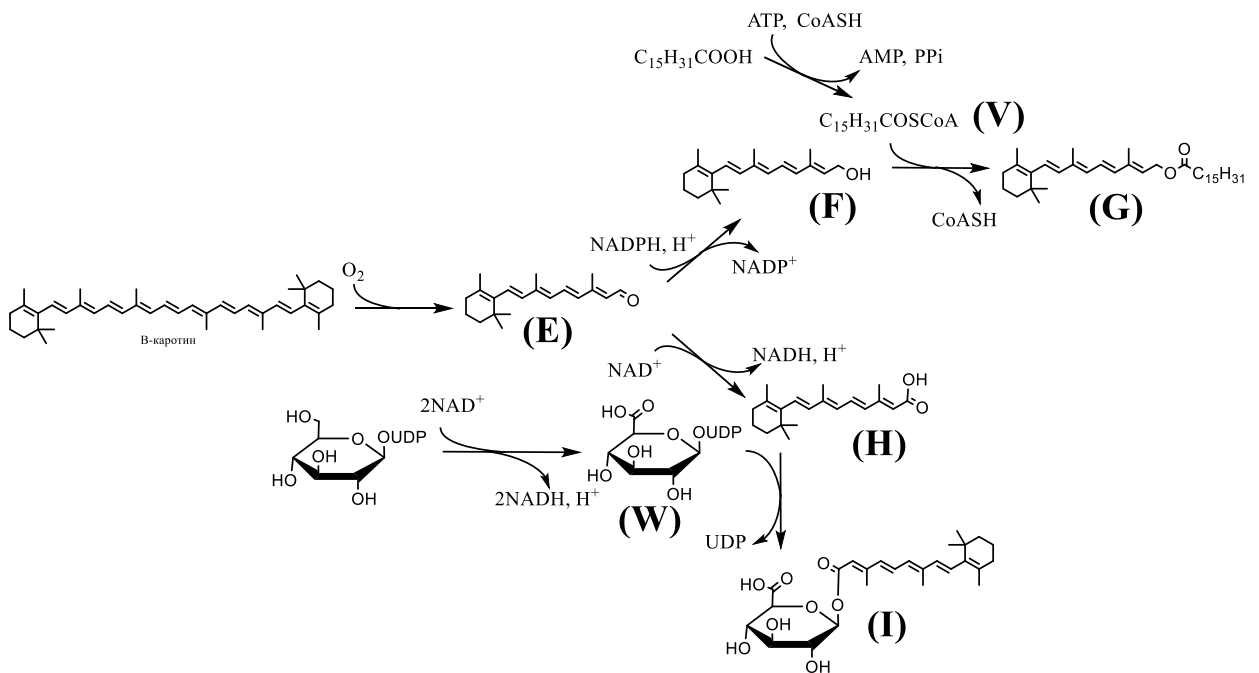
сопряженных двойных связей. В последней реакции диальдегид **D** вступает в реакцию Виттига с двумя эквивалентами **B**, образуя β -каротин.



3. В состав β -каротина входит 8 изопреноидных звеньев, что можно определить, исходя из структурной формулы, выделив соответствующие мономеры изопрена. С другой стороны, можно определить брутто-формулу β -каротина $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ и поделить на формулу изопрена C_5H_8 . $\text{C}_{40} : \text{C}_5 = 8$

4. Расщепление β -каротина в ходе диоксигеназной реакции приводит к образованию двух одинаковых молекул **E**, что говорит о присоединении кислорода по двойной связи, через которую проходит плоскость симметрии молекулы – то есть происходит окисление по 15 и 16 атомам углерода с образованием единственного продукта - ретиналя **E**. Характер функциональной группы **E** можно определить исходя из 1) стехиометрии реакции и побочных продуктов; 2) суффикса соединения (-аль говорит о принадлежности к классу альдегидов); 3) альдегидная группа может быть как восстановлена до **F**, так и окислена до **H**. Тогда становится понятно, что восстановление ретиналя **E** приводит к образованию ретинола **F**, а окисление – ретиноевой кислоты **H**. Образование **V** – типичная ацил-КоА-синтетазная реакция, в ходе которой синтезируется тиоэфир жирной кислоты с коферментом А с затратой энергии АТФ. Такая модификация жирной кислоты активирует ее для проведения дальнейшей реакции этерификации с ретинолом. Сложный эфир **G** является хорошей формой для запасания витамина А в силу своей высокой липофильности. UDP-глюкоза является формой глюкозы с активированной

аномерной гидроксильной группой – она используется для биосинтеза гликогена и структурных полисахаридов. При окислении двумя эквивалентами NAD^+ из UDP-глюкозы получается UDP-глюкуронат **W**, поскольку только первичный спирт способен подвергнуться четырех-электронному окислению до карбоновой кислоты – вторичные спирты 2, 3 и 4 положений окисляются двух-электронным переходом до кетонов. Продукт **W** может конъюгироваться с ретиноевой кислотой **H** для выведения избытков витамина А через кишечник в форме ретинил-глюкуронида **I**.



5. Витамин А относится к жирорастворимым витаминам, поскольку имеет длинный алифатический углеродный скелет - это не позволяет ему растворяться в водных растворах и выводиться с мочой или желчью. Однако после конъюгации с глюкуроновой кислотой, обладающей тремя полярными гидроксильными группами и карбоксильной группой, такой метаболит приобретает растворимость в воде и экскретируется в составе желчи.

6. Всего в молекуле ретиналя есть 6 сопряженных π -связей, значит при возбуждении электрон с ВЗМО ($n=6$) переходит на НСМО ($n=7$), а разница между этими энергетическими уровнями будет характеризовать энергию возбуждения. Длину потенциального ящика можно рассчитать как сумму длин связей сопряженной системы. В данном случае $L = 5L_{C-C} + 5L_{C=C} + L_{C=O} = 5 \cdot$

$$0,154\text{нм} + 5 \cdot 0,133\text{нм} + 0,121\text{нм} = 1,556 \text{ нм}$$

$$\Delta E_{\text{возб}} = \frac{n_{\text{НСМО}}^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n_{\text{ВЗМО}}^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(n_{\text{НСМО}}^2 - n_{\text{ВЗМО}}^2) h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E_{\text{возб}} = \frac{(7^2 - 6^2) \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1,556 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} = 3,235 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Энергия кванта света должна быть равна энергии возбуждения, поэтому

$$\Delta E_{\text{возб}} = E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E_{\text{возб}}}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{3,235 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 615 \text{ нм}$$

7. Зная из условия задачи, что человеческий глаз воспринимает только красный, синий и зеленый цвета, становится несложно соотнести длины волн в порядке их увеличения со спектром в направлении от синего до красного:

420 нм - синий

530 нм - зеленый

560 нм - красный

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Структурные формулы X-Z – по 1 баллу | 3*1 = 3 балла |
| 2. Структурные формулы A-D – по 2 балла | 4*2 = 8 баллов |
| 3. Определение количества изопреноидных звеньев | 1 балл |
| 4. Структурные формулы E-I, V, W – по 1 баллу | 7*1 = 7 баллов |
| 5. Идея об увеличении полярности (растворимости в воде) молекулы | 1 балл |
| 6. Верный расчет энергии возбуждения ретиналя – 2 балла | 2*2 = 4 балла |
| Верный расчет длины волны фотона – 2 балла | |
| 7. Правильное соотношение всех цветов и максимумов поглощения - 1 балл | 1 балл |
| Правильное соотношение одного цвета и максимума поглощения – 0,5 балла | |

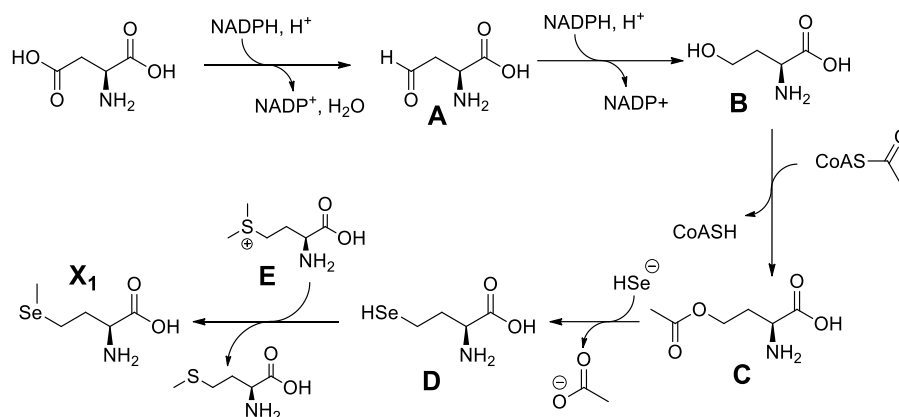
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Зарочинцев А.А)

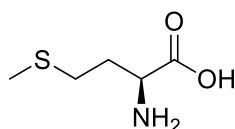
1. Первые две реакции в цепочке — двухэлектронное восстановление, что наталкивает на мысль о том, что одна из карбоксильных групп восстанавливается до спиртовой. Так как зашифрованная аминокислота должна быть способна встраиваться в белок, она должна быть α -аминокислотой, а это значит, что

восстанавливается карбоксигруппа бокового радикала. На третьей стадии ацетил-кофермент А ацилирует полученную спиртовую группу, после чего ацетатная группа заменяется на селенольную. Сравнив формулы соединения **E** с образующимся в последней реакции метионином, можно рассчитать, что они отличаются друг от друга на метильную группу. Следовательно, на последней стадии происходит метилирование селенольной группы S-метилметионином с образованием селенометионина.

Данные о том, что элемент **Y** проявляет только чётные степени окисления, а также цвет простого вещества (серый в «металлической» модификации, красный в моноклинной) однозначно указывают на селен.



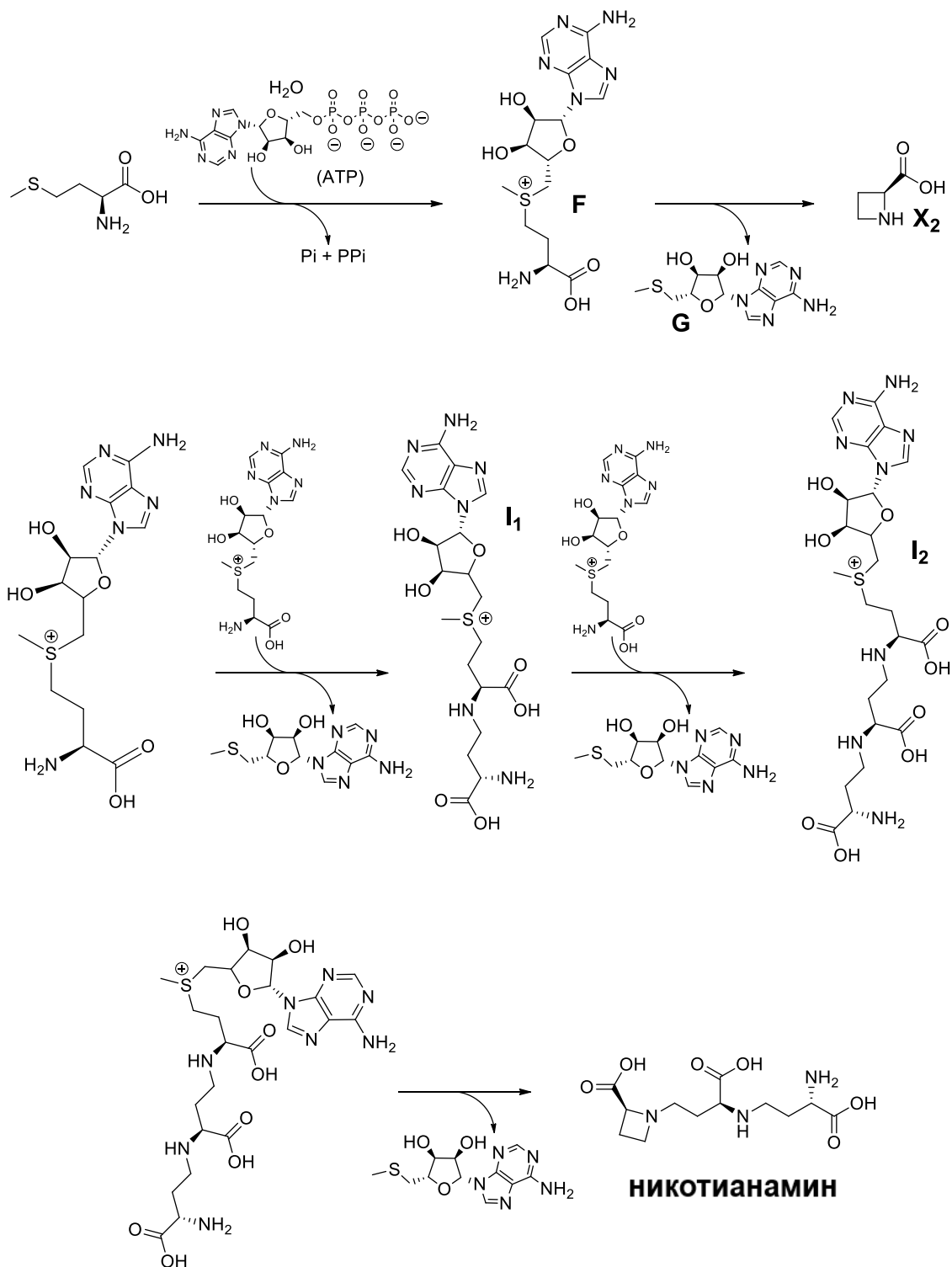
Как следует даже из названия аминокислоты, она замещает в белках метионин:



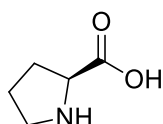
2. На первой стадии биосинтеза аминокислоты **X₂** происходит нуклеофильное замещение трифосфатной группы на метионин, ведущее к образованию S-аденозилметионина **F**. Далее без добавления других субстратов отщепляется S-метил-5'-тиоаденозин **G**. С учётом информации о том, что в **X₂** есть вторичная аминогруппа, это можно объяснить только циклизацией путём внутримолекулярного нуклеофильного замещения аминогруппой. Результат этой реакции — азетидин-2-карбоновая кислота **X₂**.

В синтезе никотианамина оба интермедиата **I₁** и **I₂** ациклические, поэтому циклизация происходит на последней, третьей стадии. Так как в синтезе задействованы три молекулы, первые две реакции будут межмолекулярным нуклеофильным замещением S-метил-5'-тиоаденозильных групп

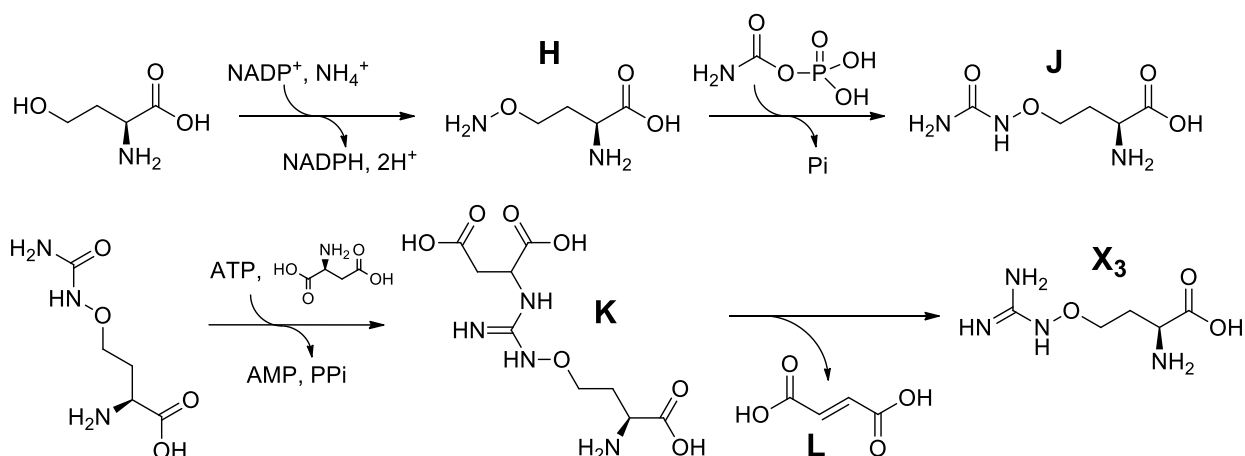
аминогруппами. Поскольку исходный S-аденозилметионин имеет (S)-конфигурацию углерода аминокислотного фрагмента, и ни одна из реакций не затрагивает хиральные атомы углерода, все три хиральных атома никотианамина имеют (S)-конфигурацию.



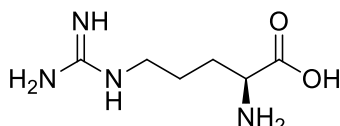
Единственная циклическая каноническая аминокислота (и единственная, содержащая вторичную аминогруппу) — пролин, поэтому логично предположить, что азетидин-2-карбоновая кислота замещает именно её.



3. Первая реакция биосинтетической цепочки включает в себя присоединение аммиака и двухэлектронное окисление. Так как амино- и карбоксигруппа должны оставаться нетронутыми, остаётся только гидроксильная группа, к которой и присоединяется аммиак посредством окислительного сочетания, образуя каналин **Н**. Дальнейшие реакции полностью аналогичны биосинтезу аргинина из орнитина. Сначала к каналину при реакции с карбамоилфосфатом присоединяется фрагмент мочевины с образованием N-гомосерилмочевины **Ж**. Затем аминогруппа аспарагиновой кислоты нуклеофильно атакует атом углерода карбамидного фрагмента (только такая реакция приведёт к образованию гуанидинового фрагмента) с образованием канаваниносукцината **К**. Наконец, последняя стадия синтеза — отщепление фумаровой кислоты с образованием конечного продукта, аминокислоты канаванин **Х₃**.

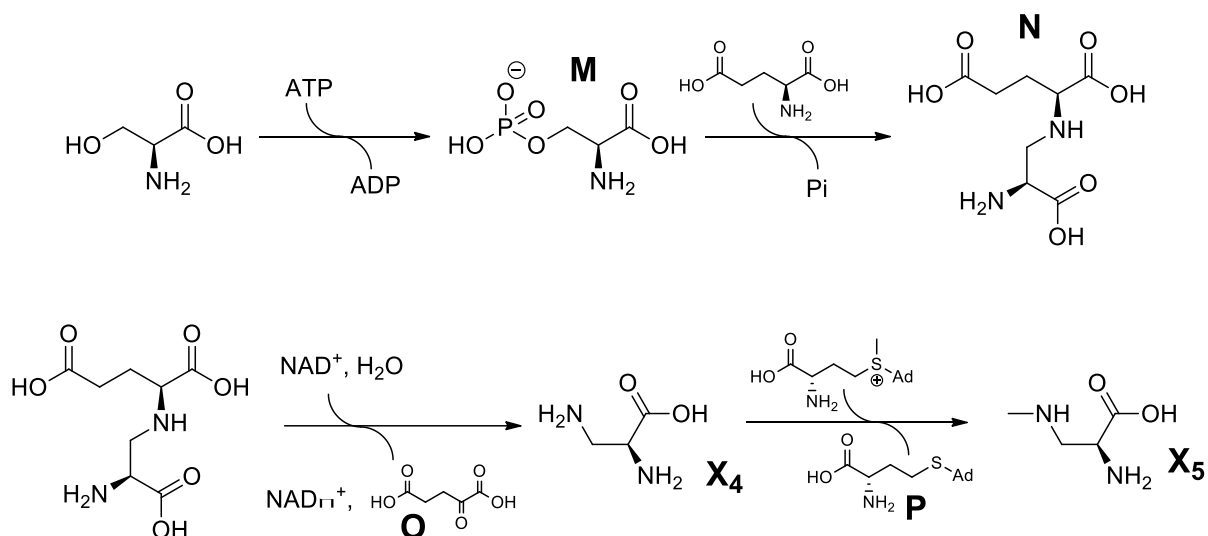


В белках канаванин замещает аргинин — единственную каноническую аминокислоту с гуанидиновым фрагментом.



4. На первой стадии синтеза серин фосфорилируется аденозинтрифосфатом по гидроксильной группе, чтобы активировать ее как уходящую группу. В результате нуклеофильной атаки α -аминогруппой глутаминовой кислоты отщепляется фосфат и образуется N-(2-амино-2-карбоксиэтил)глутаминовая кислота **Н**. Дальнейшее превращение подразумевает окисление аминогруппы с

последующим гидролизом. Единственный вариант окисления, подходящий по условию – окисление углерода в α -положении к карбоксильной и аминогруппам, поскольку последующий гидролиз ведёт к образованию α -кетоглутаровой кислоты **O**, участвующей в цикле Кребса. Второй продукт реакции – β -аминоаланин **X₄**. Брутто-формула **P** позволяет рассчитать, что финальная реакция – метилирование боковой аминогруппы с образованием β -метиলামиноаланина **X₅**.



Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Формулы A – E , X₁ по 1 баллу
Элемент Y – 0.5 балла
Указание на метионин – 0.5 балла | 7 баллов |
| 2. Формулы F , X₂ по 1 баллу
Формула G – 1 балл
Формулы I₁ , I₂ , никотианамина по 1.5 балла при правильной стереохимии, по 0.5 балла при неправильной
Указание на пролин – 0.5 балла | 8 баллов |
| 3. Формулы H – K , X₃ по 1 баллу
Формула L – 0.5 балла
Указание на аргинин – 0.5 балла | 5 баллов |
| 4. Формулы M, N , X₄ , X₅ – по 1 баллу
Формулы O, P – по 0.5 балла | 5 баллов |

Итого: 25 баллов

За идею задачи благодарю Полину и Антона Русиных за их статью «Неканонические аминокислоты. Биомолекулы, о которых не принято говорить».

Решение задачи 3 (автор: Ожимальов И.Д.)

1. Для вычисления энергии, выделяющейся в ходе реакции люминесценции, E_r необходимо вычислить энергию кванта света по формуле $E = h\nu$ и пересчитать это на моль субстрата. Границы диапазона энергии определяются максимальной и минимальной длиной волны кванта.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, E_r = EN_a = \frac{N_a hc}{\lambda}$$

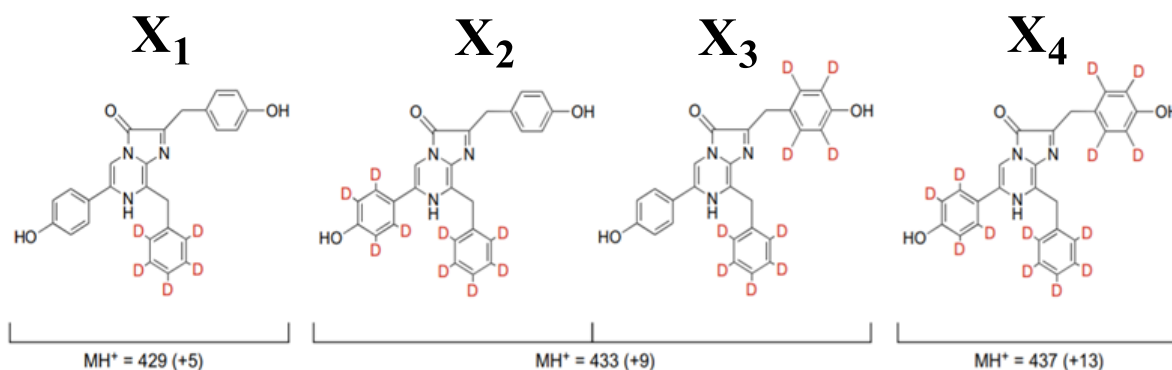
$$E_{r,min} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9} \cdot 1000} = 171 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$
$$E_{r,max} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9} \cdot 1000} = 299 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$

2. Смесь Phe, Tyr и 5D-Phe является смесью прекурсоров для синтеза целентеразина. При соединении немеченных аминокислот получается обычная форма целентеразина [Phe+Tyr+Tyr], однако X_1 , X_2 , X_3 , X_4 – формы целентеразина, в структуру, которых входят атомы дейтерия. Такой вывод можно сделать исходя из того, что их масса отличается от немеченной формы на несколько единиц (из данных масс-спектра):

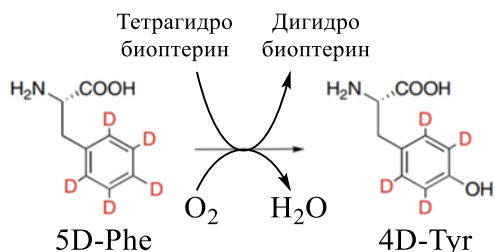
- X_1 отличается от целентеразина на 5 г/моль, что соответствует разнице Phe и D5-Phe. Значит X_1 – целентеразин состава [5D-Phe+Tyr+Tyr].

- X_2 , X_3 отличаются от целентеразина на 9 г/моль. Это может соответствовать целентеразину, синтез которого происходил из 5D-Phe и 4D-Tyr. Тогда X_2 , X_3 – это целентеразины состава [5D-Phe+4D-Tyr+Tyr] (положение меченного Tyr определяет возникновение двух разных изомеров)

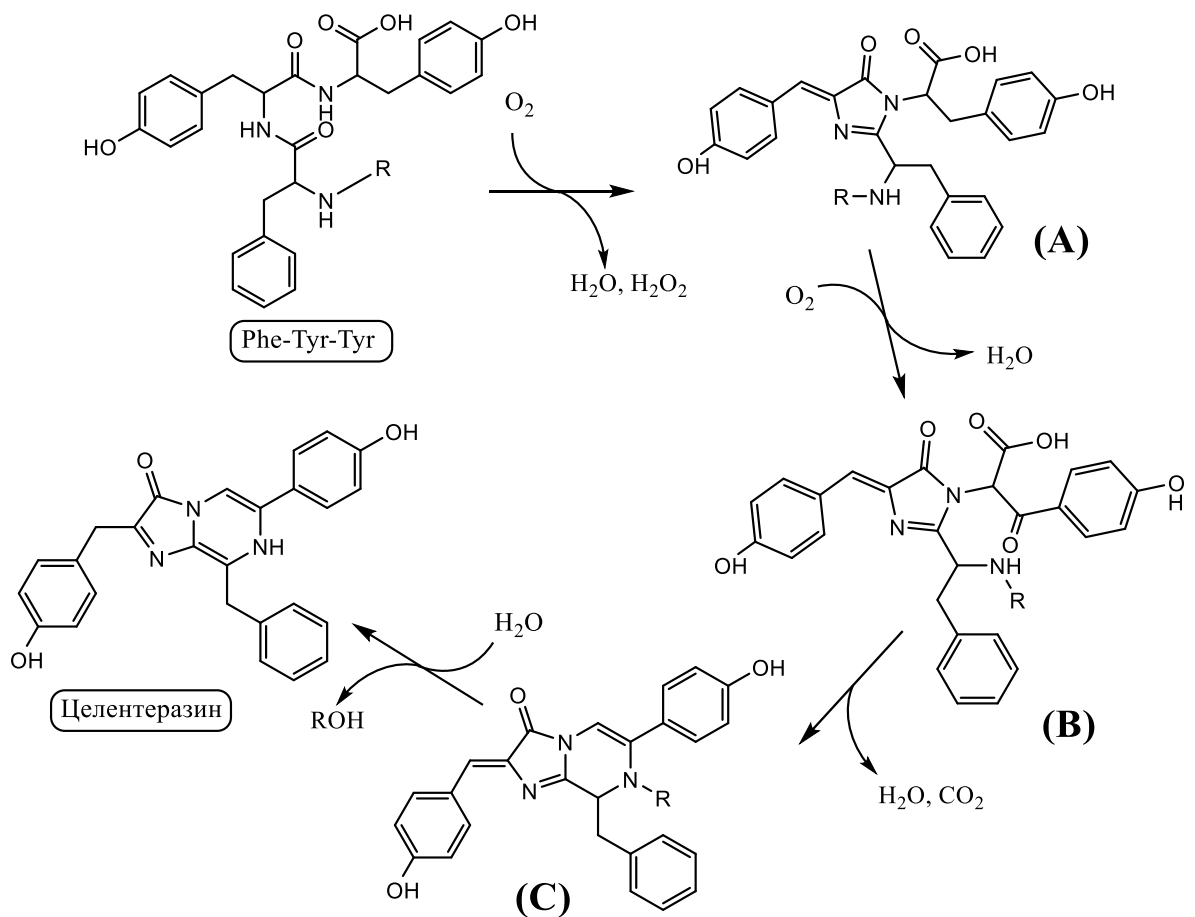
- X_4 тяжелее целентеразина на 13 г/моль, что соответствует структуре [5D-Phe+4D-Tyr+4D-Tyr]



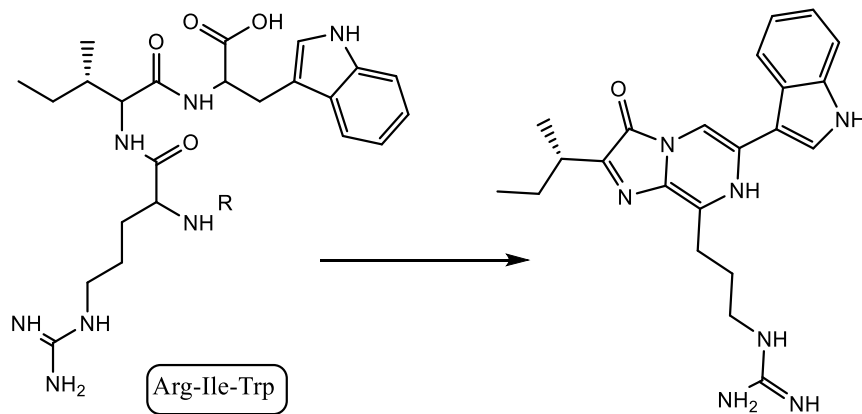
Такие модификации целентеразина возникают из-за того, что в организме Phe может преобразовываться в Tyr под действием фермента Phe-4-монооксигеназа. Аналогичное преобразование может произойти и с 5D-Phe, из которого и образуется 4D-Tyr (для решения достаточно написать окисление Phe с указанием [O] над стрелкой или другой аналогичной записью).



- Образование целентеразина происходит в 4 основных стадии. Как следует из условия на первой происходит конденсация с образованием имидазолинового цикла и его окисление до 5-бензилиденимидазолин-4-она. Далее гидроксيليруется бензильный атом углерода в остатке Tyr (вариант с окислением Phe исключается, так как в конечной структуре β -углерод Phe остается неокисленным); спиртовая группа окисляется до карбонильной. После этого протекает реакция декарбоксилирования единственно возможной карбоксильной группы и конденсации карбонильной функции с аминогруппой Phe, в результате чего формируется шестичленный цикл имидопирозинольного центра. На последней стадии происходит гидролиз с отщеплением R-заместителя у азота пирозинольного кольца (R – остаток полипептида) и происходит таутомеризация с образованием гетероциклического ароматического фрагмента конечного продукта.

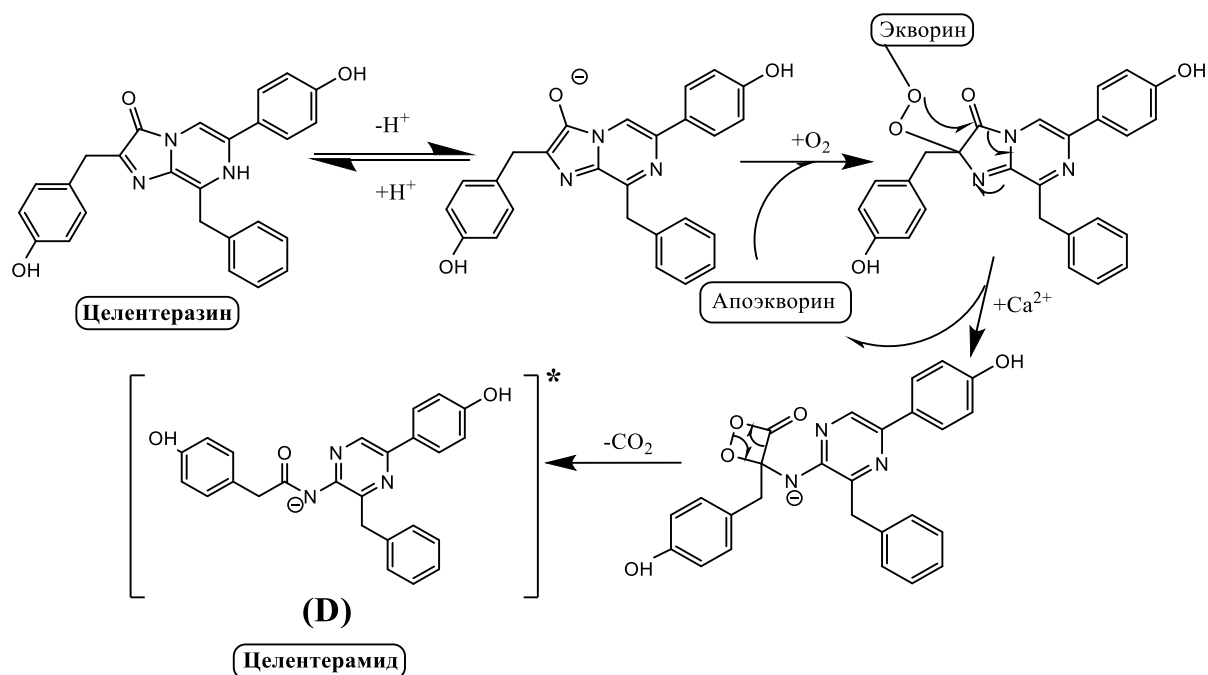


4. Люциферин из других аминокислот формируется точно так же, достаточно написать схему реакции:



5. Механизм свечения таков: сначала происходит отрыв протона от атома азота под влиянием основной аминокислоты, в связи с чем кетон переходит в енольную форму. Молекула кислорода присоединяется к целентеразину внутри апоэкворина, формируя переходный фермент-субстратный комплекс пероксицелентеразин-апоэкворин. Далее ионы кальция, связываясь с экворинном в аллостерическом центре фермента, меняют его конформацию, активируя его и позволяя реакции протекать дальше. Пероксицелентеразин

образует характерный нестабильный четырехчленный гетероцикл с двумя атомами кислорода, который претерпевает перегруппировку и выбрасывает молекулу CO₂ с образованием конечного продукта – целентерамида **D**.

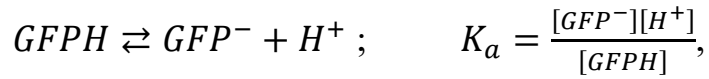


6. Отрыв и присоединение протона может осуществлять аминокислота, обладающая и кислотными и основными свойствами в заданном диапазоне рН. При рН 7,2 только гистидин (His) способен к кислотно-основному катализу – его рКа отличается от рН среды менее чем на 2, а значит в равновесии присутствуют обе формы – протонированная и депротонированная. Такой вывод можно сделать исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха.

$$pH - pKa = \lg \left(\frac{His}{HisH^+} \right)$$

Все остальные аминокислоты присутствуют только в одной из форм – их рКа отличается от рН более чем на 2 единицы, а значит концентрация их форм различается более чем в 100 раз.

7. Анализируя график, можно заметить, что светопоглощение максимально при более высоком уровне рН (8,0), в котором GFP существует в депротонированной форме.
8. В растворе устанавливается равновесие:



$$\text{откуда: } K_a = \frac{(c_0 - [GFPH])[H^+]}{[GFPH]} ; \quad [GFPH] = \frac{c_0[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Поскольку в растворе присутствует две формы GFPH и GFP⁻, то выражение для оптической плотности будет состоять из двух слагаемых (толщина равна 1 см):

$$A = \varepsilon_{GFPH}[GFPH] + \varepsilon_{GFP^-}[GFP^-].$$

Выражения для оптической плотности при рН=6.0 и рН=8.0 будут рассчитываться именно таким образом. Однако, несложно догадаться, что при рН=4.0 почти весь GFP существует в протонированной форме, тогда светопоглощение будет происходить только формой GFPH.

$$\begin{cases} A_{4.0} = \varepsilon_{GFPH}[GFPH]_{4.0}; \\ A_{6.0} = \varepsilon_{GFPH}[GFPH]_{6.0} + \varepsilon_{GFP^-}[GFP^-]_{6.0}; \\ A_{8.0} = \varepsilon_{GFPH}[GFPH]_{8.0} + \varepsilon_{GFP^-}[GFP^-]_{8.0}. \end{cases}$$

Далее следует расписать выражения для равновесных концентраций.

$$\begin{cases} A_{4.0} = \varepsilon_{GFPH} \cdot c_0; \\ A_{6.0} = \varepsilon_{GFPH} \frac{c_0 10^{-6}}{K_a + 10^{-6}} + \varepsilon_{GFP^-} c_0 \left(1 - \frac{10^{-6}}{K_a + 10^{-6}}\right); \\ A_{8.0} = \varepsilon_{GFPH} \frac{c_0 10^{-8}}{K_a + 10^{-8}} + \varepsilon_{GFP^-} c_0 \left(1 - \frac{10^{-8}}{K_a + 10^{-8}}\right). \end{cases}$$

Из спектров поглощения видим что при $\lambda = 500$ нм $A_{4.0} = 0,075$, $A_{6.0} = 0,2$, $A_{8.0} = 0,35$.

Обратите внимание, что для сокращения записей здесь и далее будут использоваться обозначения $c_0 = x$, $\varepsilon_{GFPH} = y$, $\varepsilon_{GFP^-} = z$, $K_a = k$

$$\begin{cases} 0,075 = xy; \\ \begin{cases} 0,2 = xy \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} + xz \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}}\right) \\ 0,35 = xy \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} + xz \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}}\right). \end{cases} \\ \begin{cases} \frac{0,075}{y} = x; \\ 0,2 = 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} + \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}}\right) \\ 0,35 = 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} + \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}}\right). \end{cases} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,2 - 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} = \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right) \\ 0,35 - 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} = \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right) \end{cases}$$

Поделив одно уравнение на другое, получаем:

$$\frac{0,2 - 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}}}{0,35 - 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}}} = \frac{\left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right)}{\left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right)}$$

Из этого уравнения $K_a = 8,15 \cdot 10^{-7}$; $pK_a = -\lg(8,15 \cdot 10^{-7}) = 6,08$

Система оценивания:

1. Верный расчет $E_{r,min}$ и $E_{r,max}$ – по 1 баллу **2*1 = 2 балла**
 2. Структурные формулы по X_1, X_2, X_3, X_4 – по 1 баллу **5*1 = 5 баллов**
 Схема реакции окисления Phe до Тур – 1 балл
 3. Структурные формулы А-С – по 1,5 балла **3*1,5 = 4,5 балла**
 4. Структурная формула люциферина **2 балла**
 5. Структурная формула D **2 балла**
 6. Указание на основные свойства гистидина с обоснованием **1,5 балла**
 7. Верный ответ на вопрос о форме GFP **1 балл**
 8. Верная запись уравнений оптической плотности при рН=6 и рН=8 – по 1 баллу **3*1+4 = 7 баллов**
- Идея об отсутствии формы GFP⁻ при рН=4.0 и запись уравнения оптической плотности при рН=4 – 1 балл
- Верный расчет pK_a - 4 балла

ИТОГО: 25 баллов

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Ерёмин В.В.)

1. При температуре T_{\pm} количества веществ равны, константа равновесия $K = 1$, стандартная энергия Гиббса $\Delta G^{\circ} = 0$, поэтому $T_{\pm} = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$.

2. Константа равновесия:

$$K = \frac{[P]}{[A]} = \frac{n(P)}{n(A)} = \frac{\chi_P}{\chi_A} = \frac{\chi_P}{1 - \chi_P}$$

$$\chi_P = \frac{K}{K + 1}$$

3. Получим точное выражение для зависимости $\chi_P(T)$.

Зависимость константы равновесия от температуры:

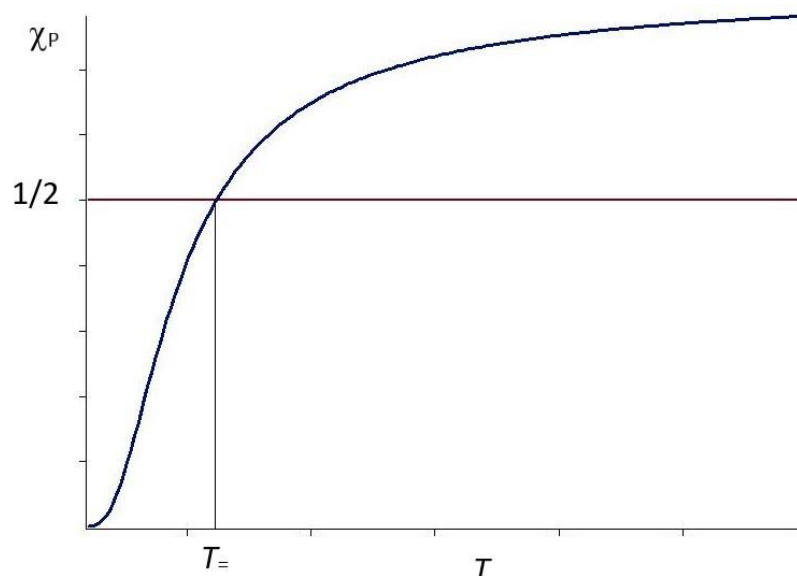
$$K(T) = e^{-\Delta G^{\circ} / (RT)} = e^{-\Delta H^{\circ} / (RT)} e^{\Delta S^{\circ} / R}$$

Зависимость мольной доли продукта от температуры:

$$\chi_P(T) = \frac{K}{K + 1} = \frac{e^{-\Delta H^{\circ} / (RT)} e^{\Delta S^{\circ} / R}}{e^{-\Delta H^{\circ} / (RT)} e^{\Delta S^{\circ} / R} + 1} = \frac{e^{\Delta S^{\circ} / R}}{e^{\Delta S^{\circ} / R} + e^{\Delta H^{\circ} / (RT)}} \sim \frac{a}{a + e^{b/T}},$$

где параметры a и b – положительные. При низкой температуре $\chi_P \rightarrow 0$, а при высокой – к постоянному значению, большему $1/2$ (см. ответ на вопрос 4). Функция – монотонно возрастающая. Она имеет перегиб, но его наличие в ответе не требуется и не оценивается.

Тот же самый вывод можно сделать качественно с помощью анализа зависимости стандартной энергии Гиббса от температуры. При низкой температуре преобладает энтальпийный фактор: $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \approx \Delta H^{\circ} > 0$, поэтому прямая реакция невыгодна и доля продукта в равновесной смеси мала. При высокой температуре преобладает энтропийный фактор, поэтому $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \approx -T\Delta S^{\circ} < 0$, прямая реакция выгодна, в равновесной смеси больше продукта.



$$4. \quad \chi_P(T) = \frac{e^{-\Delta H^\circ/(RT)} e^{\Delta S^\circ/R}}{1 + e^{-\Delta H^\circ/(RT)} e^{\Delta S^\circ/R}}$$

При $T \rightarrow \infty$ множитель $e^{-\Delta H^\circ/(RT)} \rightarrow 1$, поэтому предельное значение доли продукта равно:

$$\chi_P(\infty) = \frac{e^{\Delta S^\circ/R}}{1 + e^{\Delta S^\circ/R}}$$

Оно меньше единицы при любой температуре и любой энтропии изомеризации.

5. Реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой, если константа равновесия велика, $K \gg 1$, а стандартная энергия Гиббса – очень отрицательна. При положительном ΔS° это будет иметь место при высоких температурах.

6. При степени превращения x и начальном количестве n_0 к моменту времени t_x вещества А останется $n_0(1-x)$ моль.

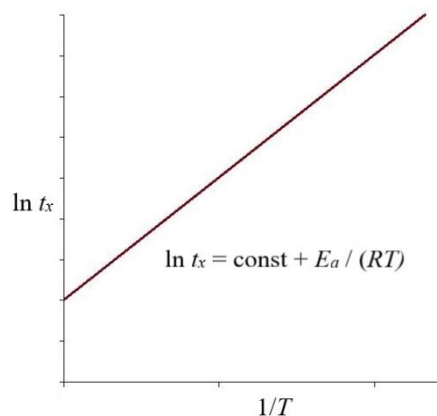
$$n_0(1-x) = n_0 e^{-kt_x}$$

$$t_x = \frac{-\ln(1-x)}{k} \sim \frac{1}{k}$$

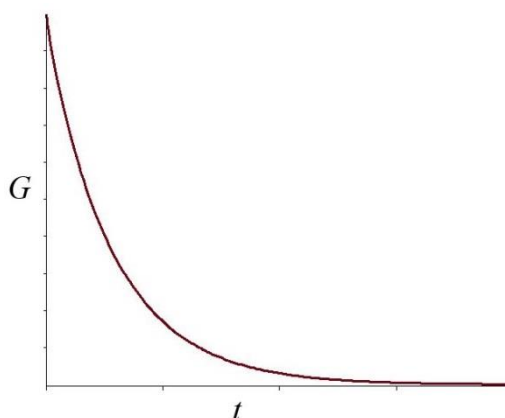
При любой степени превращения x соответствующее время t_x обратно пропорционально константе скорости, что позволяет применить уравнение Аррениуса:

$$t_x \sim \frac{1}{k} \sim e^{E_a/(RT)}$$

Эта зависимость будет прямолинейной в координатах $\ln t_x - 1/T$, причем наклон будет положительным, тангенс угла наклона равен E_a/R .



7. Если вначале было только вещество А, то прямая реакция $A \rightarrow P$ приводит к равновесному состоянию, т.е. в процессе реакции энергия Гиббса системы $A + P$ все время уменьшается (Второй закон термодинамики). Зависимость $G(t)$ – монотонно убывающая, с выходом на предел, соответствующий равновесному состоянию.



Система оценивания

1.	2 балла за K или ΔG° , 1 балл за правильную формулу. Ответ без выкладок – 1 балл из 3.	3 балла
2.	0.5 балла за любое выражение для K , 0.5 балла за выражение K через χ , 1 балл за правильный ответ. Ответ без выкладок – 1 балл из 2.	2 балла
3.	Монотонно возрастающая функция – 3 балла, значение меньше $1/2$ при низких температурах – 2 балла, предельное значение выше $1/2$ – 2 балла. Перегиб не оценивается. Правильный график без объяснения – 2 балла из 5. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	7 баллов

Система оценивания (продолжение)

4.	Функция $\chi(T)$ в явном виде – 1 балл, предельное значение экспоненты от энтальпии – 1 балл, правильный ответ – 1 балл. Неправильный ответ $\chi \rightarrow 1$, полученный из качественных соображений – 1.5 балла из 3. Правильный ответ без выкладок – 0 баллов. Если выкладки приведены в п. 3, полный балл.	3 балла
5.	Правильная связь необратимости со значениями K или ΔG° – 1 балл. Правильный ответ – 1 балл. Ответ без обоснования – 0 баллов.	2 балла
6.	2 балла – выражение для t_x через k (если перепутаны значения x и $1-x$ – 0 баллов). 1 балл – аррениусовская зависимость t_x от T . 1 балл – правильные координаты. 1 балл – график с подписанными осями и тангенс угла наклона. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	5 баллов
7.	Монотонно убывающая функция – 2 балла. Выход на предел – 1 балл. Ответ без обоснования – 50 % баллов. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Порядок реакции можно определить исходя из размерности константы скорости. Размерность k л·моль⁻¹·мин⁻¹ соответствует реакции второго порядка. Верным аргументом также является указание на то, что при щелочном гидролизе сложных эфиров лимитирующая стадия – присоединение гидроксид-иона к карбоксильному атому углерода. В то же время, определение порядка реакции по стехиометрическим коэффициентам не является корректным, поскольку рассматриваемая реакция не относится к элементарным.

2. Таня полагала, что константа скорости зависит от температуры линейно. В этом случае могут быть найдены коэффициенты зависимости:

$$0.012 = a \cdot 15 + b$$

$$0.028 = a \cdot 25 + b$$

Отсюда $a = 0.0016$ и $b = -0.012$. Стоит отметить, что перевод температуры в К не является необходимым в данном расчёте.

Если при повышенной температуре была найдена константа 0.06, то справедливо следующее:

$$0.06 = 0.0016 \cdot t - 0.012$$

Отсюда $t = 45$ °С (размерности величин в промежуточных расчётах для удобства опущены)

Коля в расчётах использовал правило Вант-Гоффа, которое не дано в явном виде в списке формул, но сформулировано в тексте задачи. Поскольку исходные температуры различаются на 10 °С, коэффициент Вант-Гоффа может быть найден как отношение исходных констант: $\gamma = 0.028/0.012 = 2.333$. Найдём температуру, для которой константа, рассчитанная по правилу Вант-Гоффа, будет равна $0.10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$:

$$\frac{0.1}{0.028} = 2.333^{\frac{t-25}{10}} \rightarrow \frac{t-25}{10} = \frac{\ln(3.57)}{\ln(2.333)} = 1.5 \rightarrow t = 40 \text{ °С}$$

Поскольку в уравнении фигурирует разность температур, переводить температуру в К нет необходимости.

Как следует из текста задачи, Лена считала константу скорости при той же температуре, что и Таня, поэтому на месте вопроса в этой строке таблице должно стоять значение $t = 45$ °С.

Если объединить все постоянные величины в уравнении Эйринга в одну константу, то его можно записать в виде:

$$k = B \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Знание констант скорости при двух температурах позволяет вычислить параметры уравнения следующим образом:

$$\Delta H^\ddagger = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1T_2}{k_2T_1}\right) = \frac{8.314 \cdot 288 \cdot 298}{10} \ln\left(\frac{0.028 \cdot 288}{0.012 \cdot 298}\right) = 58000 \text{ Дж / моль}$$

$$B = \frac{k}{T} e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{0.028}{298} e^{\frac{58000}{8.314 \cdot 298}} = 1.38 \cdot 10^6$$

Полученные параметры затем могут быть использованы для нахождения константы скорости при 60 °С:

$$k = B \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = 1.38 \cdot 10^6 \cdot 333 \cdot e^{-\frac{58000}{8.314 \cdot 333}} = 0.37 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

3. Вычислим сперва верное значение константы. Для этого необходимо найти значение энергии активации:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{8.314 \cdot 288 \cdot 298}{10} \ln\left(\frac{0.028}{0.012}\right) = 60500 \text{ Дж / моль}$$

Константа скорости при 45 °С затем может быть найдена согласно уравнению:

$$k_1 = k_2 \cdot e^{\frac{(T_1 - T_2)E}{RT_1T_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{20 \cdot 60500}{8.314 \cdot 318 \cdot 298}} = 0.13$$

Как видно, это значение заметно отличается от представленного в таблице.

Очевидно, что ошибка, допущенная Леной, идеологическая, а не расчётная. При работе с уравнением Аррениуса наиболее частая ошибка – использование при расчёте температуры в °С. Проверим это предположение:

$$E^* = \frac{Rt_1t_2}{t_1 - t_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{8.314 \cdot 15 \cdot 25}{10} \ln\left(\frac{0.028}{0.012}\right) = 264.35$$

$$k_1^* = k_2 \cdot e^{\frac{(t_1 - t_2)E}{Rt_1t_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{20 \cdot 264.35}{8.314 \cdot 25 \cdot 45}} = 0.05$$

Как видно, рассчитанное таким образом значение совпадает с числом, полученным Леной.

4. Реакция протекала при 20 °С. Рассчитаем константу скорости при этой температуре. Для этого подойдёт практически любой способ, кроме линейной экстраполяции. Воспользуемся, например, уравнением Аррениуса, используя ранее найденную энергию активации:

$$k_1 = k_2 \cdot e^{\frac{(T_1 - T_2)E}{RT_1T_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{5 \cdot 60500}{8.314 \cdot 293 \cdot 298}} = 0.0185$$

Для описания зависимости концентрации от времени может быть использовано уравнение:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

или

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + C_0kt} = \frac{1}{1 + 0.1 \cdot 0.0185 \cdot 3 \cdot 24 \cdot 60} = 0.1112$$

Для корректного расчёта время необходимо предварительно перевести в минуты. Как видно, концентрация реагентов в растворе осталась довольно высокой – 11.1 % от начальной.

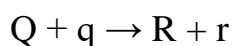
Аналогичный расчёт (оценка), сделанный на основании правила Вант-Гоффа или уравнения Эйринга, засчитывается как правильный.

Система оценивания

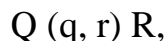
1.	Порядок реакции с верным обоснованием (без обоснования – 0 баллов)	2 балла
2.	Верно найденные значения температур 3×2 балла Расчёт параметров уравнения Эйринга Расчёт константы скорости при 60 °С по уравнению Эйринга	6 баллов 3 балла 3 балла
3.	Верное значение константы скорости Объяснение ошибок в расчёте	3 балла 2 балла
4.	Константа скорости при 20 °С, рассчитанная любым способом Доля оставшегося эфира (из них молярная концентрация – 2 балла)	3 балла 3 балла
		Итого: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Богородская М.А.)

Для ядерной реакции

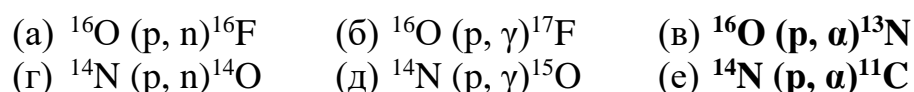


где Q и R – материнское и дочернее ядра, q и r – налетающая и вылетающая частицы, соответственно, используем общепринятую форму записи:



В результате ядерной реакции нуклид элемента Y превращается в радионуклид элемента X, что позволяет из числа вылетающих частиц вычеркнуть дейтроны и тритоны (так как в реакциях (p,d) и (p,t) количество протонов не изменяется). Остаются реакции с вылетом нейтронов, α-частиц или γ-квантов: (p, n), (p, α) и (p, γ), причем в них порядковый номер элемента изменяется на единицу. Следовательно, порядковые номера элементов Y и X тоже отличаются на единицу (так как Y превращается в X). Таких элементов, входящих в состав воздуха, только два: азот и кислород.

Поскольку материалом мишени являются простые вещества природного изотопного состава, следовательно, материнскими ядрами являются самые распространенные легкие нуклиды: ^{16}O (99,757 ат. %) или ^{14}N (99,636 ат. %), в противном случае использовали бы изотопно-обогащенную мишень. Рассмотрим возможные пары реакций:



В реакциях (г) и (д) получаются радионуклиды кислорода, но по условию целевой радионуклид должен принадлежать третьему элементу. Следовательно, целевым радионуклидом $*\mathbf{Z}$ в обеих парах реакций может быть только фтор, который получается по реакциям (а) или (б). В этом случае для химической стабилизации фтора должен применяться азот (что уже необычно) с образованием NF_3 . При восстановлении алюмогидридом лития NF_3 не образуется ничего (кроме аммиака) способного реагировать с концентрированной иодоводородной кислотой:



Этот путь заводит в тупик. Кроме того, ни одна природная аминокислота не содержит фтора (в условии задачи предлагается изотопно-меченое соединение, т. е. содержащее радиоактивный атом вместо стабильного того же самого элемента).

Остаются две ядерные реакции: (в) и (е). Но именно радионуклид ${}^{11}\text{C}$ (реакция (е)) является целевым $*\mathbf{Z}$, так как принадлежит элементу, отличному от мишеных элементов (в отличие от ${}^{13}\text{N}$) и стабилизируется в форме ${}^{11}\text{CO}_2$ (вещество **В**).

Таким образом,

\mathbf{X} – N (стабильные изотопы ${}^{14}\text{N}$, ${}^{15}\text{N}$), \mathbf{A} – N_2

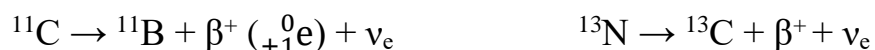
\mathbf{Y} – O (стабильные изотопы ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$), \mathbf{B} – O_2

\mathbf{Z} – C (стабильные изотопы ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$)

$*\mathbf{Z}$ – ${}^{11}\text{C}$

$*\mathbf{X}$ – ${}^{13}\text{N}$

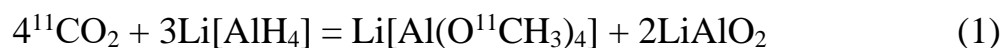
Уравнения радиоактивного распада ${}^{11}\text{C}$ и ${}^{13}\text{N}$ (электронное нейтрино ν_e необязательно указывать):



Уравнения ядерных реакций, происходящих при бомбардировке протонами ядер ${}^{14}\text{N}$ и ${}^{16}\text{O}$:



Уравнения химических реакций:



(принимается также любая разумная форма алюмината лития)



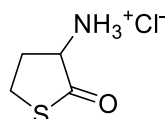
$^{11}\text{CH}_3\text{I}$ – радиоактивный предшественник (вещество Д).

В состав гидрохлорида тиолактона кроме углерода и водорода обязательно должны входить атомы S, O, Cl и N (аминогруппа обеспечивает основность тиолактона и необходима в аминокислоте). Найдем молярную массу остатка тиолактона за исключением массы n атомов углерода. Масса остатка должна быть больше суммы масс S, N, O и Cl: $32.07 + 14.01 + 35.45 + 16 = 97.53$)

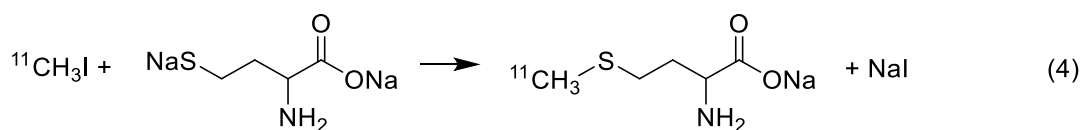
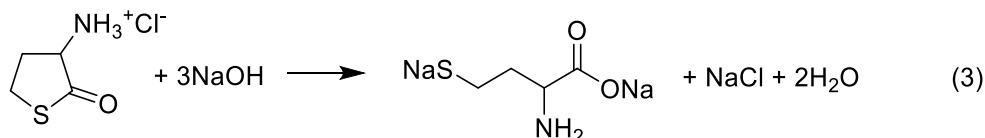
$$M(\text{остатка}) = \frac{12.01n}{0.3126} - 12.01n = 26.41n$$

n	1	2	3	4	5
$M(\text{остатка})$	26.41	52.82	79.23	105.64	132.05

Подходит $n = 4$, формула гидрохлорида тиолактона – $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClNOS}$:



При его щелочном гидролизе получается натриевая соль гомоцистеина (вещество Ж):

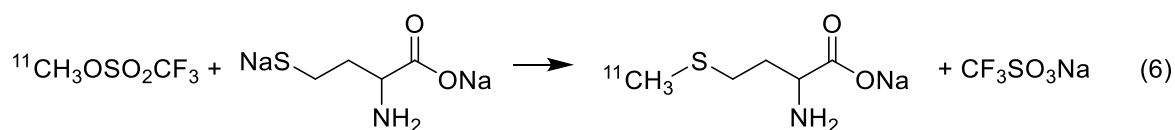


Рассчитаем РХВ и активность на момент окончания синтеза (общее время синтеза $5 + 17 = 22$ мин) методом (а):

$$\text{РХВ}_a = \eta_I \cdot \eta_{II} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}}\right) = 0.8 \cdot 0.55 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 22}{20.39}\right) = 0.21 \text{ (21 \%)}$$

$$A_a = 6.7 \cdot 10^{10} \cdot 0.21 = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ (Бк)}$$

Уменьшить время синтеза и сократить потери на распад позволяет использование более «хорошо уходящей», чем иодид, группы в реакции $\text{S}_{\text{N}}2$, например, трифлатной:



Сокращается общее время синтеза ($10 + 5 + 2 = 17$ мин) и увеличивается выход реакции замещения

$$\text{РХВ}_6 = 0.8 \cdot 0.85 \cdot 0.95 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 17}{20.39}\right) = 0.36 \text{ (36 \%)}$$

$$A_6 = 6.7 \cdot 10^{10} \cdot 0.36 = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ (Бк)},$$

что позволяет увеличить количество диагностических процедур более, чем в полтора раза.

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	Элементы X , Y , Z – по 1 баллу, изотопы каждого элемента – по 0.5 балла суммарно (по 0.25 балла за каждый изотоп С и N, по 0.17 балла за каждый изотоп O).	4.5 балла
2.	2 нуклида по 1 баллу.	2 балла
3.	2 уравнения – по 0.75 балла.	1.5 балла
4.	Вещества A , B – по 0.5 балла, остальные 7 веществ по 1 баллу, название аминокислоты – 0.5 балла.	8.5 баллов
5.	2 уравнения – по 0.75 балла.	1.5 балла
6.	4 уравнения – по 1 баллу.	4 балла
7.	2 расчета РХВ – по 1 баллу, 2 расчета активности – по 0.5 балла. За каждый неучтенный фактор в РХВ – минус 0.25, за неверное время – минус 0.25 балла.	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺¹	6	0.77
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Cu ⁺³	6(НС)	0.54
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	6	0.912
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	6	0.89
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	4	1.75	Er ⁺³	8	1.004
Au ⁺¹	6	1.37	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺²	6(НС)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	8	1.42	Co ⁺³	6(НС)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(BC)	0.80	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺²	6(НС)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(НС)	0.61
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Ca ⁺²	6	1.00	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(НС)	0.55
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Cd ⁺²	4	0.78	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	8	1.10	Cu ⁺¹	4	0.60	Gd ⁺³	6	0.938

Ион	КЧ*	Радиус
Gd ⁺³	8	1.053
Ge ⁺²	6	0.73
Ge ⁺⁴	4	0.39
Ge ⁺⁴	6	0.53
Hf ⁺⁴	4	0.58
Hf ⁺⁴	6	0.71
Hf ⁺⁴	8	0.83
Hg ⁺¹	6	1.19
Hg ⁺²	2	0.69
Hg ⁺²	4	0.96
Hg ⁺²	6	1.02
Hg ⁺²	8	1.14
Ho ⁺³	6	0.901
Ho ⁺³	8	1.015
Ho ⁺³	10	1.12
I ⁻¹	6	2.20
In ⁺³	4	0.62
In ⁺³	6	0.80
In ⁺³	8	0.92
Ir ⁺³	6	0.68
Ir ⁺⁴	6	0.625
Ir ⁺⁵	6	0.57
K ⁺¹	6	1.38
K ⁺¹	8	1.51
K ⁺¹	10	1.59
K ⁺¹	12	1.64
La ⁺³	6	1.032
La ⁺³	8	1.16
La ⁺³	10	1.27
La ⁺³	12	1.36
Li ⁺¹	4	0.59
Li ⁺¹	6	0.76

Ион	КЧ*	Радиус
Li ⁺¹	8	0.92
Lu ⁺³	6	0.861
Lu ⁺³	8	0.977
Mg ⁺²	4	0.57
Mg ⁺²	6	0.72
Mg ⁺²	8	0.89
Mn ⁺²	8	0.96
Mn ⁺²	4(BC)	0.66
Mn ⁺²	5(BC)	0.75
Mn ⁺²	6(BC)	0.83
Mn ⁺²	6(HC)	0.67
Mn ⁺³	6(BC)	0.645
Mn ⁺³	6(HC)	0.58
Mn ⁺⁴	4	0.39
Mn ⁺⁴	6	0.53
Mn ⁺⁵	4	0.33
Mn ⁺⁶	4	0.255
Mn ⁺⁷	4	0.25
Mn ⁺⁷	6	0.46
Mo ⁺³	6	0.69
Mo ⁺⁴	6	0.65
Mo ⁺⁵	4	0.46
Mo ⁺⁵	6	0.61
Mo ⁺⁶	4	0.41
Mo ⁺⁶	6	0.59
N ⁻³	4	1.46
Na ⁺¹	4	0.99
Na ⁺¹	6	1.02
Na ⁺¹	8	1.18
Na ⁺¹	12	1.39
Nb ⁺³	6	0.72
Nb ⁺⁴	6	0.68

Ион	КЧ*	Радиус
Nb ⁺⁴	8	0.79
Nb ⁺⁵	4	0.48
Nb ⁺⁵	6	0.64
Nb ⁺⁵	8	0.74
Nd ⁺²	8	1.29
Nd ⁺³	6	0.983
Nd ⁺³	8	1.109
Nd ⁺³	12	1.27
Ni ⁺²	4	0.55
Ni ⁺²	6	0.69
Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
O ⁻²	4	1.38
O ⁻²	6	1.40
O ⁻²	8	1.42
OH ⁻¹	2	1.32
OH ⁻¹	4	1.35
OH ⁻¹	6	1.37
Os ⁺⁴	6	0.63
Os ⁺⁵	6	0.575
Os ⁺⁶	6	0.545
Os ⁺⁷	6	0.525
Os ⁺⁸	4	0.39
Pb ⁺²	4	0.98
Pb ⁺²	6	1.19
Pb ⁺²	8	1.29
Pb ⁺²	10	1.40
Pb ⁺²	12	1.49
Pb ⁺⁴	4	0.65
Pb ⁺⁴	6	0.775
Pb ⁺⁴	8	0.94

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	4	0.64	Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.50
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.70
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.60	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.80	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.70	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																	2 He 4.003	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	* 72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207,2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
**	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

Электрохимический ряд напряжений металлов

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

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

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

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 М) H – нерастворимо (< 10⁻³ М) – – не может быть выделено из воды или данные отсутствуют