

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА
(РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТУРОВ)**

«Сириус»

2023

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

Андреев М.Н., Бачева А.В., Беззубов С.И., Белоусов Ю.А.,
Болматенков Д.Н., Денисов В.С., Долженко В.Д., Дроздов А.А.,
Ерёмин В.В., Жомин Г.М., Каргов С.И., Качмаржик А.Д.,
Крысанов Н.С., Курамшин Б.К., Лубов Д.П., Ожималов И.Д.,
Пошехонов И.С., Романов А.С., Ростовский Н.В., Сальников О.Г.,
Серяков А.А., Спасюк П.В., Трофимов И.А., Феоктистова А.В.,
Ястребова Е.О.

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

Оглавление

Первый теоретический тур	5
Девятый класс	5
<i>Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.).....</i>	<i>5</i>
<i>Решение задачи 9-2 (автор: Беззубов С.И.)</i>	<i>8</i>
<i>Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>11</i>
<i>Решение задачи 9-4 (автор: Крысанов Н.С.):.....</i>	<i>14</i>
<i>Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)</i>	<i>17</i>
Десятый класс	20
<i>Решение задачи 10-1 (автор: Феокистова А.В.)</i>	<i>20</i>
<i>Решение задачи 10-2 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>24</i>
<i>Решение задачи 10-3 (автор: Романов А.С.).....</i>	<i>26</i>
<i>Решение задачи 10-4 (автор: Сальников О.Г.).....</i>	<i>29</i>
<i>Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д. Н.)</i>	<i>32</i>
Одиннадцатый класс	35
<i>Решение задачи 11-1 (авторы: Пошехонов И.С., Спасюк П.В.).....</i>	<i>35</i>
<i>Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)</i>	<i>37</i>
<i>Решение задачи 11-3 (автор: Денисов В.С.).....</i>	<i>41</i>
<i>Решение задачи 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	<i>45</i>
<i>Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)</i>	<i>51</i>
Второй теоретический тур.....	54
Неорганическая химия.....	54
<i>Решение задачи 1 (автор: Беззубов С.И.).....</i>	<i>54</i>
<i>Решение задачи 2 (автор: Крысанов Н.С.)</i>	<i>57</i>
<i>Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.).....</i>	<i>59</i>
<i>Решение задачи 4 (авторы: Ястребова Е.О.)</i>	<i>63</i>
<i>Решение задачи 5 (автор: Белоусов Ю.А.)</i>	<i>67</i>
<i>Решение задачи 6 (автор: Курамышин Б.К.).....</i>	<i>71</i>

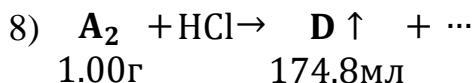
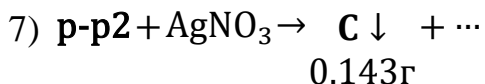
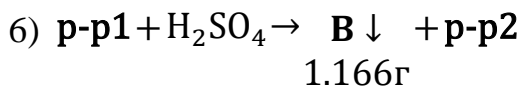
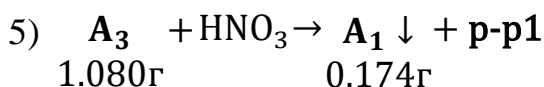
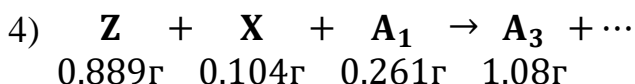
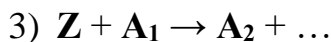
Органическая химия.....	75
<i>Решение задачи 1 (автор: Лубов Д.П.)</i>	75
<i>Решение задачи 2 (автор: Трофимов И.А.)</i>	82
<i>Решение задачи 3 (автор: Ростовский Н.В.)</i>	87
<i>Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.)</i>	91
<i>Решение задачи 5 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	99
Химия и жизнь	106
<i>Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.)</i>	106
<i>Решение задачи 2 (автор: Денисов В.С., Ожималов И.Д.)</i>	113
<i>Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.)</i>	118
Физическая химия	122
<i>Решение задачи 1 (автор: Жомин Г.М.):</i>	122
<i>Решение задачи 2 (автор: Болматенков Д. Н.)</i>	125
<i>Решение задачи 3 (автор: Жомин Г. М.):</i>	129
<i>Решение задачи 4 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	132
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	137
Электрохимический ряд напряжений металлов	138
Растворимость солей, кислот и оснований в воде	138

Первый теоретический тур

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

1. Запишем схемы реакций, приведённых в условии задачи:



Y – это нерастворимый карбонат металла M , Z – это нитрат.

Белым творожистым осадком C может быть хлорид серебра. Найдем его количество вещества: $\nu(AgCl) = 0.143/143.32 = 0.998$ ммоль ≈ 1 ммоль.

Источником хлорид-ионов может быть только X , т.к. A_1 , выпадает в осадок в реакции 6 после добавления азотной кислоты. Значит, X – хлорид металла M .

Мы можем вычислить молярную массу вещества X в расчете на один атом хлора, примерно равна 104 г/моль, т.е. молярная масса металла M равна $68.5 \cdot n$, где n – число атомов хлора на формульную единицу хлорида. При $n = 2$ $M(M) = 137$ г/моль $\Rightarrow M$ – барий. Значит $X = BaCl_2$; $Y = BaCO_3$; $Z = Ba(NO_3)_2$; $B = BaSO_4$; $C = AgCl$.

Количество осадка сульфата бария $\nu(BaSO_4) = 1.166/233.4 \approx 5$ ммоль. Таким образом, мольное отношение атомов бария и хлора в соединении A_3 равно 5 : 1.

Барий двухзарядный катион, значит соединение A_3 содержит ещё три трёхзарядных аниона. В расчёте на 1 атом хлора молярная масса A_3 составляет примерно

1080 г/моль. Нужно понимать, что точность молярной массы достаточно низкая, т.к. последняя значащая цифра не известна. Вычислим массу неизвестного трехзарядного аниона, для этого вычтем из молярной массы A_3 молярную массу хлора и 5 атомов бария, затем поделим на 3:

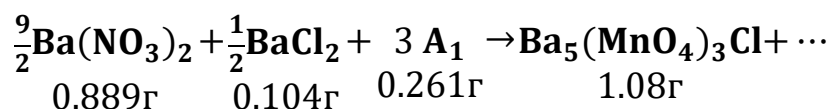
$$(1080 - 35.5 - 137.5)/3 \approx 119.8 \text{ г/моль}$$

Судя по методу синтеза, спекание A_1 с карбонатом и нитратом бария, неизвестный анион должен содержать атомы кислорода, вычтем массу кислорода из массы аниона:

Состав аниона	ЭO_2^{3-}	ЭO_3^{3-}	ЭO_4^{3-}	ЭO_5^{3-}
Масса Э, г/моль	87.8	71.8	55.8	39.8

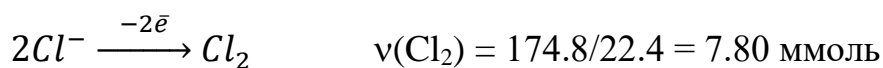
Для состава ЭO_4^{3-} по массе подходит железо, однако при обработке азотной кислотой в растворе не может быть фиолетового FeO_4^{2-} . Так как точность вычисления молярной массы $M(A_3)$ невысока, близким по массе и подходящим по свойствам является марганец, в кислой среде при диспропорционировании марганца (V) можно ожидать образование розового раствора перманганата.

Таким образом, $A_3 = \text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$. Тогда реакция 4 выглядит так:

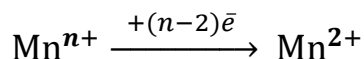


В расчёте на один атом марганца $M(A_1) = 87$ г/моль, т.е. $A_1 = \text{MnO}_2$.

В реакции 3, нитрат бария и диоксид марганца реагируют между собой, при этом образуется манганат бария A_2 при его взаимодействии с концентрированной соляной кислотой выделяется хлор (газ D).



Как известно, в кислой среде Mn восстанавливается до степени окисления +2:



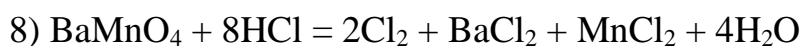
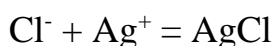
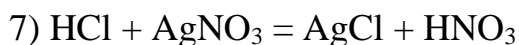
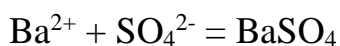
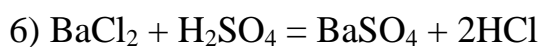
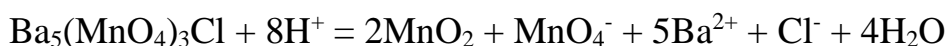
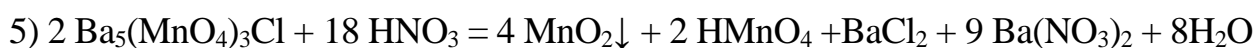
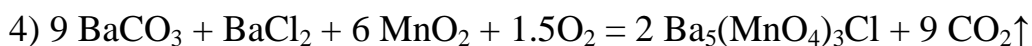
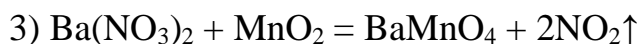
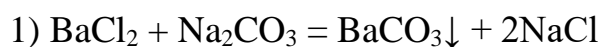
Тогда молярная масса A_2 в расчете на один атом марганца равна

$$M(A_2) = \frac{n-2}{2} \frac{1.00}{7.80 \cdot 10^{-3}} \approx (64n - 128) \text{ г/моль.} \quad \text{При } n = 6 \quad M(A_2) = 256 \text{ г/моль,}$$

следовательно, A_3 – это BaMnO_4 .

X	Y	Z	A₁	A₂	A₃	B	C	D
BaCl ₂	BaCO ₃	Ba(NO ₃) ₂	MnO ₂	BaMnO ₄	Ba ₅ (MnO ₄) ₃ Cl	BaSO ₄	AgCl	Cl ₂

2. Уравнения реакций:



3. Вычислим массовые доли веществ в растворе



$$v(\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}) = 3.000 / 1078.9 = 2.781 \text{ ммоль}$$

$$v(\text{Cl}_2) = 9/2 \cdot 2.781 = 12.51 \text{ ммоль} \quad m(\text{Cl}_2) = 0.887 \text{ г}$$

$$v(\text{BaCl}_2) = 5 \cdot 2.781 = 13.90 \text{ ммоль} \quad m(\text{BaCl}_2) = 2.895 \text{ г}$$

$$v(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot 2.781 = 8.342 \text{ ммоль} \quad m(\text{MnCl}_2) = 1.050 \text{ г}$$

$$v(\text{HCl в р-ции}) = 24 \cdot 2.781 = 66.74 \text{ ммоль} \quad m(\text{HCl}) = 2.433 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора}) = 50.00 + 3.00 - 0.887 = 52.113 \text{ г}$$

$$m(\text{HCl осталось}) = 50 \cdot 0.3 - 2.433 = 12.567 \text{ г}$$

В-во	BaCl ₂	MnCl ₂	HCl
Массовая доля, %	5.56	2.01	24.11

Система оценивания:

1	Каждое вещество по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнения реакций 1-8 по 1 баллу	8 баллов
3	Массовая доля каждого вещества – 1 балл	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Из максимально возможного значения плотности кристаллов можно оценить верхнюю границу по молярной массе вещества **A**:

$$\rho = \frac{Mr(A) \text{ кг} \times \text{моль}^{-1} \times 10^{-3} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \text{ м}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}} < 2,2 \text{ кг/м}^3,$$

откуда $Mr(A) < 100,5 \text{ г/моль}$.

1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	2	1	1	1	8	14	16	15	7	2	1	1	1
1	2	1	1	1	1	1	1	3	13	28	39	29	14	3	1	1	1
1	1	1	2	1	1	1	1	4	16	34	77	35	17	5	1	1	1
2	1	1	1	1	1	3	5	10	14	34	37	32	13	2	1	2	1
1	1	1	1	1	3	12	16	11	12	13	16	11	8	1	1	1	1
2	1	1	1	1	11	19	26	30	21	11	3	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	5	18	28	55	63	54	27	19	2	1	1	2	1	1
1	1	2	8	18	36	64	98	119	104	57	28	13	1	1	1	1	1
1	1	1	2	16	33	68	102	156	101	62	32	14	3	1	2	1	1
2	1	3	3	17	30	57	109	99	98	56	27	12	1	2	1	1	2
1	1	2	2	15	25	33	65	52	56	30	13	1	1	1	1	1	1
1	1	2	1	4	14	15	34	32	33	12	4	5	4	2	1	1	1
1	1	1	2	1	2	4	23	20	12	15	18	13	11	1	1	1	1
1	1	1	2	1	5	3	5	7	12	32	35	29	12	3	1	1	1
1	1	2	1	1	1	2	3	2	14	13	77	31	18	4	1	2	1
1	1	1	1	1	2	1	1	1	10	27	33	28	14	3	1	1	1
1	2	1	2	1	1	1	1	1	6	13	16	16	6	2	1	1	1
1	1	1	2	1	2	1	1	2	2	4	3	4	1	1	1	1	2
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

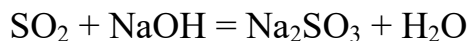
Максимумы электронной плотности 77, 156, 77. Эти числа относятся как 1:2:1. Значит, в составе соединения **A** центральный атом имеет вдвое больший заряд ядра, чем заряд ядра двух других атомов. Малое количество атомов, хорошая растворимость в воде с образованием кислого раствора указывают на то, что **A** – кислотный оксид. Разумно предположить, что концевые атомы – это атомы кислорода (заряд ядра +8), тогда центральный – серы (заряд ядра +16), то есть, соединение **A** – диоксид серы, SO_2 , и его молярная масса удовлетворяет условию. Бинарные хлориды (не говоря уже о бромиде и иодидах), сульфиды, фосфиды и селениды не подходят из-за слишком большой молярной массы. Дифториды серы и хлора крайне нестабильны, диоксид хлора окрашен.



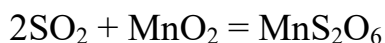
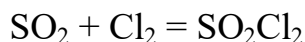
или

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, но в данном процессе выделяется слишком большое количество теплоты, поэтому в промышленности получают олеум, который затем разбавляют водой.

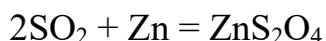
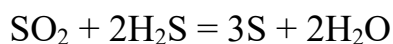
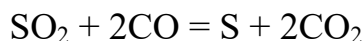
4. Кислотные свойства:



Восстановительные свойства:



Окислительные свойства:



5. Нет, так как для проведения PCA необходима периодическая структура, т.е. монокристалл, а при комнатной температуре SO_2 - газ.

Система оценивания:

1	За обоснованный выбор серы и кислорода по 1 баллу	2 балла
2	Расстояние сера – кислород – 1 балл Валентный угол O – S – O – 1 балл Радиусы атомов по 1 баллу Плотность кристаллов – 1 балл Верное объяснение геометрии – 1 балл	6 баллов
3	Уравнения реакций получения (2 шт) – по 1 баллу Осушитель – 1 балл Упоминание производства серной кислоты – 1 балл Реакции промышленного синтеза H_2SO_4 (2-3 шт) – 2 балла	6 баллов
4	Иллюстрация кислотных, окислительных и восстановительных свойств – по 1 баллу <i>Оценивается любой разумный вариант, если указано больше необходимого, сначала оцениваются неверные реакции</i>	5 баллов
6	Обоснование невозможности проведения рентгеноструктурного анализа SO_2 при н.у.	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.)

1. По уравнению стехиометрического горения метана в воздухе, на 1 моль кислорода приходится 3.762 моль азота, откуда объёмная доля (для смесей газов совпадает с мольной) кислорода:

$$\Phi(\text{O}_2) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 3.762} \approx 21\%.$$

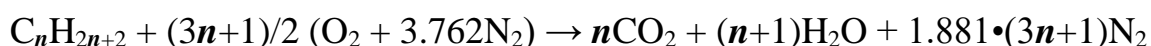
Аналогично, объёмная доля метана в стехиометрической смеси с воздухом определяется коэффициентами в уравнении его сгорания:

$$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 2 + 2 \cdot 3.762} \approx 9.50\%.$$

2. реакция 1: $\text{C}_a\text{H}_b + (a + b/4)\text{O}_2 \rightarrow a \text{CO}_2 + b/2 \text{H}_2\text{O}$

Коэффициент при CO_2 и H_2O определяются из баланса по углероду и водороду, соответственно.

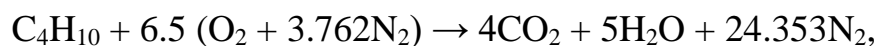
3. Составим уравнение сгорания $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в воздухе по аналогии с п. 2 и с учетом азота:



Согласно уравнению, объёмная доля горючего $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в стехиометрической смеси:

$$\Phi(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 0.5(3n+1) \cdot (1 + 3.762)} = 3.13\%, \text{ откуда } 12.998 = (3n + 1), \text{ значит } \underline{n = 4}.$$

Для проверки составим уравнение сгорания:



$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 6.5 \cdot 4.762} = 3.1296\%$ - сходится. Решение методом подбора n считать верным, если в работе показаны расчеты, соответствующие уравнениям сгорания.

4. В смеси 1 объёмные доли компонентов $\Phi(\text{A}) = \Phi(\text{B}) = 50\% = \frac{1 \cdot 100\%}{1+1}$. Смесь 2

обогащена В: $\Phi(\text{B}) = \frac{2 \cdot 100\%}{2+1} = 67\%$, $\Phi(\text{A}) = 100\% - 67\% = 33\%$. Система

уравнений для нахождения $\varphi^{\text{H}}(\text{A})$ и $\varphi^{\text{H}}(\text{B})$:

$$\varphi_1^{\text{H}} = \frac{100\%}{50\%/\varphi(\text{A}) + 50\%/\varphi(\text{B})} = 6.06\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 1/\varphi(\text{B}) = 0.33;$$

$$\varphi_2^{\text{H}} = \frac{100\%}{33\%/\varphi(\text{A}) + 67\%/\varphi(\text{B})} = 5.17\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 2/\varphi(\text{B}) = 0.58.$$

$$\varphi_2^{\text{H}} - \varphi_1^{\text{H}} = 0.58 - 0.33 = 0.25 = 1/\varphi(\text{B}),$$

значит $\varphi^{\text{H}}(\text{B}) = 3.996 \approx 4$, следовательно $\text{B} = \text{H}_2$ по таблице φ^{H} ;

$1/\varphi(\text{A}) = 0.33 - 1/\varphi(\text{B}) = 0.08$, откуда $\varphi^{\text{H}}(\text{A}) = 12.5$, то есть по таблице $\text{A} = \text{CO}$.

Проанализируем какие вещества из упомянутых в условии годятся на роль «второго вещества» **С**, **Д**, **Е** в реакциях получения смесей **1 – 3**. Единственным топливом, упоминаемым в условии и содержащим кислород является СО – продукт этих реакций, значит состав неизвестного топлива (C_xH_y). Тогда каждое из веществ **С**, **Д**, **Е** является источником кислорода, т.е. содержит его в своем составе. Таких веществ в условии (в уравнении горения метана) всего три: O_2 , CO_2 и H_2O . Вывод что **Е** = H_2O (пар) следует из последнего абзаца условия: любая из смесей в присутствии **Е** обогащается водородом – другие кандидаты на роль **Е** водород не содержат. Также известно, что в реакции с топливом **Е** даёт 3 моль водорода в смеси с 1 моль СО. Запишем уравнение образования смеси **3**:



Из баланса по углероду и кислороду $d = x$, а по данным о составе образующейся смеси $(0.5y + d)/x = 3$, значит $0.5y/x + 1 = 3$, следовательно, $y = 4x$, единственный подходящий вариант C_xH_y – метан CH_4 . Допустимо качественное решение – конверсия метана водяным паром это один из основных способов получения водорода – для этого следует указать это обстоятельство и отметить что смесь **3** как раз соответствует стехиометрии продуктов реакции H_2O (пар) + CH_4 . Топливо определено, осталось определить по составу смесей **1** и **2** вещества **С** и **Д**:

реакция 2: $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ – это смесь **1** (1 : 1),

С = CO_2 , углекислотная конверсия.

реакция 3: $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$ – это смесь **2** (1 : 2),

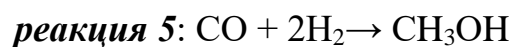
Д = O_2 , кислородная конверсия.

реакция 4: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ – это смесь **3** (1 : 3),

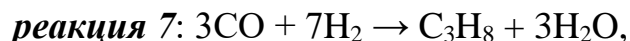
Е = H_2O , паровая конверсия.

5. Смесей CO и H_2 называют **синтез-газ**, их получают в результате реакции **конверсии метана**.

6. Один из основных способов получения уксусной кислоты в промышленности – присоединение CO к метанолу **F** = CH_3OH , ядовитой жидкости, получаемой из синтез-газа состава 1 : 2.



Ещё в 20-ые годы XX века из-за недостаточной обеспеченности отдельных государств углеводородным сырьём, был разработан процесс Фишера-Тропша, заключающийся в каталитическом синтезе углеводородов из синтез-газа:

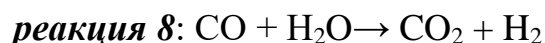


Объёмные доли компонентов в смеси 1: $\varphi_1(\text{CO}) = \varphi_1(\text{H}_2) = 1/(1+1) = 0.5$, а в смеси 3: $\varphi_3(\text{CO}) = 1/(1 + 3) = 0.25$, $\varphi_3(\text{H}_2) = 3/(1 + 3) = 0.75$. Согласно приведенному уравнению 7, необходимо достичь $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 7/3$. Пусть взято X объёмных долей смеси 1 и $(1-X)$ смеси 3. В таком случае $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{0.5X+0.75(1-X)}{0.5X+0.25(1-X)} = 7/3$, откуда $X = 0.2$ и требуемое объёмное соотношение $V_1 : V_3 = X : (1-X) = 0.2 : 0.8 = \underline{1 : 4}$.

Рассмотрим возможность получения необходимого соотношения $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ из смесей 2 и 3, рассчитаем объёмные доли компонентов смеси 2: $\varphi_2(\text{CO}) = 1/(1 + 2) = 1/3$, $\varphi_2(\text{H}_2) = 2/(1 + 2) = 2/3$. Пусть было взято Y объёмных долей смеси 2 и $(1-Y)$ объёмных долей смеси 3.

$n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{2Y/3+0.75(1-Y)}{Y/3+0.25(1-Y)} = 7/3$, откуда $Y = 0.6$ и требуемое объёмное соотношение $V_2 : V_3 = Y : (1-Y) = 0.6 : 0.4 = \underline{3 : 2}$. Получение смеси для синтеза пропана из смесей 2 и 3 возможно.

Для более глубокой переработки углеводородного сырья в водород, вслед за паровой конверсией метана проводят превращение CO в CO₂ водяным паром:



в результате обогащаются смеси 1-3 водородом.

A	B	C	D	E	F
CO	H ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	CH ₃ OH

Система оценивания:

1.	Верно определены объёмные доли $\Phi(\text{O}_2)$ и $\Phi(\text{CH}_4)$ (по 1 баллу)	2 балла
2.	Составлено уравнение 1 с верными коэффициентами	1.5 балла
3.	Верно определено n	2 балла
4.	Верно определены A и B (по 1 баллу за вещество) Составлены уравнения реакций 2,3,4 (по 1.5 балла)	6.5 балла
5.	Верно указаны оба названия (по 1 баллу), за «водяной газ» оценка 0.5 балла	2 балла
6.	Верно составлены уравнения реакций 5 – 8 (по 1 баллу) Расчёт объёмных соотношений смесей (по 1 баллу)	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Крысанов Н.С.):

При электролизе расплава бинарного соединения **A** на одном из электродов выделяется бесцветный газ **B** и образуется активный металл **C**, который легко растворяется в воде с образованием гидроксида **D**, окрашивающего фенолфталеин в малиновый цвет.

В начале XX века немецкий учёный и лауреат Нобелевской премии по химии Фриц Габер разработал метод превращения азота в аммиак на осмиевом катализаторе, что позволило создавать «хлеб из воздуха» и спасти мир от надвигающегося голода.

Хорошо известное применение аммиака в качестве удобрения и процесс Габера-Боша, лежащий в основе его производства, позволяют предположить, что **B** – H_2 , **E** – N_2 , а **F** – NH_3 . Тогда вещество **A** является гидридом неизвестного щелочного или щелочноземельного металла. Однако среди всех гидридов активных металлов лишь гидрид лития плавится без разложения. Тогда предположим, что **A** – LiH , **C** – Li , **D** – $LiOH$.

Рассчитаем «инвертированную» массовую долю водорода в гидриде лития и с помощью системы двух линейных уравнений определим коэффициенты α и β , лежащие в основе работы алгоритма программы «Инвертаза»:

$$\omega_{стар, LiH}(H) = \frac{M(H)}{M(LiH)} = \frac{7 \text{ г/моль}}{8 \text{ г/моль}} = 0,125 \text{ (12,500\%)}$$
$$\omega_{стар, NH_3}(H) = \frac{3M(H)}{M(NH_3)} = \frac{3 \cdot 1 \text{ г/моль}}{17 \text{ г/моль}} = 0,17647 \text{ (17,647\%)}$$
$$\begin{cases} \omega_{нов, LiH}(H) = \alpha + \beta \cdot \omega_{стар, LiH}(H) \\ \omega_{нов, NH_3}(H) = \alpha + \beta \cdot \omega_{стар, NH_3}(H) \end{cases}$$
$$\begin{cases} 17,750 = \alpha + \beta \cdot 12,500 \\ 25,471 = \alpha + \beta \cdot 17,647 \end{cases}$$
$$\begin{cases} \alpha = -1 \\ \beta = 1,5 \end{cases}$$

Таким образом, алгоритм, по которому работает программа «Инвертаза», описывается выражением:

$$x_{нов} = -1 + 1,5 \cdot x_{стар}$$

Для определения коэффициентов α и β можно также обратить внимание на год, в котором известный химик получил **F**, и координационное число атома в **G**,

а также числа, приведенные в первом абзаце задачи. Для пересчёта «новых» значений в «старые» необходимо воспользоваться формулой

$$x_{\text{стар}} = \frac{x_{\text{нов}} - \alpha}{\beta}$$

Масса не может быть отрицательной, значит $\alpha < 0.95$, при этом абсолютное значение α не может принимать значения сопоставимые с годом, в таком случае массовые доли будут превосходить 100%. Год после «Инвертазы» стал дробным, а к.ч. осталось целым. Основные открытия в химии происходили после 18 века, это позволяет предположить, что $\beta = 1.5$, т.к. $2862.5/1.5 \approx 1908$. При других значениях трудно попасть во временной интервал и получить 5 десятых в конце. Тогда для получения целого неотрицательного значения к.ч. = $2 \frac{5-\alpha}{3} \alpha = -1$.

Пересчитаем все приведённые числа в условии задачи и подтвердим наши предположения расчётом:

	$x_{\text{нов}}$	$x_{\text{стар}}$
$m(\mathbf{A})$	0.950 г	1.300 г
$V(\mathbf{B})$	1.730 л	1.820 л
$K\text{Ч}_{\text{Li}}(\mathbf{G})$	5	4
$m(\mathbf{J})$	122.582 г	82.388 г
$V(\mathbf{I})$	7.19 л	5.46 л

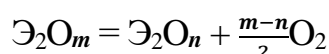
$$n(\text{LiH}) = \frac{m(\text{LiH})}{M(\text{LiH})} = \frac{1.300 \text{ г}}{8 \text{ г/моль}} = 0.1625 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = 0.5 \cdot n(\text{LiH}) = 0.08125 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 0.08125 \text{ моль} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 1.82 \text{ л}$$

Объём выделяющегося водорода соответствует условию задачи, поэтому наши изначальные предположения были верны.

Элемент **X** образует 2 простых газообразных вещества, одно из них обладает «характерным запахом». Так как **J** можно получить нагреванием в атмосфере сухого воздуха, элемент **X** – кислород или азот. Однако для азота сколько-нибудь устойчивых простых веществ (с характерным запахом) не существует. Таким образом, **X** – кислород, **I** – O_2 , **H** – O_3 . Так как **J** бинарное, его состав может быть представлен в виде $\text{Э}_2\text{O}_m$, а реакция его разложения:



$$v(\text{O}_2) = \frac{5.46}{22.4} = 0.24375 \text{ моль}$$

$$M(\text{Э}) = \frac{1}{2} \left(\frac{m-n}{2} \frac{m(\text{J})}{v(\text{O}_2)} - 16m \right) = \frac{m-n}{4} \frac{82.388}{0.24375} - 8m \approx 76.5m - 84.5n :$$

$m \backslash n$	2	3	4	5	6	7
1	68.5	145	221.5	298	374.5	451
2		60.5	137 (Ba)	213.5	290	366.5
3			52.5	129	205.5	282
4				44.5	121	197.5
5					36.5	113
6						28.5

Таким образом, **J** – это BaO₂.

Взаимодействие гидроксида лития, озона и аммиака при -78°C позволяет получить озонид тетраамминлития **G** – [Li(NH₃)₄]O₃. Количество аммиачных лигандов в составе координационной сферы можно определить, исходя из координационного числа металла, приведённого в условии задачи.

Уравнения *реакций a – д*:

- а) $2\text{LiH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{H}_2\uparrow$ (электролиз расплава)
- б) $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$
- в) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (t°, p, Os)
- з) $2\text{LiOH} + 5\text{O}_3 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 2[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 + 5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- д) $2\text{BaO}_2 \rightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2\uparrow$

Система оценивания:

1.	Определение формул веществ A – F , подтверждённое расчётом после установления коэффициентов алгоритма «Инвертаза» по 1 баллу	6 баллов
2.	Расчёт коэффициентов α и β , лежащих в основе работы программы «Инвертаза» по 2 балла	4 балла
3.	Определение формулы вещества G - 2 балла Определение формул веществ H, I, J , подтверждённое расчётом по 1 баллу	5 баллов
4.	Написание уравнений <i>реакций a – д</i> по 1 баллу	5 баллов
Итого 20 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Рассчитаем молярные массы фреонов **2** и **4** в расчёте на n атомов углерода ($n = 1, 2$) по массовой доле углерода:

$$M(\mathbf{2}) = 12.011n/0.0994 = 120.8n \text{ г/моль.}$$

$$M(\mathbf{4}) = 12.011n/0.1282 = 93.7n \text{ г/моль.}$$

Молярные массы остатков за вычетом $12n$ составят $108.8n$ и $81.7n$, соответственно.

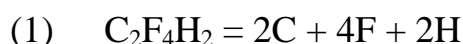
Большая величина молярной массы вещества **2** позволяет предположить наличие атомов хлора в соединении. Перебор возможных вариантов показывает, что сумму 108.8 г/моль дают два атома хлора и два атома фтора. Тогда **2** – CF_2Cl_2 .

Величина молярной массы **4** также указывает на наличие хлора. Однако сумма $81.7n$ не может быть получена комбинацией атомов фтора, хлора и водорода общим числом **4**. Тогда соединение **4** должно содержать 2 атома углерода и иметь молярную массу 163.4 , что, вероятно, соответствует нечётному числу атомов хлора. Лучший возможный вариант – $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$.

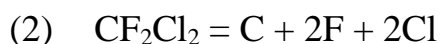
Молярная масса **3** близка к $3 \cdot 29 = 87$ г/моль, но несколько ниже. Молекула содержит как минимум 1 атом фтора, 1 атом водорода, 1 атом углерода и 1 атом хлора. Остаток соответствует атому фтора. Тогда **3** – CHF_2Cl .

Молярная масса соединения **6** близка к молярной массе вещества **2**, то есть к 121 г/моль. Близкую молярную массу имеет CHCl_3 , не содержащий, однако, атомов фтора. Перебор других возможных вариантов даёт C_2HF_5 , имеющий молярную массу 120 г/моль.

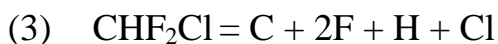
2. Запишем реакции атомизации известных фреонов и вычислим их энтальпии, используя закон Гесса. С другой стороны, свяжем энтальпии атомизации с энергиями связи в молекулах (здесь и далее – в кДж/моль):



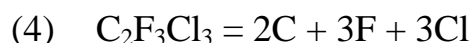
$$\Delta_1 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 4 + 218 \cdot 2 - (-879) = 3065 = E(\text{C}-\text{C}) + 4E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{H})$$



$$\Delta_2 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 121 \cdot 2 - (-503) = 1620 = 2E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_3 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 218 + 121 - (-482) = 1696 = 2E(\text{C}-\text{F}) + E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_4 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 3 + 121 \cdot 3 - (-717) = 2751 = E(\text{C-C}) + 3E(\text{C-F}) + 3E(\text{C-Cl})$$

Записанные уравнения образуют систему с четырьмя неизвестными, решить которую можно путём последовательных упрощений.

Так, $\Delta_4 H^\circ - 1.5\Delta_2 H^\circ = E(\text{C-C}) = 321$ кДж/моль.

Из уравнения 1 следует, что $E(\text{C-H}) = 0.5(2744 - 4E(\text{C-F}))$, а из уравнения 2 - что $E(\text{C-Cl}) = 0.5(1620 - 2E(\text{C-F}))$.

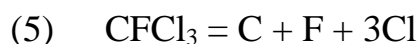
Подстановка этих величин в уравнение 3 даёт:

$$2E(\text{C-F}) + 0.5(2744 - 4E(\text{C-F})) + 0.5(1620 - 2E(\text{C-F})) = 1696$$

$$E(\text{C-F}) = 486$$

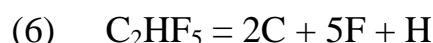
Тогда $E(\text{C-H}) = 400$ кДж/моль, $E(\text{C-Cl}) = 324$ кДж/моль.

3. Проведём обратный расчёт для фреонов 5 и 6:



$$\Delta_5 H^\circ = 717 + 79 + 121 \cdot 3 - (X) = 1458 = E(\text{C-F}) + 3E(\text{C-Cl}) = 486 + 3 \cdot 324$$

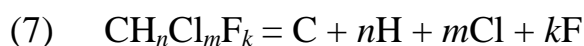
$$X = -299 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_6 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 5 + 218 - (Y) = 3151 = E(\text{C-C}) + 5E(\text{C-F}) + E(\text{C-H}) = 321 + 5 \cdot 486 + 400$$

$$Y = -1104 \text{ кДж/моль}$$

4. Энтальпия образования 7 равна -686 кДж/моль. Запишем уравнение реакции атомизации в общем виде:



$$\Delta_7 H^\circ = 717 + 218n + 121m + 79k + 686 = 400n + 324m + 486k$$

$$1403 = 182n + 203m + 407k$$

С учётом того, что $(n + m + k) = 4$, единственным возможным решением будет $n = 1$, $m = 0$ и $k = 3$, что соответствует формуле **7** – CHF_3 .

5. Запишем для пяти известных фреонов код и подсчитаем число известных атомов:

Формула	Код	$n(\text{C})$	$n(\text{H})$	$n(\text{F})$
$\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$	R-134	2	2	4
CF_2Cl_2	R-12	1	0	2
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	R-113	2	0	3
CCl_3F	R-11	1	0	1
C_2HF_5	R-125	2	1	5

Хорошо видно, что последняя цифра в названии совпадает с числом атомов фтора. Также легко заметить, что для производных этана код содержит три цифры, а для производных метана – 2. Ноль в названии не пишется, а названия производных этана начинаются с цифры 1. Значит, первая цифра – число атомов углерода минус 1. Вторая цифра, очевидно, связана с числом атомов водорода. Она всегда больше числа атомов водорода на 1. Тогда для номенклатуры R-abc:

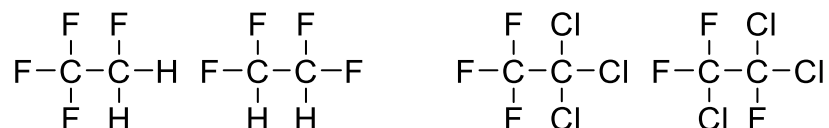
$$a = n(\text{C}) - 1$$

$$b = n(\text{H}) + 1$$

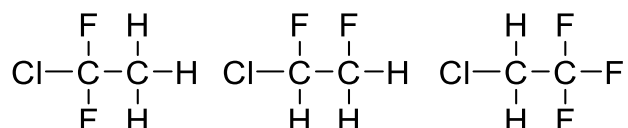
$$c = n(\text{F})$$

6. Фреон 3 имеет формулу CHF_2Cl . Его код будет R-22. Фреон 7 с формулой CHF_3 будет иметь код R-23. Формуле R-142 соответствует вещество состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ (атом хлора добавляем по остаточному принципу).

7. По два атома углерода содержат фреоны $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, C_2HF_5 и $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$. Для вещества C_2HF_5 изомерия невозможна. Для $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ возможно по два изомера:



Для $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ возможно 3 изомера:



Система оценивания

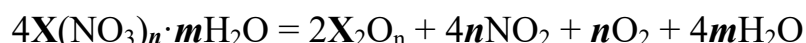
1	Брутто-формулы фреонов 2, 3, 4 и 6 по 1.5 балла	6 баллов
2	Энергии связи по 1 баллу за величину	4 балла
3	Энтальпии образования 5 и 6 по 1 баллу	2 балла
4	Формула фреона 7	1 балл
5	Объяснение значений индексов a, b и c	1.5 балла
6	Коды фреонов 3 и 7 по 0.5 балла Формула фреона 8 – 1 балл	2 балла
7	Формулы 7 изомеров по 0.5 балла	3.5 балла
Итого 20 баллов		

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Из условия задачи понятно, что **В** – перхлорат **У**, кристаллизующийся в виде гидрата, **А** - нитрат **Х** (гидрат). По таблице с потерями массы при нагревании можно составить уравнения и подобрать молярные массы **Х** и **У**.

Разложение нитрата можно записать в общем виде (исключая варианты образования металла или реакций с изменением его степени окисления):



$$100 - 81.01 = \frac{100.0 \cdot 2 \cdot (2M(\text{X}) + n \cdot M(\text{O}))}{4(M(\text{X}) + M(\text{NO}_3^-) \cdot n + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot m)}$$

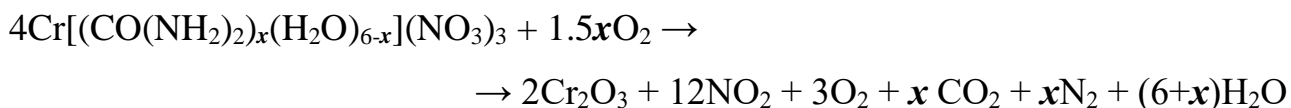
$$18.99 = \frac{50.0 \cdot (2x + 15.994n)}{x + 62.004n + 18.015m}, \text{ где } x - \text{молярная масса } \text{X} \text{ (г/моль)}$$

При $n = 3$ и $m = 9$, $x = 51.996$ (г/моль), тогда **Х** – Cr, **А** - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

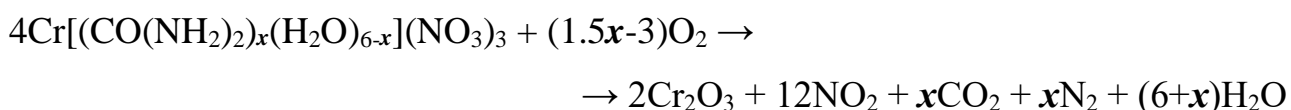
Указание на амфотерность, образование жёлтого раствора при окислении и зелёный цвет **Е** также намекают на хром.

На основании знаний химический свойств соединений хрома, легко угадываются **С** - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и **Д** - Na_2CrO_4 .

Хром в различных реакциях часто выступает в роли комплексообразователя, а в молекуле мочевины есть донорные атомы кислорода и азота (т.е. молекула мочевины может быть лигандом), таким образом, можно предположить, что **Е** – это комплексное соединение хрома с мочевиной. Тогда состав **Е** находится из таблицы по потере массы при прокаливании данного соединения:



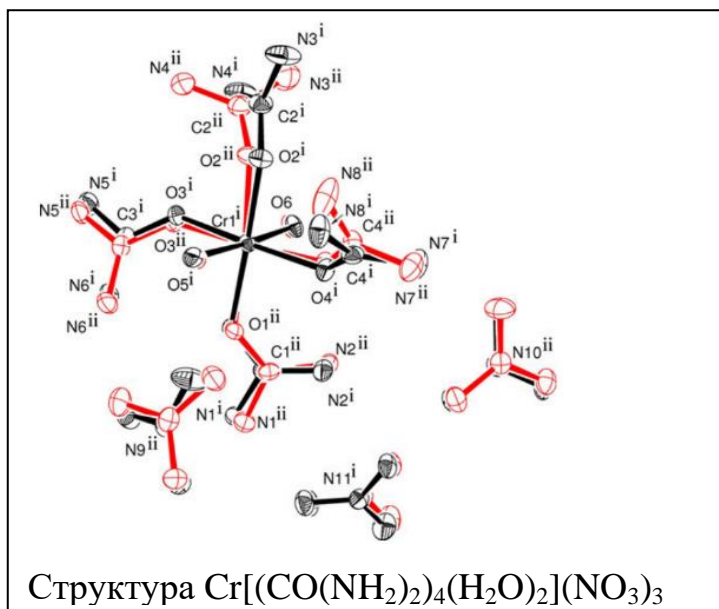
В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах. Пусть $x \geq 2$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$85.22 = 100.0 - \frac{100.0 \cdot 2 \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{4(M(\text{Cr}) + M(\text{urea})x + M(\text{H}_2\text{O})(6-x) + 3M(\text{NO}_3^-))}$$

$$85.22 = 100.0 - \frac{50 \cdot 151.989}{51.996 + 60.056x + (6-x)18.015 + 186.012}$$

$$x = 3.99784 \approx 4, \text{ тогда } \mathbf{E} - \text{Cr}[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$$

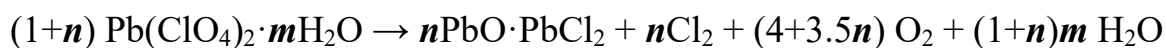


Образование черного сульфида, белого гидроксида, его амфотерность, образование оранжевого оксида при прокаливании на воздухе и частичное его растворение с образованием черного осадка, намекают, что **Y** - свинец.

Тогда **B** – это гидрат перхлората свинца(II) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

При разложении перхлората может образоваться хлорид, оксид или оксохлорид. Согласно условию задачи образуется оксохлорид (3 элемента), свинец(IV) проявляет окислительные свойства, поэтому логично предположить, что в оксохлориде свинец будет в с.о. +2.

Разложение перхлората можно записать в общем виде:



$$(1-0.4752) = \frac{n \cdot M(\text{PbCl}_2) + M(\text{PbO})}{(1+n)M(\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O})} = \frac{223.199 + 278.106n}{(1+n)(406.098 + 18.015m)},$$

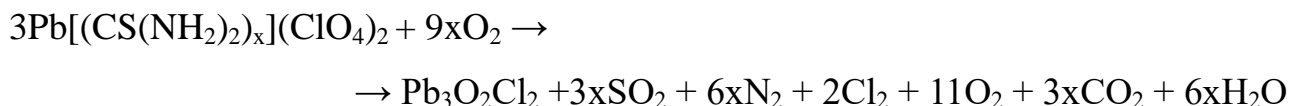
$$\text{откуда } n = \frac{64.986 - 9.454m}{9.454m - 10.079} \Rightarrow \text{при } m = 3, n = 2.$$

тогда **Y** – Pb, **B** - $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

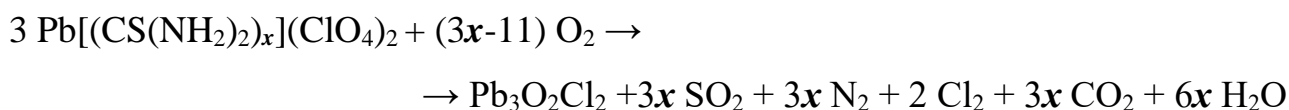
На основании знаний химических свойств соединений свинца, легко угадываются **F** – $\text{Pb}(\text{OH})_2$, **J** – PbS и **G** - PbCrO_4 .

Свинец может являться комплексообразователем (как в случае гидроксокомплекса), а тиомочевина – лигандом, так как в состав данной молекулы входят донорные атомы серы, можно предположить, что **I** – это комплекс свинца с тиомочевинной.

Из таблицы с потерями масс, аналогично **E**, найдем формулу для **I**:



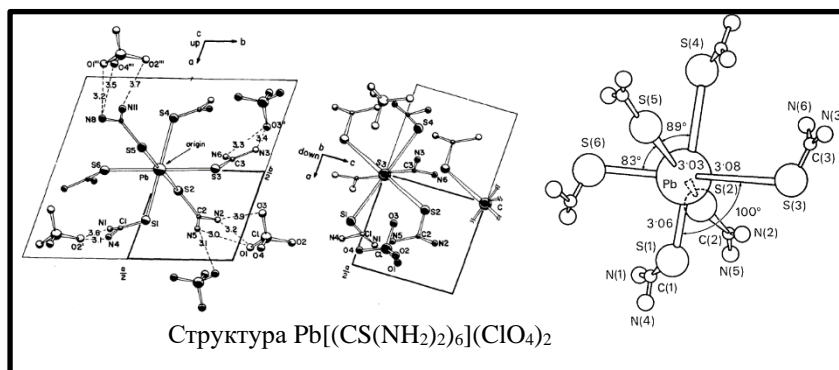
В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах. Пусть $x \geq 5$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$100 - 72.01 = \frac{M(\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2) \cdot 100}{3 \cdot (M(\text{Pb}) + M(\text{thiourea}) \cdot x + M(\text{ClO}_4^-))}$$

$$27.99 = \frac{724.504 \cdot 100}{3 \cdot (207.200 + 76.123x + 198.898)}$$

$x = 5.9997 \approx 6$, тогда **E** - $\text{Pb}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{ClO}_4)_2$

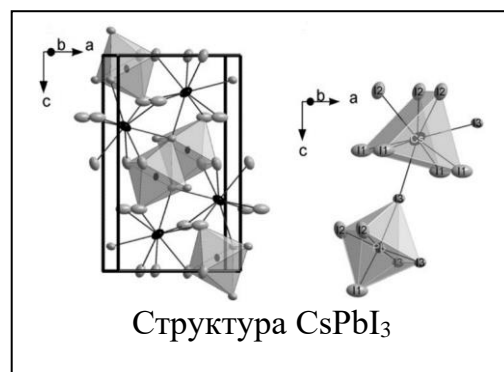


Найдем молярную массу **H** через массовую долю свинца в нем:

$$28.745 = \frac{207.200a}{M(\text{H})} \cdot 100,$$

где a – количество атомов свинца, входящих в состав **H**. В состав соединения кроме свинца могут входить К, Cs, Cl и I. Большая молярная масса позволяет отдавать предпочтение Cs и I. При $a = 1$, $M(\text{H}) =$

$$\frac{207.2}{0.28745} = 720.821 \text{ г/моль}$$



Вычтем атомную массу свинца и цезия из полученного значения.

Получаем 380.715 г/моль, что соответствует трём йодид-ионам: $\frac{380.715}{3} =$

126.905 г/моль, тогда конечная формула **Н** – CsPbI₃

Итого, неизвестные элементы и вещества:

X	A	C	D	G	E
Cr	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cr(OH) ₃	Na ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	Cr[(CO(NH ₂) ₂) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃
Y	B	F	H	J	I
Pb	Pb(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Pb(OH) ₂	CsPbI ₃	PbS	Pb[(CS(NH ₂) ₂) ₆](ClO ₄) ₂

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{PbCrO}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (желтый)
- 2) $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{S} = 4\text{NaOH} + \text{PbS} \downarrow$ (черный)
- 3) $8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2\text{S} + 20\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\text{NaOH} + 8\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ (зелёный)
- 4) $3\text{PbS} + 5\text{O}_2 = 3\text{SO}_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$ (оранжевый)
- 5) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HClO}_4 = 2\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_2 \downarrow$ (чёрный)
- 6) $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} = 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (жёлтый)
- 7) $2\text{PbCrO}_4 + 4\text{HNO}_3 = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$

·Хромат свинца растворяется далеко не во всех кислотах, поэтому реакцию растворения данного соединения **нельзя** написать, например, с серной или соляной кислотами.

- 8) $3\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 11\text{O}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 9) $4\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 6\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 36\text{H}_2\text{O}$

3. Крокоит (др.-греч. крокос — шафран), красная хромовая руда — хромат свинца (**PbCrO₄**) островного строения. В 1763 году впервые описан М. В. Ломоносовым как красная руда на свинец.

Крокоисом (впоследствии крокоит) из-за сходства по цвету с шафраном (оранжевой пряностью, получаемой из рылец цветка крокуса) назван французским минералогом Ф. Боданом в 1832 году.

Литература:

1. Prior T.J., Kift R.L.: Pseudosymmetry in Cr(urea)₄(H₂O)₂·3NO₃. Journal of Chemical Crystallography 41 (2011) 1616-1623. doi:10.1007/s10870-011-0149-9
2. Goldberg I., Herbstein F.H.: Thiourea Coordination Complexes of Pb(II) Salts. I. Octahedral Coordination in Triclinic Hexakis(thiourea)lead(II) Perchlorate. Acta Crystallographica,

Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 28 (1972) 400–405.
doi.org:10.1107/S056774087200247X

3. Trots, D. M., & Myagkota, S. V. (2008). High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(10), 2520–2526. doi:10.1016/j.jpcs.2008.05.007

Система оценивания:

1.	Вещества А - J по 1 баллу	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1 - 9 по 1 баллу	9 балла
3.	Указание формулы минерала - 1 балл	1 балл
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Рассчитаем молярную массу, не забыв перевести ангстремы в сантиметры (1 Å = 10⁻¹⁰ м = 10⁻⁸ см).

$$\rho = \frac{M}{N_A V_{\text{ф.ед.}}} \Rightarrow M = \rho N_A V_{\text{ф.ед.}} = 3.98 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 170.3 \cdot (10^{-8})^3 = 408 \text{ г/моль} .$$

2. По условию, Y содержит в 2 раза больше каждого из атомов, чем X. Значит, M(X) = 204 г/моль. Из рисунка видно, что больших белых атомов и малых серых атомов в структуре одинаковое количество. При этом количество черных атомов вокруг и серых, и белых атомов равно 4, причем каждый черный атом делится между двумя атомами (серым и белым), значит, на 1 серый и 1 белый атом приходится (4 + 4)/2 = 4 атома, помеченных черным. То есть состав X: MLQ₄.

Из информации о том, что X пытались синтезировать из двух оксидов, видно, что Q – вероятнее всего кислород, то есть X имеет формулу MLO₄. Наиболее вероятно, что это ортофосфат (или его аналоги) или сульфат (или его аналоги). Вычитая молярную массу соответствующего аниона, коротким перебором получаем единственный подходящий вариант X - AgSO₄. Тогда Y – Ag₂S₂O₈. Действительно, пероксодисульфат серебра(I) и сульфат серебра(II) отличаются только одной ковалентной связью и степенями окисления серебра и кислорода.

Синтез AgSO₄ из двух оксидов, из «школьной» логики, возможен при использовании SO₃ и AgO. Последний, однако, содержит в действительности Ag³⁺ и Ag⁺ в соотношении 1 : 1, о чем и сказано в условии.

Значит, **А** – **SO₃**, **Б** – **AgAgO₂** (или **Ag₂O₂**).

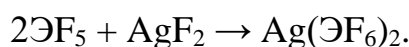
Наиболее устойчивая степени окисления серебра – +1. При реакции



из соединений серебра(I) может образоваться только сульфат, то есть **В** – **Ag₂SO₄**.

Соль **Д** – калиевая соль (по цвету пламени). Поскольку происходит реакция обмена, **Д** – **K₂SO₄**.

Г в таком случае является солью серебра(II). Она образуется по реакции соединения из фторида серебра и некоего пентафторида. Вероятно, степень окисления в реакции не изменяется, и реакция имеет вид:



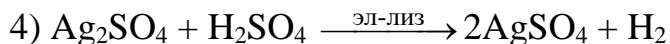
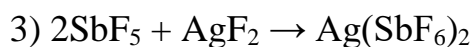
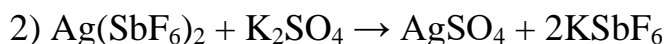
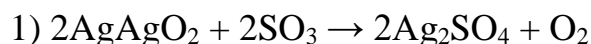
Рассчитаем примерную молярную массу ЭF₅:

$$\frac{m(\text{ЭF}_5)}{m(\text{AgF}_2)} = \frac{3}{1} = \frac{n(\text{ЭF}_5)M(\text{ЭF}_5)}{n(\text{AgF}_2)M(\text{AgF}_2)} = \frac{2M(\text{ЭF}_5)}{1M(\text{AgF}_2)} \Rightarrow M(\text{ЭF}_5) = \frac{3M(\text{AgF}_2)}{2} = 219 \text{ г/моль}$$

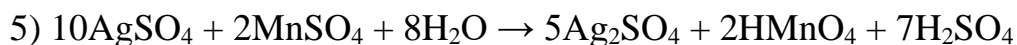
За вычетом 5 атомов фтора остается 219 – 19·5 = 124 г/моль. С учетом степени окисления +5 и приблизительности исходного значения, подходит сурьма, **Е** – **SbF₅**, **Ж** – **AgF₂**, **Г** – **Ag(SbF₆)₂**.

Х	У	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
AgSO ₄	Ag ₂ S ₂ O ₈	SO ₃	AgAgO ₂	Ag ₂ SO ₄	Ag(SbF ₆) ₂	K ₂ SO ₄	SbF ₅	AgF ₂

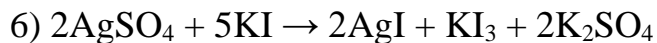
3. Запишем уравнения произошедших реакций.



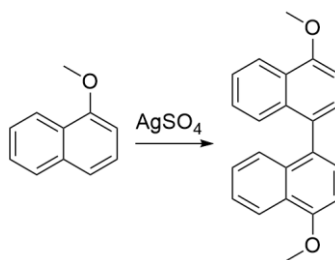
Розовая окраска свидетельствует об образовании перманганат-ионов:



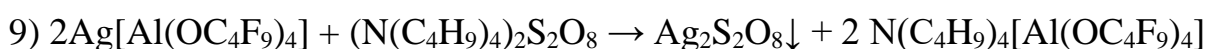
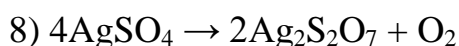
Красная окраска раствора в избытке иодид-ионов соответствует трииодид-ионам, не забудем также учесть, что в избытке иодид-ионов образуется нерастворимый иодид серебра:



7) схема реакции:



По потере массы 3.92% видно, что на 1 моль Ag_2SO_4 убыль массы составляет $203.9 \cdot 0.0392 = 8$ г/моль, то есть на 2 формульные единицы Ag_2SO_4 теряется 1 атом кислорода, что соответствует образованию $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в остатке:



1	Расчет M – 1 балл	1 балл
2	Верные формулы 9 веществ – по 1 баллу (если состав X не обоснован, за X выставляется 0 баллов)	9 баллов
3	Уравнения и схема реакций – по 1 баллу	10 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-3 (автор: Романов А.С.)

1. Судя по предложенному описанию (газ для создания инертной атмосферы, образующий соединения) **A** – это азот N_2 . Особо чистый азот получают разложением азидов металлов. Воспользовавшись массовой долей, определим металл:

$$M(\mathbf{M}) = M(\mathbf{N}) \cdot 3 \frac{1-\omega(\mathbf{N})}{\omega(\mathbf{N})} = 3 \cdot 14.007 \frac{1-0.6462}{0.6462} \approx 23.00 \text{ г/моль}$$

Следовательно, **B** – это азид натрия NaN_3 .

Вычислим концентрацию щёлочи по результатам титрования раствора гипохлорита:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 11.24}{25.00} \cdot \frac{100}{5.00} = 0.8992 \text{ моль/л}$$

Согласно пункту **б** для нейтрализации щелочи в 125мл раствора гипохлорита добавляют 6.0 г вещества **Г**. Это позволяет вычислить эквивалентную массу **Г**:

$$v(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0.8992 \text{ моль/л} \cdot 0.125 \text{ л} = 0.1224 \text{ моль}$$

$$m_{\text{экв}}(\mathbf{G}) = m(\mathbf{G})/v(\text{NaOH}) = 6.0/0.1224 \approx 53.4 \text{ моль}$$

Подобное значение эквивалентной массы может говорить или о том, что кислота \mathbf{G} двухосновная, либо о том, что в состав \mathbf{G} входит элемент с нецелой молярной массой. Так как таких элементов с $M < 53$ немного, проверим эту версию. После вычитания молярной массы хлора $53.4 - 35.5 \approx 18$. Следует иметь в виду, что масса \mathbf{G} дана с низкой точностью (две значащие цифры), поэтому нет смысла подбирать катион 17.88 г/моль , только 2 значащие цифры достоверны и следует округлять на последней стадии вычислений. Молярной массе 18 г/моль отвечает катион NH_4^+ , который проявляет кислотные свойства. Таким образом, \mathbf{G} – хлорид аммония NH_4Cl .

Логично предположить, что использование для нейтрализации хлорида аммония не добавляет реагентов, а значит, образующийся в реакции нейтрализации аммиак уже присутствует в реакционной смеси, тогда вещество \mathbf{F} – это аммиак NH_3 .

И так, в реакционной смеси присутствуют NH_3 , NH_4Cl , NaCl и NaOCl . Надо полагать, что реагенты берут в близких к стехиометрическим количествах, т.к. избыток гипохлорита или аммиака приводит к другим продуктам.

$$v(\text{NH}_3) = C(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) + v(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0.07 + 0.1224 = 0.2624 \text{ моль}$$

$$v(\text{NaOCl}) = C(\text{NaOCl}) \cdot V(\text{NaOCl}) = 2 \cdot 0.125 = 0.250 \text{ моль}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = 13.4/53.5 = 0.250 \text{ моль}$$

Подобное соотношение предполагает, что в реакции участвуют NH_3 , NH_4Cl и NaOCl в мольном отношении 1 : 1 : 1.

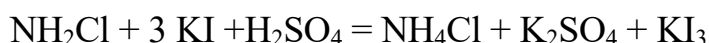


В этом уравнении аммиак слева и справа, его можно сократить, тогда получится:



Аммиак, видимо, создаёт щелочную среду.

Вычислим концентрацию NH_2Cl в эфирном растворе:





$$C(\text{NH}_2\text{Cl}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot V(\text{NH}_2\text{Cl})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 22.75}{2 \cdot 20.00} \cdot \frac{100.0}{25.00} = 0.2275 \text{ моль/л}$$

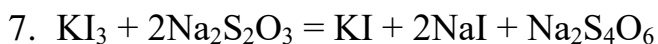
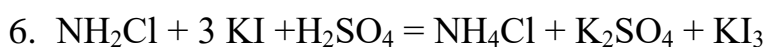
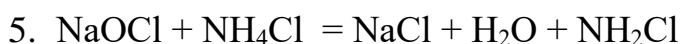
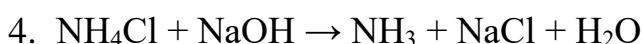
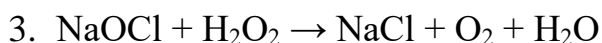
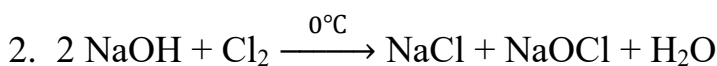
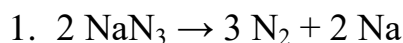
Так как объём колбы 1000 мл, в ходе реакции было получено

$$v(\text{NH}_2\text{Cl}) = 0.2275 \text{ моль.}$$

Согласно предыдущим расчетам хлорид аммония и гипохлорит натрия берут в стехиометрическом соотношении, значит выход реакции составляет:

$$\eta = 0.2275/0.250 = 0.91 = 91\%.$$

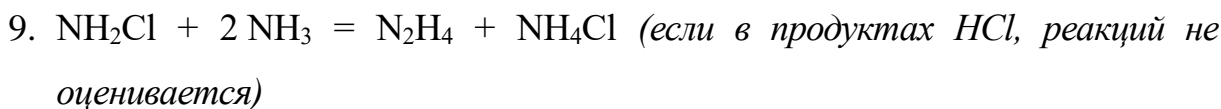
2. Уравнения реакций:



В избытке NaOCl протекает реакция:



А в избытке аммиака



A	B	C	D	E	F	G
N ₂	NaN ₃	NH ₂ Cl	NHCl ₂	N ₂ H ₄	NH ₃	NH ₄ Cl

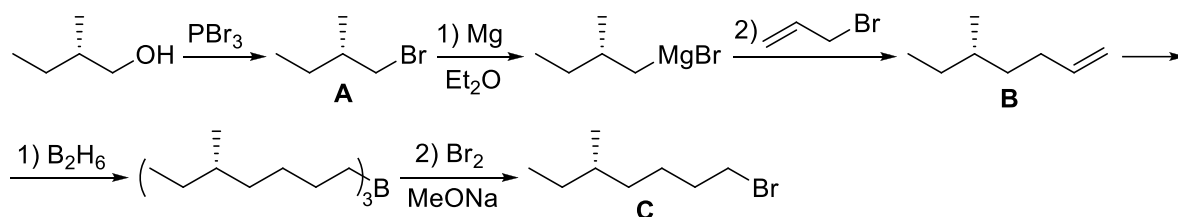
3. Если разложение азиды натрия проводить на воздухе, то это не позволит получить азот в очень чистом состоянии, так как в его состав будут входить компоненты воздуха. К тому же, присутствие воздуха в системе приведет к окислению образующегося натрия и к появлению следов оксидов азота в газовой фазе. Поскольку в ходе разложения образуется натриевая пыль, то во избежание попадания пылевой взвеси в чистый продукт её необходимо улавливать, для чего

и служит буферная колба **7**. Опасность взрыва исключена, поскольку при внезапном росте давления трубка **1** в худшем случае выскочит из шлифа **2**. Кроме этого, манометр **6** служит одновременно предохранительным клапаном.

1	Вещества A – G по 1 баллу Расчёт выхода – 1 балл	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу	9 баллов
3	Обоснованные ответы на вопросы по 1 баллу	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

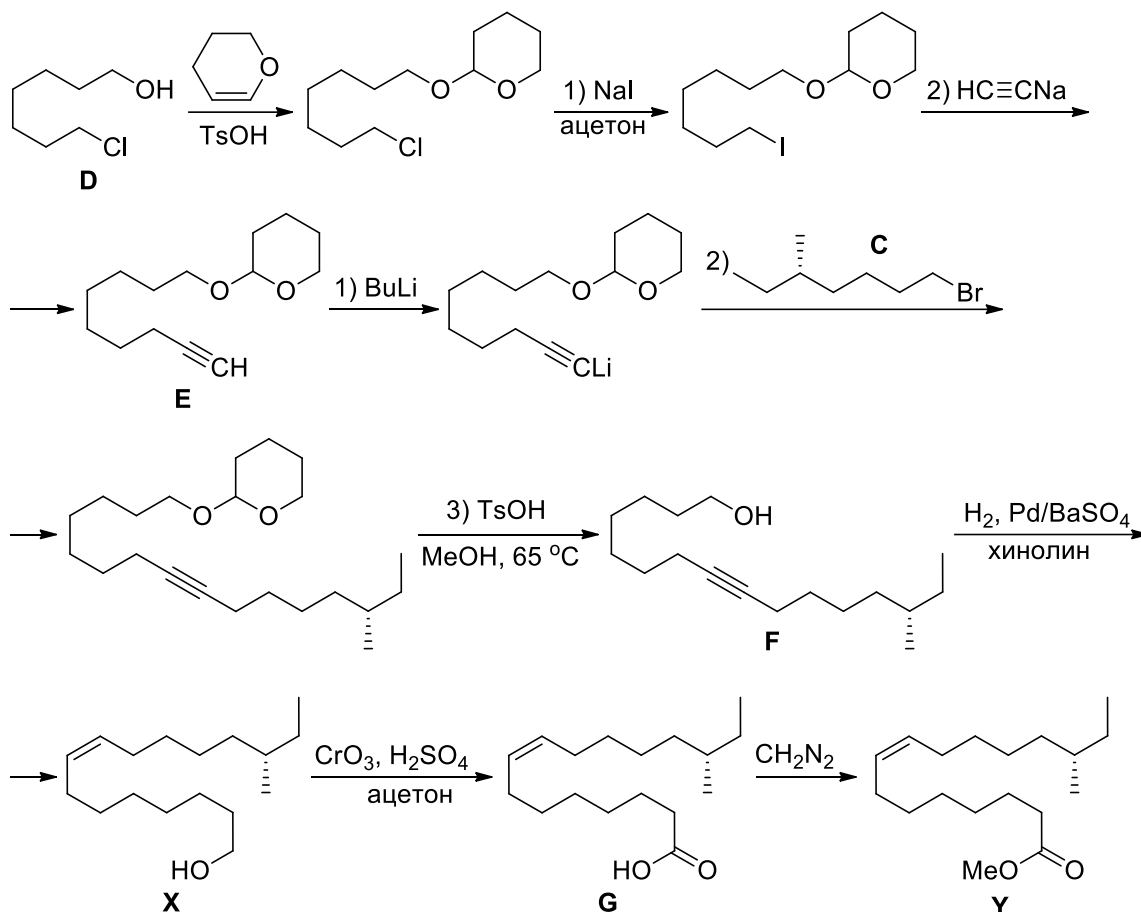
Решение задачи 10-4 (автор: Сальников О.Г.)

1. Действие трибромида фосфора на исходный (*S*)-2-метилбутан-1-ол даёт алкилбромид **A**, который далее превращают в соответствующий реактив Гриньяра взаимодействием с магнием. Реакция полученного продукта с аллилбромидом является кросс-сочетанием, в результате которого образуется алкен **B**. Далее происходит присоединение диборана к связи C=C. Взаимодействие полученного триалкилборана с бромом даёт алкилбромид **C**, что подтверждается приведённым в условии массовым содержанием углерода.



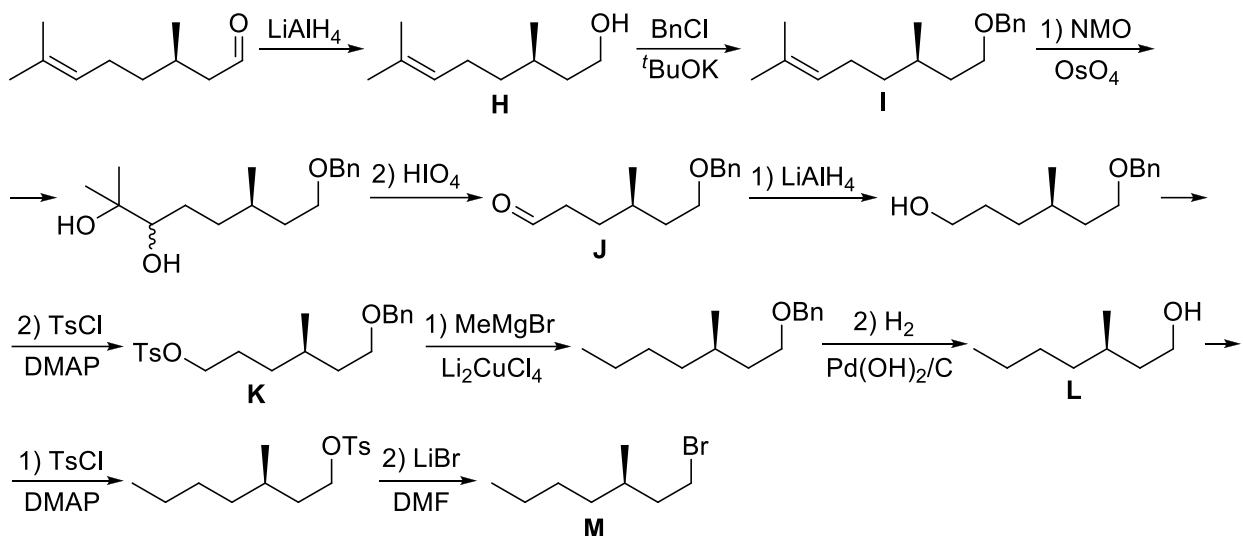
Для получения приведённого в условии тетрагидропирильного (ТНР) производного необходимо провести реакцию 7-хлоргептан-1-ола с дигидропираном в присутствии кислоты. Таким образом, **D** представляет собой 7-хлоргептан-1-ол. При действии на ТНР-производное иодида натрия в ацетоне происходит S_N2 -замещение хлора на иод, после чего иод, в свою очередь, замещают на ацетиленид-ион. Полученный терминальный алкин **E** депротонируют *n*-бутиллитием, а затем алкилируют бромидом **C** по механизму S_N2 -замещения. При действии метанола в присутствии сильной кислоты происходит снятие ТНР-защиты, что даёт спирт **F** (структуру которого также можно подтвердить по массовой доле углерода). Гидрирование на отравленном палладиевом катализаторе приводит к образованию алкена **X** с (*Z*)-конфигурацией двойной связи. Окисление спиртовой группы реагентом Джонса

(система $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ацетон}$) идёт до карбоксильной группы, после чего карбоновая кислота **G** метилируется диазометаном. О таком протекании этих реакций также можно догадаться по приведённой в условии брутто-формуле конечного продукта **Y**.

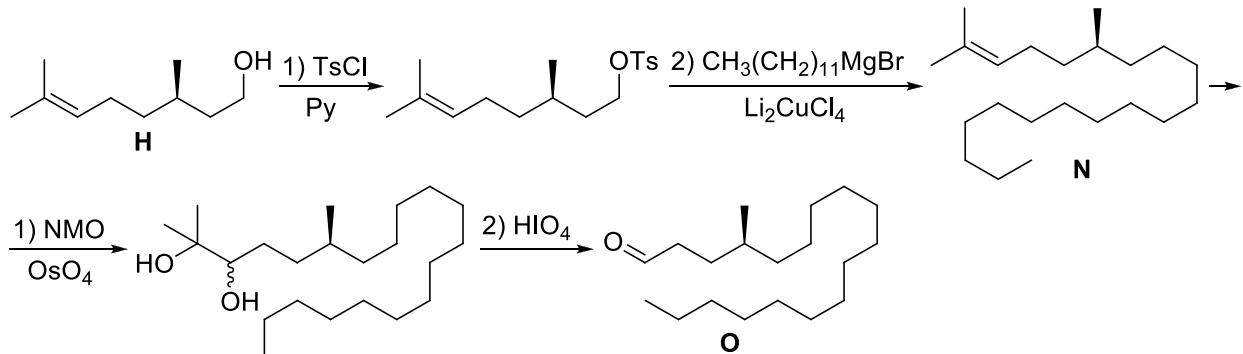


2. Восстановление (*R*)-цитронеллала алюмогидридом лития даёт спирт **H**. Далее его алкилируют бензилхлоридом в присутствии *трет*-бутилата калия с образованием продукта **I**. Урjohn-окисление связи C=C *N*-оксидом *N*-метилморфолина (NMO) в присутствии тетраоксида осмия в качестве катализатора даёт вицинальный диол, который затем окисляют иодной кислотой (по Малапраду) до альдегида **J**. Об этом можно догадаться и не зная этих реакций исходя из брутто-формулы **J**. После этого карбонильную группу вновь восстанавливают до спиртовой при действии LiAlH₄. Далее спирт ацилируют тозилхлоридом в присутствии основания DMAP. Полученный продукт **K** вводят в реакцию с метилмагнийбромидом в присутствии Li₂CuCl₄. В этом случае *in situ* образуется медьорганическое соединение, которое гладко замещает тозилат. Последующее действие водородом в присутствии палладиевого катализатора представляет собой снятие защитной бензильной группы (о чём также можно

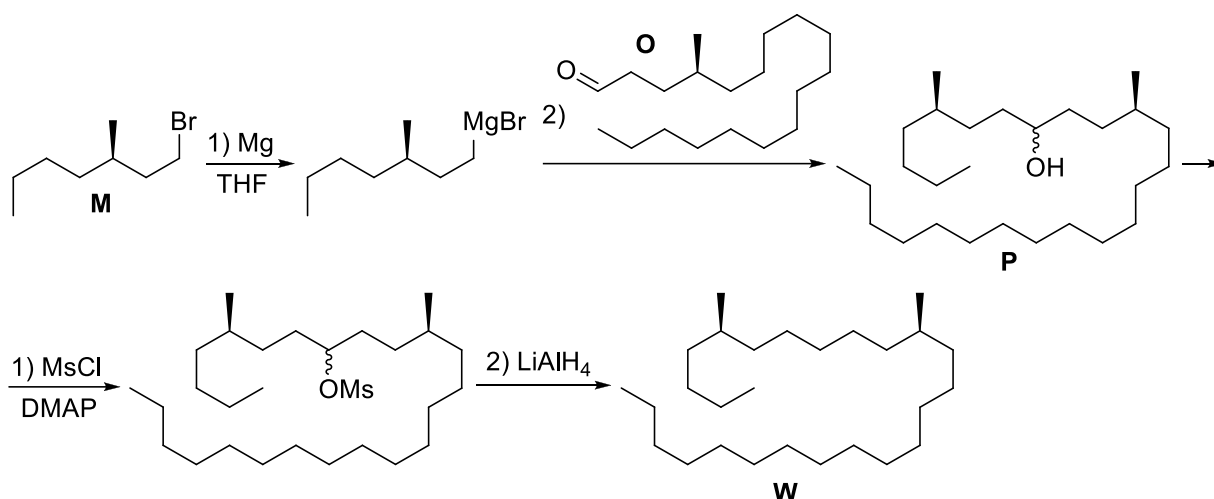
догадаться исходя из массовой доли углерода в **L**). Полученный спирт **L** вновь ацилируют тозилхлоридом, после чего тозилат замещают бромид-ионом. В результате образуется алкилбромид **M**.



Последовательность превращения **H** в **O** полностью аналогична стадиям из предыдущей части схемы (тозилирование OH-группы, нуклеофильное замещение тозилата медьорганическим соединением, гидроксिलирование связи C=C и окислительное расщепление вицинального диола по Малапраду).



В завершающей части синтеза из бромида **M** получают реактив Гриньяра, который затем присоединяют к связи C=O альдегида **O**. Полученный спирт **P** мезилируют, а затем замещают мезилат на гидрид-ион при действии алюмогидрида лития с образованием конечного продукта **W**. Структуру **W** также можно установить и с использованием знаний номенклатуры IUPAC, поскольку в условии дано его название.



3. При получении вещества **P** в структуре появляется новый асимметрический атом углерода. Поскольку другие хиральные центры в молекуле находятся достаточно далеко, их конфигурация не будет оказывать существенного влияния на конфигурацию нового хирального центра. Таким образом, вещество **P** должно представлять собой смесь диастереомеров. В данном случае оказалось, что кристаллическая фаза состояла преимущественно из одного, а маслообразная – преимущественно из другого диастереомера (хотя соотнести абсолютную конфигурацию в каждом из этих случаев не получилось).

Литература:

- 1) К. Mori, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 3817–3820.
- 2) К. Mori, К. Akasaka, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 4102–4115.
- 3) К. Mori, Т. Ohtaki, Н. Ohru, D. R. Berkebile, D. A. Carlson, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2004**, 68, 1768–1778.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – G, X и Y – по 1 баллу	9 баллов
2.	Структурные формулы H – P и W – по 1 баллу	10 баллов
3.	Верный ответ (с обязательным указанием на получение смеси диастереомеров) – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

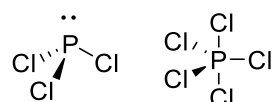
Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Реакция образования PCl_5 является более экзотермичной, что обуславливает более резкое падение её константы равновесия с температурой. По этой причине соотношение $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$ будет расти с температурой.

Также для ответа можно проанализировать реакцию (3), которая является экзотермической и равновесие в которой смещается в сторону PCl_3 при повышении температуры.

2. Для получения энтальпии реакции (3) достаточно скомбинировать энтальпии реакций 1 и 2 следующим образом: $\Delta H_3 = 0.5\Delta H_2 - 0.5\Delta H_1 = -85.0$ кДж/моль.

3. Молекула PCl_3 имеет форму тригональной пирамиды, атом фосфора находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Форма молекулы PCl_5 – тригональная бипирамида с sp^3d -гибридизацией атома фосфора:



4. Выразим энтальпию реакции (3) через соответствующие энергии связи, обозначив энергию связи P–Cl в PCl_5 за x , а в PCl_3 – за y :

$$\Delta H_3 = E_{\text{Cl-Cl}} + 3y - 5x = -85.0$$

С другой стороны, известно соотношение между энергиями связей в двух хлоридах: $y = 1.2353x$. С учётом последнего получаем уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= E_{\text{Cl-Cl}} + 3.706x - 5x = -85.0 \\ -1.295x &= -85.5 - 236 = -321.0 \end{aligned}$$

Откуда $x = 247.9$ кДж/моль, $y = 306.2$ кДж/моль.

5. Обозначим за z мольную долю PCl_3 в смеси. Тогда PCl_5 будет $(1 - z)$. Если рассмотреть один моль смеси, то масса хлора, обусловленная присутствием PCl_3 , будет равна $35.5 \cdot 3z$, а масса хлора, обусловленная присутствием PCl_5 – $35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)$. Масса смеси будет равна:

$$m = (31 + 35.5 \cdot 3) \cdot z + (31 + 35.5 \cdot 5) \cdot (1 - z) = 137.5z + 208.5 - 208.5z = 208.5 - 71z.$$

Выразим массовую долю хлора в смеси:

$$\omega(\text{Cl}) = [35.5 \cdot 3z + 35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)] / (208.5 - 71z) = (177.5 - 71z) / (208.5 - 71z) = 0.8154$$

Решение данного уравнения даёт $z = 0.571$.

Тогда смесь содержит 57.1 мольн. % PCl_3 и 42.9 мольн. % PCl_5 .

Константу равновесия реакции 3 можно выразить через парциальные давления реагентов и продуктов:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_5)}{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}.$$

При этом парциальное давление хлора известно, а отношение парциальных давлений хлоридов фосфора можно заменить отношением их мольных долей:

$$K_p = 42.9 / (57.1 \cdot 0.1) = 7.5$$

6. Поскольку стандартные энтропии соединений в конденсированной фазы обычно заметно меньше стандартных энтропий газов, знак изменения энтропии для реакции с участием газообразных реагентов и/или продуктов может быть определён путём сопоставления коэффициентов перед газообразными реагентами и продуктами. В реакции 1 в левой части перед газообразным хлором стоит коэффициент 3; перед газообразным продуктом в правой части стоит коэффициент 2. Общее число молей газов в результате реакции уменьшается, что соответствует уменьшению энтропии. Таким образом, $\Delta S_1 < 0$. То же справедливо и для реакций 2 и 3, которые характеризуются уменьшением энтропии.

7. Комбинируя имеющиеся в приложении формулы, а также ранее полученные величины K_p и ΔH_3 , выразим величину ΔS_3 .

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_3 + RT \ln K_p}{T}$$

Для расчёта необходимо выразить T в кельвинах, а ΔH_3 – в Дж/моль:

$$\Delta S_3 = \frac{-85000 + 8.314 \cdot 473 \cdot \ln 7.5}{473} = -163 \text{ Дж/моль/К.}$$

Система оценивания:

1	Ответ с объяснением <i>Ответ без объяснения - 0 баллов</i>	2 балла
2	Энтальпия реакции 3	1.5 балла
3	Структуры веществ по 1 баллу Типы гибридизации по 0.5 балла	3 балла
4	Энергии связи по 2 балла	4 балла
5	Содержание компонентов – 2 балла Константа равновесия – 3 балла <i>Из них 1 балл за выражение, 2 балла за значение.</i>	5 баллов
6	Знаки ΔS реакций 1–3 С объяснением по 0.5 балла <i>Без объяснения - 0 баллов</i>	1.5 балла
7	Величина ΔS_3 с указанием размерности 3 балла без указания размерности 1 балл	3 балла
		Итого 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Пошехонов И.С., Спасюк П.В.)

1. По изображению кристаллической решетки вещества **I** видно, что оно состоит из атомов трех элементов: серые – **x**, черные – **y**, белые – **z**. Определим число атомов в ячейке:

$$N(x) = 4 + 8 \cdot \frac{1}{2} = 8 \qquad N(y) = 16 \qquad N(z) = 2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

Мольное соотношение: $N(x) : N(y) : N(z) = 8 : 16 : 4 = 2 : 4 : 1$

Тогда, стехиометрический состав **I**: zX_2y_4 (или x_2zy_4)

Для элементарной ячейки число формульных единиц $N(x_2y_4z) = 4$.

Масса элементарной ячейки может быть выражена через число частиц, входящих в ее состав:

$$m = \nu \cdot M = \frac{N}{N_A} \cdot M$$

Объем прямоугольного параллелепипеда:

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Подставив эти выражения в определение плотности, получим:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c}$$

Откуда:

$$M(X) = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot N_A \cdot \rho}{N} = \frac{0.5798 \cdot 10^{-7} \cdot 1.224 \cdot 10^{-7} \cdot 0.5214 \cdot 10^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,28}{4} = \mathbf{238} \text{ г/моль}$$

Исходя из схемы реакций, вещество **I**, вероятно, содержит натрий и кислород, помимо элемента **X**, т.е. относится к классу солей. Учитывая определенный выше стехиометрический состав **I**, возможны формулы: NaX_2O_4 или Na_2XO_4 .

Определим молярные массы элемента **X** для этих случаев:

$M_1(X) = (238 - 23 - 16 \cdot 4) / 2 = 75.5$ г/моль (при данном составе не имеет химического смысла)

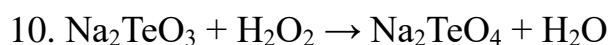
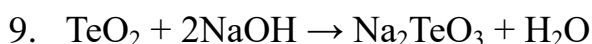
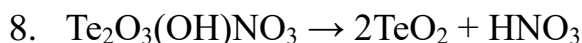
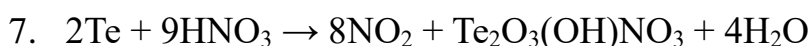
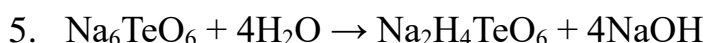
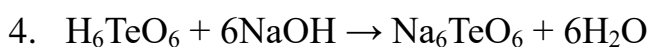
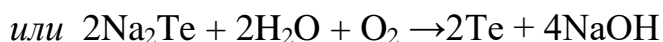
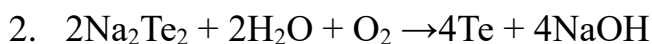
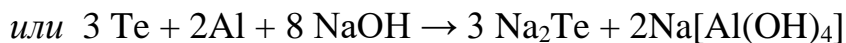
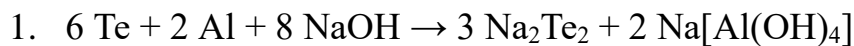
$M_2(X) = 238 - 23 \cdot 2 - 16 \cdot 4 = \mathbf{128}$ г/моль (соответствует теллуру)

Следовательно, **X** – **Te** теллур.

2. Формулы веществ:

В	С	Д	Е	Ф	Г	Н	И
Na ₂ Te ₂	H ₆ TeO ₆	Na ₆ TeO ₆	Na ₂ H ₄ TeO ₆	Na ₂ TeO ₃	Te ₂ O ₃ (OH)NO ₃	TeO ₂	Na ₂ TeO ₄

3. Уравнения реакций:



4. В большинстве случаев добываемый теллур содержит примеси серы и селена, которые затрудняют химическую обработку вещества. Одним из способов очистки теллура может служить его последовательное восстановление и окисление.

Используемые источники:

1. П.С. Киндяков, Б.Г. Коришунов. *Химия и технология редких и рассеянных элементов*, Т. 3 – М.: «Мир», 2004. – с. 476.

2. Третьяков Ю.Д. *Неорганическая химия*, Т. 3, Книга 1 – М.: «Академия», 2007. – с. 171-173.

3. Путилова И.Н. *Курс общей химии* – М.: «Высшая школа», 1964. – с. 379.

Система оценивания:

1.	Определение элемента X , обоснование расчетом	1 балл
2.	Формулы веществ по 1 баллу	8 баллов
3.	Уравнения <i>реакций 1 – 10</i> по 1 баллу	10 баллов
4.	Обоснование использования перехода A → B → A	1 балл
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)

Самая простая структура у вещества **Е**, с него и начнём. Атомы в вершинах (**X**) принадлежат ячейке на $1/8$, и их 8 шт; атом в центре ячейки (**Y**) один и полностью ей принадлежит; атомы на гранях (**Z**) принадлежат ячейке на $1/2$, и их 6 шт. Таким образом, состав соединения – XYZ_3 . Один из этих атомов кислород, т.к. при синтезе используют оксид.

Вещества **B** и **Е** имеют одинаковый состав XYZ_3 , но разное строение. Определим число формульных единиц в ячейке **B**, для этого достаточно либо определить число атомов расположенных в вершинах ($8 \cdot 1/8 = 1$) и на вертикальных рёбрах ($4 \cdot 1/4 = 1$), итого атомов этого сорта 2 шт, либо число «желтых» атомов, расположенных в объёме ячейки, которых тоже 2 шт, а значит, в ячейке две формульные единицы ($Z=2$). Найдём молярную массу **B**:

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{Z} V_M \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot V_{\text{я}} \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot (c \cdot a^2 \cdot \sin(60^\circ)) \cdot \rho$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{2} 6.02 \cdot 10^{23} (7.060 \cdot 10^{-8} (7.830 \cdot 10^{-8})^2 \frac{\sqrt{3}}{2} 5.42) \approx 611.5 \text{ г/моль}$$

Если в формульную единицу входит 3 атома кислорода, то на оставшиеся два элемента приходится $611.5 - 16 \cdot 3 \approx 563.5$ г/моль. Соединение **A** было получено в 1938 году, значит оно не могло содержать трансурановых элементов, т.е. никакие два элемента не подходят под условие задачи. Таким образом, состав **B** и **Е** может быть выражен формулой XOZ_3 . В этом случае средняя молярная масса **X** и **Z** равна $(611.5 - 16)/4 \approx 149$ г/моль. Масса одного из них должна быть больше, а другого – меньше этого значения. Если предположить, что один из элементов уран (самый тяжёлый из возможных, это позволит определить нижнюю границу молярной массы для второго элемента), то масса второго должна быть больше 120 г/моль при составе UOZ_3 . Т.е. необходимо перебрать элементы от Sb до Nd, за исключением Xe, попадающие в интервал молярных масс. Кроме того, следует учитывать формальные заряды: O^{2-} , **Z** имеет положительный заряд, **X** – отрицательный, иначе заряд будет дробным, что не характерно для ионных соединений.

Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
121.76	127.6	126.905	132.91	137.33	138.91	140.12	140.91	144.24
230.22	212.7	214.785	196.77	183.51	178.77	175.14	172.77	162.78
			Au⁻¹	~W⁻⁴	~Hf⁻⁷	~Lu⁻⁷		~Dy⁻⁷

Лучше всего подходит пара $\text{Cs}^+ - \text{Au}^-$, соединение CsAu является необычным, и для золота можно ожидать высокое сродство к электрону из-за электронной конфигурации $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$.

К тому же выводу можно прийти, используя другой подход и большее количество исходных данных. Найдём молярную массу вещества **E**:

$$M(\mathbf{E}) = V_M \cdot \rho = N_A \cdot V_Y \cdot \rho = N_A \cdot a^3 \cdot \rho = 6.02 \cdot 10^{23} (5.501 \cdot 10^{-8})^3 4.68$$

$$M(\mathbf{E}) = 6.02 \cdot 10^{-1} (5.501)^3 4.68 \approx 469 \text{ г/моль}$$

B и **E** отличаются только одним элементом, а значит разница в молярной массе $\Delta M \approx 142.5$ г/моль объясняется только этим. Подобная разница не наблюдается между элементами соседних периодов, значит атомов **M** и **L** в формульной единице больше одного, т.е. **B** = **POM**₃, **E**=**POL**₃. Разница молярных масс **L** и **M** составляет примерно 47.5 г/моль. Подобная разница наблюдается между элементами 4 и 5 периодов, а также между Rb, Cs; Sr, Ba; Y и La. Далее за счёт лантанидов разница между 5 и 6 периодами почти в 2 раза больше. Если атом **L** – калий (самый лёгкий), то $M(\mathbf{P}) \approx 336$ г/моль, если **L** – иттрий (самый тяжёлый), $M(\mathbf{P}) \approx 186$ г/моль, т.е. $186 > M(\mathbf{P}) > 336$, из природных элементов **P** – это Re – Bi, Th – U.

Для перечисленных элементов вычислим по имеющимся молярным массам **B** и **E** $M(\mathbf{L})$ и $M(\mathbf{M})$:

P	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	Pa	U
$M(\mathbf{L})$	88.9	87.6	86.9	86.0	85.3(Rb)	84.1	82.9	81.9	81.3	73.7	74.0	71.7
$M(\mathbf{M})$	136	135	134	133	133(Cs)	132	130	129	129	121	121	119

Таким образом, лучше всего подходят **P** = Au, **L** = Rb, **M** = Cs.

B = Cs_3AuO ; **E** = Rb_3AuO . Рубидий – щелочной металл, для которого характерны низкие потенциалы ионизации и маленькая величина сродства к электрону, поэтому он имеет положительную степень окисления, а другие элементы – отрицательную: $\text{Rb}^{1+}_3\text{Au}^{1-}\text{O}^{2-}$. Определим кч каждого из атомов. Для

этого необходимо определить, где располагается ион Au^- , а где O^{2-} .

Во-первых, радиус аниона золота больше, чем кислорода, т.к. золото находится значительно ниже в таблице Д.И. Менделеева. Во-вторых, из приведенных в таблице справочных данных видно, что ионный радиус кислорода возрастает на 0.02 при увеличении кч на 2, и для кч = 2 следует ожидать $r \approx 1.36 \text{ \AA}$, ионный радиус Rb^+ равен 1.52 \AA при кч=6 и 1.72 \AA при кч=12, а значит, расстояние Rb-O должно быть $1.36+1.52=2.88 \text{ \AA}$ или $1.38+1.72 = 3.10 \text{ \AA}$. В структуре Rb_3AuO есть 2 расстояния Rb – O, одно из них равно $a/2 = 2.75 \text{ \AA}$, другое - $a\sqrt{2}/2 = 3.89 \text{ \AA}$. Первое значение меньше ожидаемого для ионной связи Rb-O, что можно объяснить ковалентным вкладом, второе значительно больше и относится к связи Rb-Au. Поэтому кч(Au по Rb) = 12; кч(O по Rb) = 6; кч(Rb по Au) = 4; кч(Rb по O) = 2.

Длина связи Rb-Au позволяет оценить ионный радиус аниона Au^- :
 $3.89 - 1.72 \approx 2.2 \text{ \AA}$

Нам почти ничего не известно про соединение А. Однако при взаимодействии А с Cs_2O образуется Cs_3AuO , значит бинарное соединение А имеет состав CsAu:



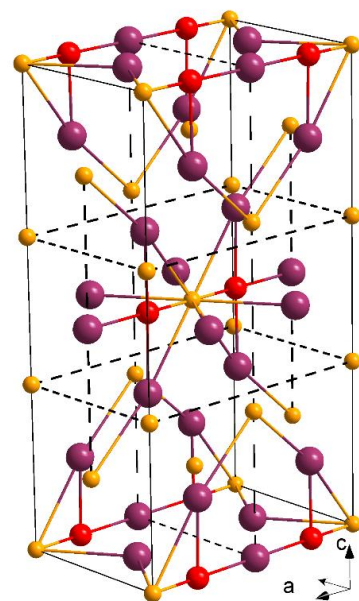
При его перекристаллизации образуется сольват: $\text{F} = \text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$ (соотношение Cs:Au:N = 1:1:1 может быть рассчитано из изображения структуры). На рисунке не показаны атомы водорода, т.к. в электронной оболочке этих атомов минимальное число электронов, и они слабо отражают рентгеновское излучение. Так как рентгеноструктурный анализ основан на дифракции рентгеновских лучей, атомы водорода практически не видны, особенно на фоне таких атомов как Au и Cs.

Для определения состава D необходимо определить число атомов Cs, Au и O в ячейке. Так как неизвестно, как раскрашены атомы на картинке, сначала назовём их X, Y, Z. В вершинах ячейки располагаются атомы X ($8 \cdot 1/8=1$), атомы того же сорта располагаются на рёбрах ($8 \cdot 1/4=2$), на гранях ($8 \cdot 1/2=4$) и в объёме ячейки (3). Итого 10 атомов X. В центре рёбер основания ячейки располагаются атомы Y ($4 \cdot 1/4=1$), такие же атомы располагаются на гранях ($18 \cdot 1/2=9$) и в объёме ячейки (4). Итого 14

атомов **Y**. Оставшиеся атомы **Z** располагаются на рёбрах ($8 \cdot \frac{1}{4} = 2$) и в объёме (2). Итого 4 атома **Z**. Тогда состав соединения **D** может быть выражен формулой $X_5Y_7Z_2$. Согласно условию, это соединение получают при взаимодействии $CsAu + Au + Cs_3AuO$, логично предположить, что **Z** – это кислород (его меньше всего), тогда для соблюдения стехиометрии **X** – Au, а **Y** – Cs.



Элемент **Q** располагается слева от Au в таблице Д.И.Менделеева, значит это платина. **Q** = Pt.



M	L	P	Q	A	B	C	D	E	F
Cs	Rb	Au	Pt	CsAu	Cs ₃ AuO	Cs ₂ O	Cs ₇ Au ₅ O ₂	Rb ₃ AuO	CsAu·NH ₃

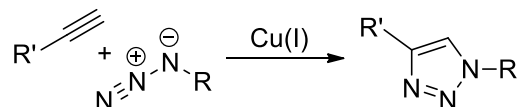
Золото в соединениях с цезием проявляет степень окисления -1 , что роднит его с галогенами, которым не хватает до оболочки инертного газа 1 электрона. Атому золота также не хватает одного электрона до сферической оболочки $5d^{10}6s^2$. В таком случае платина должна быть похожа на халькогены, и тогда состав **G** = Cs₂Pt.

Система оценивания:

1	Элементы M, L, P, Q по 1 баллу Вещества A – F по 1 баллу <i>Ответ без обоснования - 0 баллов</i>	10 баллов
2	Координационные числа по 0.5 балла Степени окисления по 0.5 балла Ионный радиус – 1 балл	4 балла
3	Реакции 1 и 2 по 1 баллу	2 балла
4	Любое разумное объяснение, связанное с дифракцией на электронных оболочках	1 балл
5	Указание на галогены и халькогены – 1 балл Связь с электронным строением – 1 балл Состав G с обоснованием – 1 балл	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов

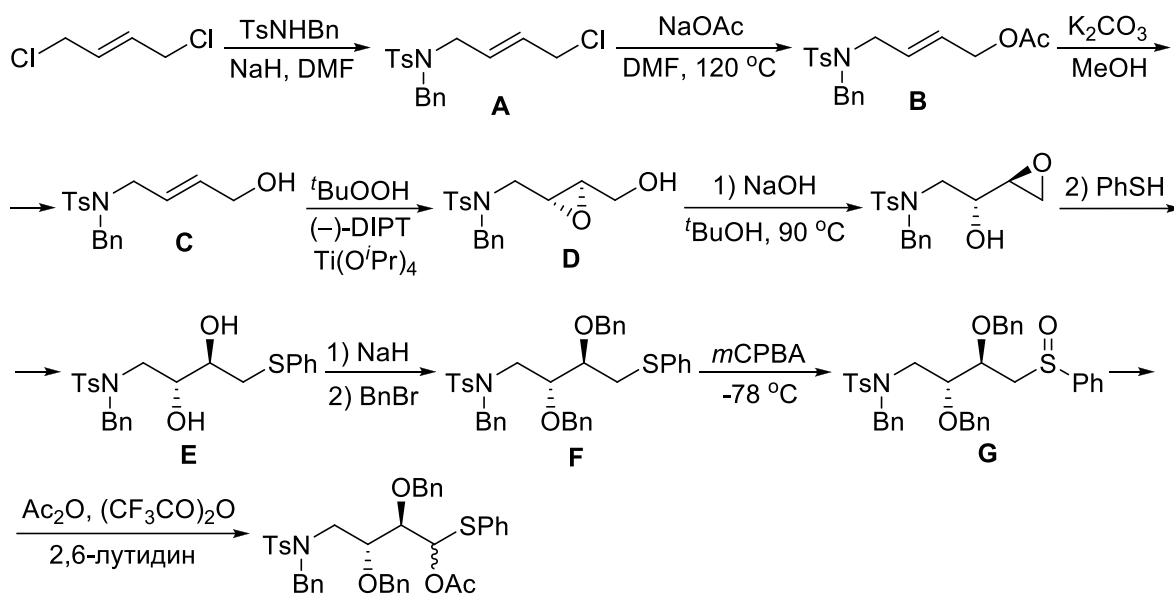
Решение задачи 11-3 (автор: Денисов В.С.)

1. Реакция клик-химии между азидом и алкином приводит к образованию 1,2,3-триазола (в результате реакции циклоприсоединения). В каталитическом варианте этой реакции используются катализаторы на основе меди(I), которые обычно получают *in situ* восстановлением солей меди(II). Такая реакция идёт региоселективно с образованием 1,4-диалкил-1,2,3-триазола.

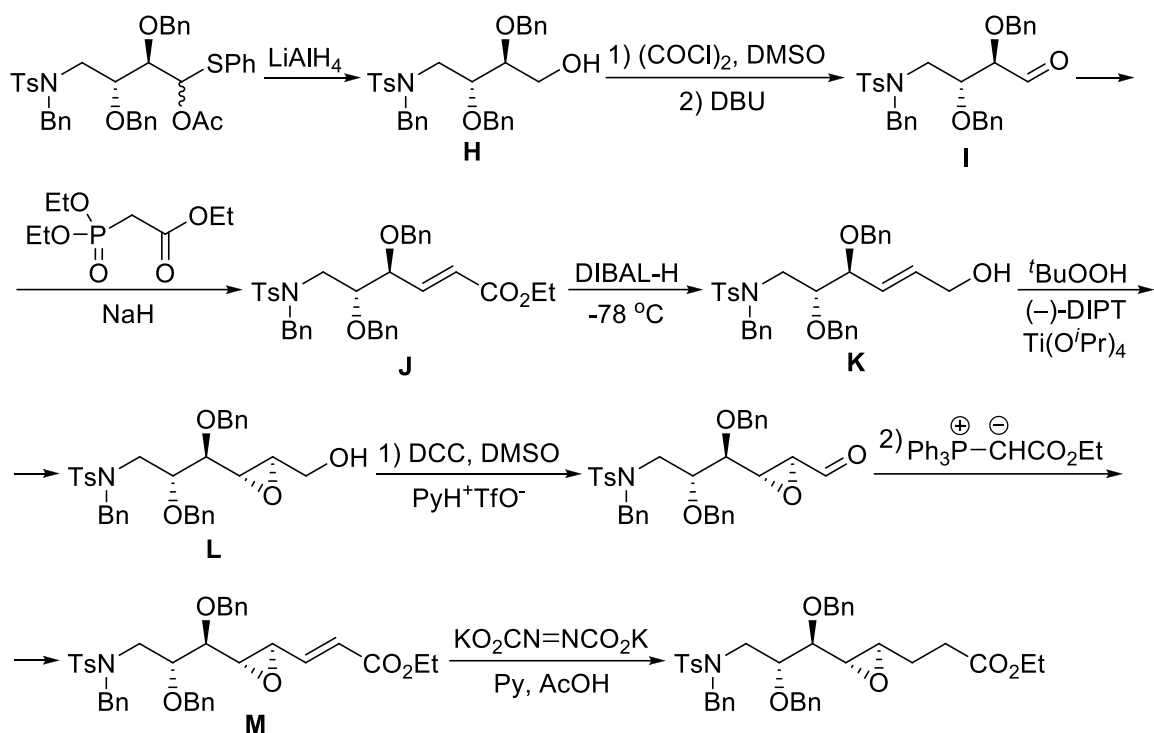


2. На первой стадии происходит алкилирование *N*-бензил-*para*-толуолсульфонамида *trans*-1,4-дихлорбут-2-еном с образованием вещества **A**. При этом замещается только один атом хлора, поскольку условия следующей стадии также соответствуют S_N2-замещению с ацетат-ионом в качестве нуклеофила. Другим аргументом является то, что в структуре открытого в условии промежуточного соединения (между веществами **G** и **H**) присутствует только один фрагмент TsN–Bn. В результате замещения атома хлора в **A** образуется соединение **B**, при обработке которого метанолом в присутствии карбоната калия происходит переэтерификация, что позволяет получить спирт **C**. Следующая стадия представляет собой энантиоселективное эпоксидование по Шарплессу, о чём можно догадаться даже не зная этой реакции, поскольку стадии **C** → **D** и **J** → **K** с аналогичными условиями – единственные, в которых используется хиральный реагент (а в условии сказано, что в данном синтезе из открытых Шарплессом реакций он использовал именно эпоксидование). Таким образом, получается хиральный эпоксид **D**. Следующая стадия довольно нетривиальна: вначале под действием гидроксид-иона депротонируется спиртовая группа, после чего образующийся алколюлят-ион внутримолекулярно атакует ближайший к нему эпоксидный атом углерода. В результате этой последовательности процессов (перегруппировки Пэйна) образуется гидроксиэпоксид, изомерный предшественнику **D**. При добавлении тиофенола этот эпоксид раскрывается с образованием продукта **E**. Однако установить структуру **E** можно и из иных соображений. Его брутто-формула C₂₄H₂₇NO₄S₂ соответствует формальному раскрытию эпоксида тиофенолом. Однако в открытой в условии структуре промежуточного соединения (между веществами **G** и **H**) группа PhS находится у концевого атома углерода C-4, а гидроксильные

группы – у С-2 и С-3, что позволяет однозначно установить расположение этих групп в структуре **Е**. При действии на **Е** гидрида натрия и бензилбромида происходит алкилирование обеих гидроксильных групп, на что однозначно указывает структура открытого в условии соединения. Далее при обработке **Г** *мета*-хлорпербензойной кислотой происходит окисление сульфида **Г** до сульфоксида **Г**. Обработка **Г** уксусным ангидридом приводит к его ацилированию и перегруппировке Пуммерера в α -ацилокситиоэфир, структура которого приведена в условии (поэтому знание этой реакции не является необходимым для решения задачи).

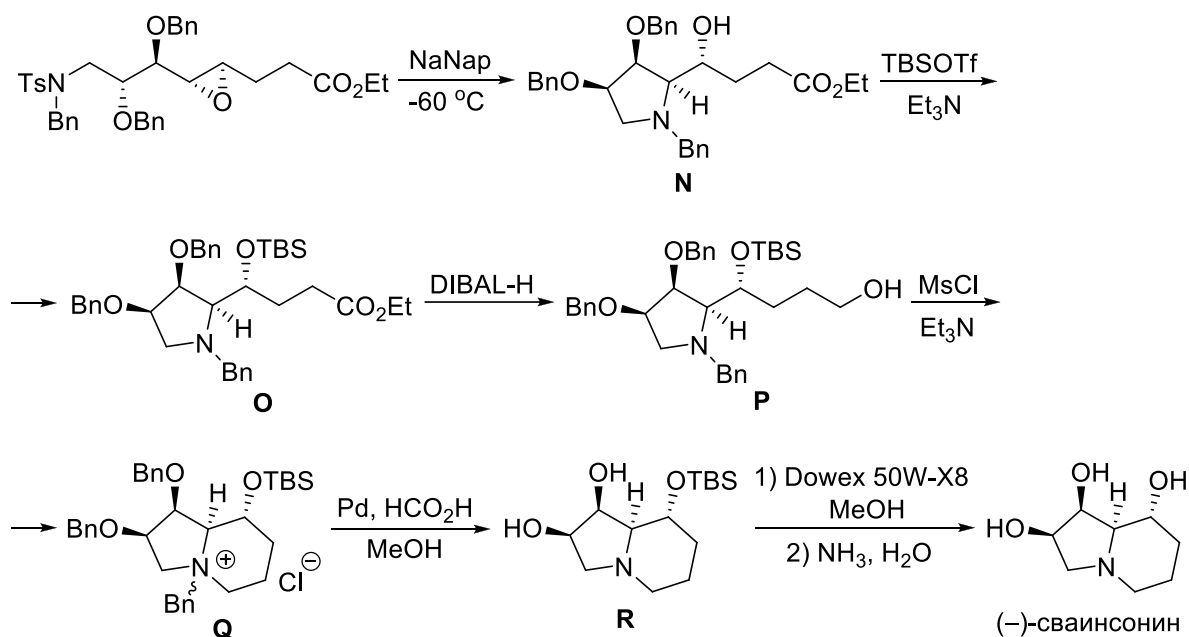


При действии алюмогидрида лития α -ацилокситиоэфир восстанавливается в полутиоацеталь, от которого затем отщепляется тиофенол с образованием альдегида, который в свою очередь, восстанавливается алюмогидридом в спирт **Н**. На такое протекание реакции также указывают характерные условия следующей стадии – окисления по Сверну спирта в альдегид **И**, который затем вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием соединения **К**. Обработка **К** DIBAL-H позволяет восстановить сложноэфирную группу до спиртовой. Далее связь С=С в **К** эпоксируют по Шарплессу. Дальнейшее окисление спирта **Л** до альдегида по Пфицнеру-Моффатту и олефинирование по Виттигу позволяют получить продукт **М**. Затем двойную связь С=С восстанавливают образующимся *in situ* диимидом с образованием продукта, структура которого приведена в условии.

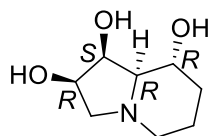


Открытое на схеме соединение имеет брутто-формулу $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{S}$. Таким образом, обработка его нафталидом натрия приводит к удалению фрагмента $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, что формально соответствует замене тозильной группы на атом H. Однако реакция не ограничивается снятием тозильной защиты с атома азота, поскольку образовавшийся амин сразу же внутримолекулярно раскрывает эпоксид с образованием пятичленного цикла. На такое направление протекания реакции указывает структура (-)-сваинсонина, содержащая бициклическую систему из пяти- и шестичленных циклов с общей связью C–N; при этом OH-группа в продукте циклизации **N** оказывается у того же атома углерода, что и OH-группа в структуре (-)-сваинсонина. На следующей стадии проводят постановку *tert*-бутилдиметилсилильной защиты на гидроксильную группу. Затем в полученном веществе **O** восстанавливают сложноэфирную группу в спиртовую при помощи DIBAL-H . Продуктом реакции является именно спирт, а не альдегид, поскольку в ИК-спектре **P** присутствует полоса при 3415 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связей O–H или N–H, а область, в которой должны проявляться валентные колебания связи C=O (около $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$), напротив, никаких полос не содержит. Также на образование спирта косвенно указывает использование на следующей стадии мезилхлорида. В то же время эта

реакция менее очевидна, чем можно было бы ожидать: взаимодействие спирта с MsCl должно давать мезилатное производное, однако по условию продукт **Q** содержит хлор. Вероятно, **Q** содержит один атом хлора, тогда его молярная масса $M(\mathbf{Q}) = 35.45/0.05966 = 594.2$ г/моль, что на 18.4 г/моль больше, чем молекулярная масса **P** (575.8 г/моль). Это соответствует формальной замене группы OH на атом Cl. С учётом ионного строения **Q** единственный возможный вариант – мезилирование гидроксильной группы с последующим замещением мезилата в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки атомом азота. Таким образом, **Q** представляет собой четвертичную аммониевую соль с бициклическим фрагментом. При действии на **Q** муравьиной кислоты в присутствии палладиевого катализатора происходит удаление всех бензильных групп. На последней стадии происходит десилилирование **R** с помощью сильнокислой ионообменной смолы Dowex 50W-X8; последующая обработка водным раствором аммиака даёт (–)-сваинсонин.



3. Структура (–)-сваинсонина с отмеченными конфигурациями хиральных центров приведена ниже.



(–)-сваинсонин

Литература:

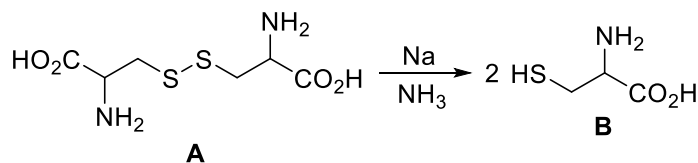
C. E. Adams, F. J. Walker, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 420–422.

Система оценивания:

1.	Структура продукта – 0.5 балла <i>В качестве верного ответа засчитывается как 1,4-, так и 1,5-изомер</i> Указание металла – 0.5 балла	1 балл
2.	Структурные формулы A – R – по 1 баллу	18 баллов
3.	Конфигурации хиральных центров – по 0.25 балла	1 балл
ИТОГО:		20 баллов

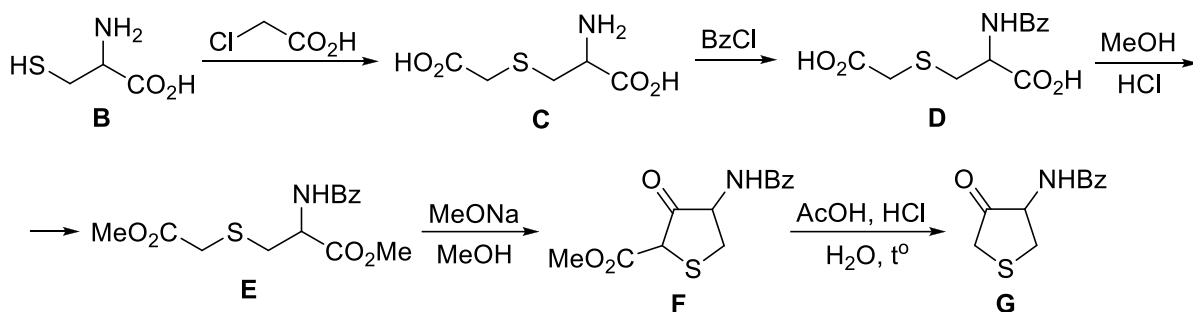
Решение задачи 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. Вначале расшифруем схему синтеза вещества **G** из **A**. Существует всего 2 протеиногенных серосодержащих кислоты – цистеин и метионин. Из них только цистеин подходит по массовой доле серы. Таким образом, вещество **B** – цистеин. Про вещество **A** известно, что оно восстанавливается до цистеина в качестве единственного органического продукта, а также, согласно данным рамановской спектроскопии, содержит ярко выраженную неполярную связь. В данном случае единственным разумным вариантом является цистин, содержащий неполярную связь S–S.

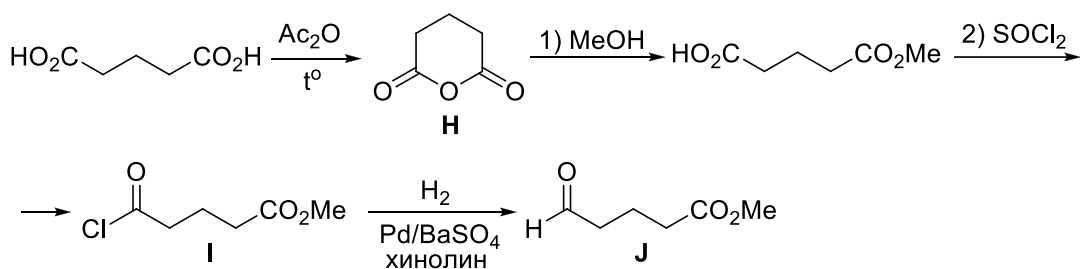


Взаимодействие цистеина с хлоруксусной кислотой приводит к нуклеофильному замещению хлора тиольной группой с образованием вещества **C**. При действии на **C** бензоилхлорида происходит ацилирование аминогруппы. Образовавшееся вещество **D** вступает в реакцию этерификации с метанолом с образованием

сложного эфира **E**, который при действии метилата натрия в метаноле вступает в конденсацию Дикмана, в ходе которой образуется тетрагидротиофеновый фрагмент. Полученное вещество **F** далее подвергается декарбоксилированию по Крапчо с образованием вещества **G**, при этом бензоильная защитная группа не удаляется, на что указывает приведённая в условии брутто-формула **G**.

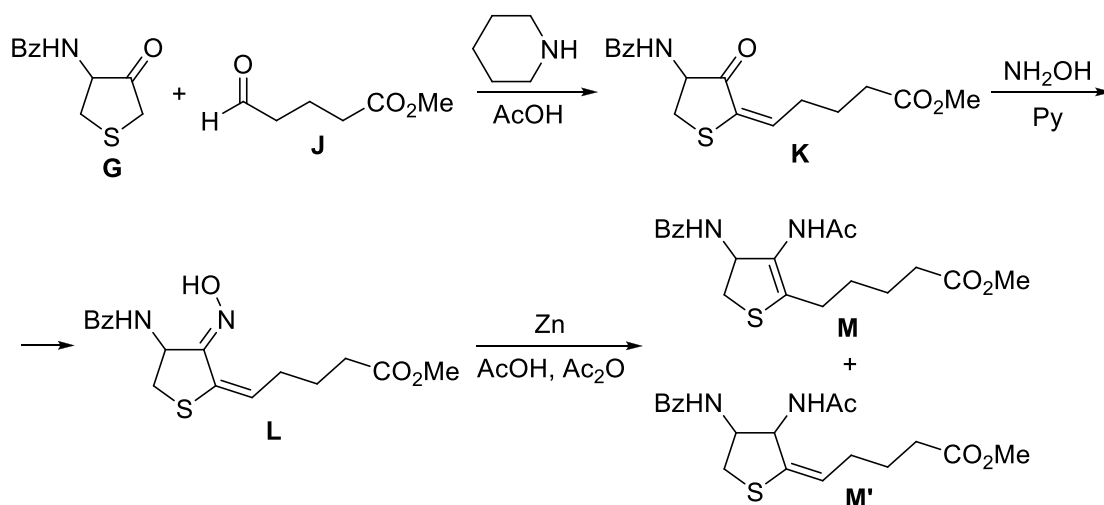


Вторая часть синтеза начинается с внутримолекулярной дегидратации глутаровой кислоты с образованием ангидрида **H**, который затем при взаимодействии с метанолом даёт монометилвый эфир глутаровой кислоты. Свободная карбоксильная группа этого вещества взаимодействует с тионилхлоридом с образованием хлорангидрида **I**, который затем вступает в реакцию восстановления по Розенмунду с образованием вещества **J**, содержащего альдегидную группу.



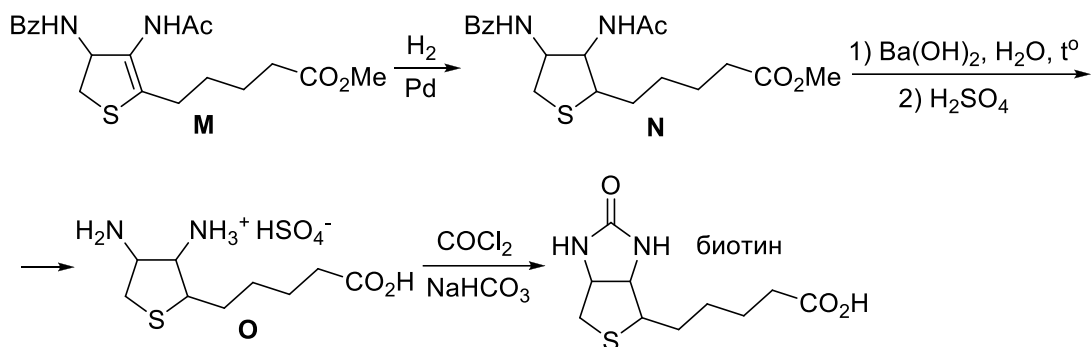
Заключительный этап синтеза биотина начинается с кротоновой конденсации веществ **G** и **J**, причём в качестве карбонильной компоненты выступает более активная в присоединении нуклеофилов альдегидная группа вещества **J**, а в качестве метиленовой компоненты – более кислое α -положение к карбонильной группе (и одновременно к атому серы) в веществе **G**. На такое направление протекания реакции также указывает структура биотина. Далее кетогруппа вещества **K** взаимодействует с гидросиламином с образованием оксимной группы. При действии цинка оксим **L** восстанавливается в амин, который сразу

же ацилируется уксусным ангидридом. На это указывает наличие в спектрах ^{13}C ЯМР обоих изомеров **M** и **M'** трёх сигналов от четвертичных атомов углерода в области 160–180 м.д., соответствующих ацильным атомам углерода в составе групп CO_2Me , NHCOMe и NHCOC_6H_5 . В обоих изомерах есть одна двойная связь $\text{C}=\text{C}$, не входящая в состав ароматического цикла, так как 4 из 6 сигналов в области 100–140 м.д. относятся именно к ароматическому циклу бензоильной защитной группы. Из сигналов ароматических атомов углерода только один принадлежит четвертичному атому. Значит, в **M'** связь $\text{C}=\text{C}$ тризамещённая, а в **M** – тетразамещённая. Первый вариант соответствует структуре, в которой связь $\text{C}=\text{C}$ осталась в том же положении, что и в предшественнике **L**, второй вариант соответствует термодинамически более выгодному изомеру, в котором связь $\text{C}=\text{C}$ расположена в пятичленном цикле. Стоит отметить, что для расшифровки структур **M** и **M'** знание типичных значений химических сдвигов в спектре ^{13}C ЯМР не является необходимым: достаточно воспользоваться информацией о количестве четвертичных атомов углерода.

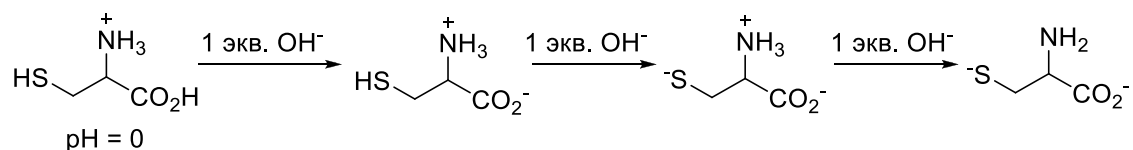


Гидрирование вещества **M** на палладии приводит к восстановлению связи $\text{C}=\text{C}$. Затем при нагревании продукта **N** с водным раствором гидроксида бария проводят гидролиз сложноэфирной группы и обеих амидных групп. В результате дальнейшей обработки серной кислотой вещество **O** выделяется в виде гидросульфата, на что указывает приведённая в условии брутто-формула. Завершает синтез взаимодействие двух аминогрупп с фосгеном с образованием тетрагидроимидазольного фрагмента биотина. Стоит отметить, что при

гидрировании **M** образуется смесь двух диастереомеров, которую можно разделить за счёт разности температур плавления. При проведении последующих превращений один из этих диастереомеров даёт *рац*-биотин, а другой – его диастереомер *рац*-аллобиотин. Если же подвергнуть аналогичным превращениям вещество **M'**, то можно получить *рац*-аллобиотин и ещё один диастереомер *рац-эпи*-аллобиотин (тем не менее, стереохимические аспекты синтеза биотина в этой задаче не оцениваются).



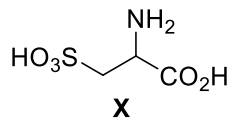
2. Цистеин при $\text{pH} = 0$ существует в протонированной форме. Вполне очевидно, что первым при повышении pH будет отрываться протон карбоксильной группы. Таким образом, $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.96$ соответствует карбоксильной группе. Далее идут две константы кислотности с достаточно близкими значениями pK_{a} : 8.18 и 10.28. Первая из этих констант ($\text{pK}_{\text{a}2}$) достаточно близка по значению к первой константе кислотности H_2S (7.04), а для третьей $\text{pK}_{\text{b}3} = 14 - \text{pK}_{\text{a}3} = 14 - 10.28 = 3.72$, что достаточно близко к $\text{pK}_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 4.74$. Обратите внимание, что не стоит сразу определять pK_{a} тиольной группы как заведомо наибольшую, в отличие от гидроксильных групп, так как константы кислотности воды и сероводорода по первой ступени отличаются более чем в 2 раза (15.74 и 7.04, соответственно). Итак, $\text{pK}_{\text{a}2} = 8.18$ соответствует тиольной группе, а $\text{pK}_{\text{a}3} = 10.28$ – аммонийной группе, общая схема перехода между формами при увеличении pH выглядит следующим образом:



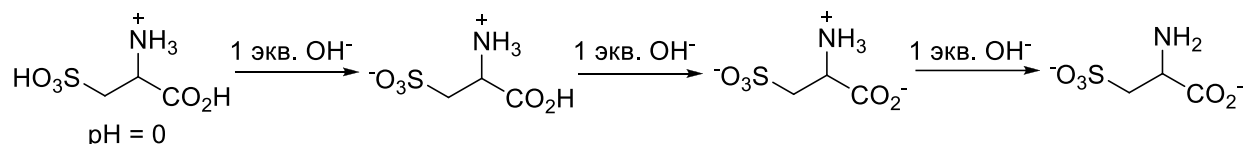
В соответствии с данной схемой изоэлектрическая точка определяется как полусумма $\text{pK}_{\text{a}1}$ и $\text{pK}_{\text{a}2}$:

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.96 + 8.18}{2} = 5.07$$

3. Окисление цистеина или цистина надкислотами приводит к образованию цистеиновой кислоты **X**.

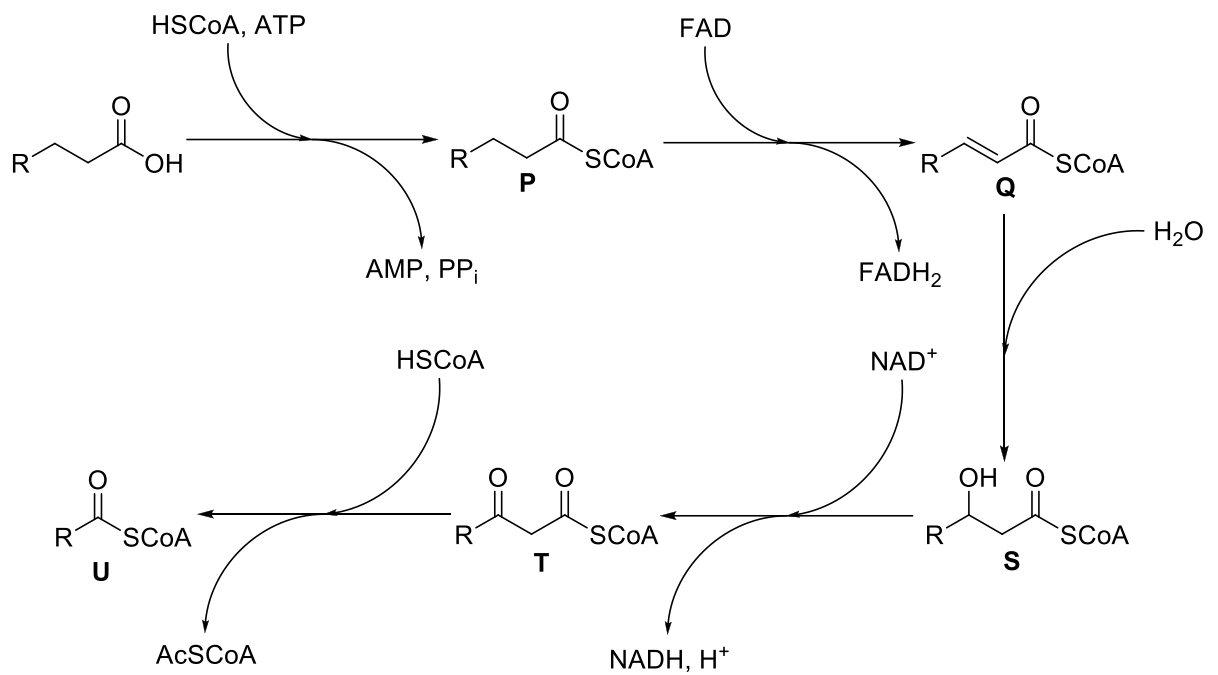


При $pH = 0$ аминогруппа протонирована, карбоксильная группа и сульфогруппа также несут на себе кислые протоны. Сульфогруппы в органических молекулах проявляют более сильные кислотные свойства, чем карбоксильные, поэтому схема перехода между формами при увеличении pH будет иметь следующий вид:

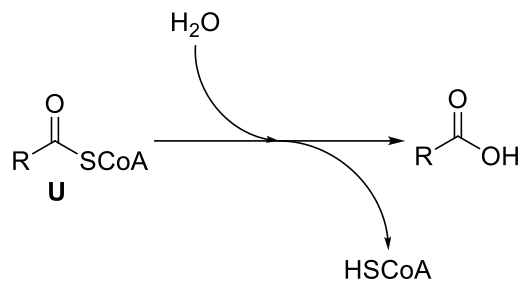


Пусть константы кислотности формы цистеиновой кислоты при $pH = 0$ будут иметь значения pK_{a1}' , pK_{a2}' и pK_{a3}' , изоэлектрическая точка имеет значение pI' . В соответствии с вышеуказанной схемой, pI' будет определяться как полусумма pK_{a1}' и pK_{a2}' . Так как $pK_{a2}' \approx pK_{a1}$, а $pK_{a1}' < pK_{a2}'$, получаем, что $pI' < pI$.

4. Из списка участвующих в цикле β -окисления реагентов NAD^+ и FAD являются коферментами оксидоредуктаз, значит, один из них используется на стадии 2, а другой – на стадии 4. При этом в биохимических процессах FAD , как правило, участвует в окислении неполярных связей $\text{C}-\text{C}$, а NAD^+ – в окислении полярных связей $\text{C}-\text{O}$. Кофермент А HSCoA может принимать участие в реакциях, катализируемых лигазами и трансферазами (стадии 1 и 5), вода – в реакциях, катализируемых лиазами и гидролазами (стадии 3 и 6). Исходя из этого несложно восстановить схему цикла β -окисления жирных кислот (без указания ферментов):

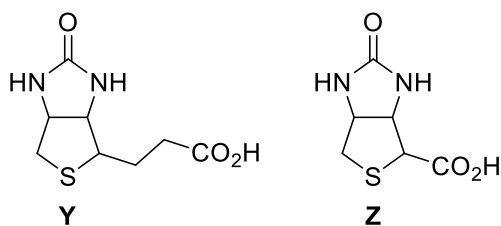


Полученный «укороченный» ацил-SCoA может вступить в следующий цикл β-окисления, либо может быть превращён в соответствующую карбоновую кислоту:



Таким образом, последовательность реагентов, необходимых для биосинтеза биснорбиотина из биотина: *HSCoA, FAD, H₂O, NAD⁺, HSCoA, H₂O* или *c, b, d, a, c, d*.

5. Зная последовательность реакций в цикле β-окисления, несложно определить структуры биснорбиотина и тетранорбиотина:



Литература:

- 1) S. A. Harris, D. E. Wolf, R. Mozingo, R. C. Anderson, G. E. Arth, N. R. Easton, D. Heyl, A. N. Wilson, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1756–1757.
- 2) S. A. Harris, D. E. Wolf, R. Mozingo, G. E. Arth, R. C. Anderson, N. R. Easton, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 2096–2100.
- 3) J. Zempleni, S. S. K. Wijeratne, Y. I. Hassan, *BioFactors*, **2009**, 35, 36–46.

Система оценивания:

1.	Структуры A – L, M, M', N и O – по 0.75 балла <i>Цис/транс изомерия для связей C=C и C=N не оценивается. В качестве структуры O оценивается любой из двух вариантов протонирования аминогрупп</i>	12 баллов
2.	Соотнесение pK _a карбоксильной группы – 0.5 балла <i>(объяснение необязательно)</i> Соотнесение pK _a тиольной и аммонийной групп – по 0.5 балла <i>(без объяснения – по 0.25 балла)</i> Значение pI – 0.5 балла	2 балла
3.	Структура X – 0.5 балла Сравнение изоэлектрических точек – 0.5 балла <i>(без объяснения – 0.25 балла)</i>	1 балл
4.	Структуры P, Q, S – U – по 0.5 балла Правильная позиция каждого реагента – по 0.25 балла	4 балла
5.	Структуры Y и Z – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

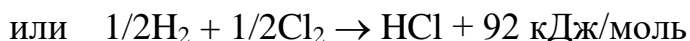
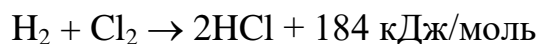
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)



H_2 – в недостатке.

$$n(\text{H}_2) = 50 \cdot 10^{-6} \cdot 2200 / (8.314 \cdot 273) = 4.85 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$Q = 8.9 \cdot 10^{-3} / 4.85 \cdot 10^{-5} = 184 \text{ кДж/моль}$$



2. Натрий инициирует зарождение цепи: $\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$. Ртуть с хлором вступает в реакцию соединения, а не замещения, поэтому инициировать реакцию в темноте не будет. Более того, реакция ртути с хлором в газовой фазе при обычных условиях – медленная.

3. Реакция идет очень быстро, с локальным разогревом. За счет роста температуры и повышается давление. Затем давление приходит в норму в условиях термостатирования.

$$4. \quad \frac{r_2}{r_1} = 3^a \cdot 1.5^x = \frac{15.4}{3.42} = 4.5 \quad a = x = 1$$

$$\frac{r_3}{r_2} = 1.5^x \cdot 1.5^z = 1 \quad z = -x = -1$$

$$\frac{r_4}{r_3} = 1.5^a \cdot \left(\frac{1}{1.5}\right)^x \cdot 1.5^y \cdot \left(\frac{60}{45}\right)^z = \frac{11.6}{15.4} = 0.75 \quad y = 0$$

Итоговое кинетическое уравнение: $r = k_{\text{он}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$. Порядок по хлору нулевой,

потому что хлор принимает участие в фотохимической стадии, скорость которой от концентрации не зависит.

5. а) Первые три стадии очевидны – зарождение цепи и развитие цепи:



Реакция обрыва должна включать кислород. Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ возможна, но не дает правильного кинетического уравнения. Правильный обрыв –



$$\text{б) } r_{\text{H}} = r_2 - r_3 = 0 \quad r_2 = r_3$$

$$r_{\text{Cl}} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 0 \quad 2r_1 = r_4 \quad 2I = k_4[\text{Cl}][\text{O}_2]$$

$$[\text{Cl}] = \frac{2I}{k_4[\text{O}_2]}$$

$$r_{\text{HCl}} = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_2 I [\text{H}_2]}{k_4 [\text{O}_2]}$$

$$\text{в) } k_{\text{он}} = \frac{4k_2}{k_4}$$

$$6. \quad \frac{k_{373}}{k_{293}} = 1.12^8 = 2.48$$

$$E_{\text{он}} = \frac{8.314 \cdot 293 \cdot 373}{373 - 293} \ln(2.48) = 10300 \text{ Дж/моль}$$

$$k_{\text{он}} = \frac{4k_2}{k_4} \quad E_{\text{он}} = E_2 - E_4$$

Система оценивания

1.	<p>Расчет молей H_2 – 1 балл</p> <p>Любое правильное термохимическое уравнение – 1 балл</p> <p>Принимаются размерности кДж и кДж/моль.</p> <p>Больше не оценивается ничего.</p> <p>Расчет по хлору – 0 баллов.</p> <p>Ответ без расчета – 0 баллов.</p> <p>Тепловой эффект без размерности – 0 баллов.</p> <p>Если теплота не соответствует уравнению – 0 баллов.</p>	2 балла
2.	<p>Пары натрия с уравнением – 1 балл (без уравнения, если правильная идея – 0,5 балла)</p> <p>Пары ртути – 1 балл за любое разумное объяснение (ответ без объяснения – 0 баллов)</p>	2 балла
3.	<p>1 балл за любое разумное объяснение.</p> <p>0 баллов – за глупости или необоснованные фантазии.</p>	1 балла
4.	<p>По 1.5 балла за каждое значение при наличии расчета.</p> <p>Ответ без расчета – 0 баллов.</p>	6 баллов
5.	<p>а) По 0.5 балла за каждую стадию. (0.25 балла за стадию $H + O_2 \rightarrow HO_2$ вместо $Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$) реакция $Cl + O_2 \rightarrow ClO + O$ – 0 баллов штраф минус 0.5 балла за каждую лишнюю стадию сверх 4-х.</p> <p>б) Вывод формулы – 3 балла. 0.5 балла – уравнение стационарности для $[H]$ 1 балл – уравнение стационарности для $[Cl]$ 1 балл – выражение для общей скорости реакции по HCl (r_2+r_3) 0.5 балла – финальное выражение Если потерян коэффициент 2 – минус 0.5 балла. Формула без вывода – 0 баллов.</p> <p>в) 1 балл, если $k_{оп}$ соответствует выводу в п. б). Если в п. б) дано кинетическое уравнение без вывода, 0 баллов.</p>	<p>а) 2 балла</p> <p>б) 3 балла</p> <p>в) 1 балл</p> <p>Всего – 6 баллов</p>
6.	<p>Отношение констант скорости при двух температурах – 1 балл (расчетная ошибка – 0 баллов).</p> <p>Значение $E_{оп}$ – 1 балл (любой неверный расчет – 0 баллов)</p> <p>Связь между $E_{оп}$ и энергиями активации отдельных стадий – 1 балл</p>	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Второй теоретический тур

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (автор: Беззубов С.И.)

1. Белый осадок, образующийся при добавлении нитрата серебра, – это хлорид серебра, причем, судя по количеству выделившегося металлического серебра, содержание хлорида в минерале велико. Поведение минерала при нагревании указывает на то, что это хлорид аммония, разлагающийся на смесь аммиака и хлороводорода при 340°C. При охлаждении газы реагируют между собой с образованием хлорида аммония белого цвета, по-видимому, ввиду отсутствия примесей.

Бледно-желтая нерастворимая в воде примесь, горящая на воздухе, давая резко пахнущий газ, обесцвечивающий раствор перманганата калия, – это сера. Газ – диоксид серы.

Покраснение раствора при добавлении роданида калия – явный признак присутствия ионов железа(+3), о чем также свидетельствует окисление иодида-иона до иода.

Таким образом, минерал – это NH_4Cl с примесями FeCl_3 и S , которые и определяют желтый цвет исходного образца минерала.

Расчет состава минерала:

Масса серы: $m(\text{S}) = 32 \cdot 0,084 / 22,4 = 0,12$ г.

Содержание серы: $\omega(\text{S}) = (0,12 / 10,0) \cdot 100\% = 1,2\%$.

Общее количество хлорид-анионов: $n(\text{Cl}^-) = 19,95 / 108 = 0,1847$ моль.

Количество железа: $n(\text{Fe}^{3+}) = 0,05 \cdot 5 / 1000 = 0,00025$ моль.

Масса хлорида железа(III): $m(\text{FeCl}_3) = 0,00025 \cdot 162,5 = 0,04$ г.

Содержание хлорида железа(III): $\omega(\text{FeCl}_3) = (0,04 / 10,0) \cdot 100\% = 0,4\%$.

Количество хлорида аммония: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1847 - 0,00025 \cdot 3 = 0,18392$ моль.

Масса хлорида аммония: $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,18392 \cdot 53,5 = 9,84$ г – совпадает с массой после возгонки, разложения, охлаждения и образования хлорида аммония, значит, других примесей нет.

Содержание хлорида аммония: $\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = (9,84 / 10,0) \cdot 100\% = 98,4\%$.

2. Реакции:

1. $S + O_2 = SO_2$
2. $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$
3. $Cl^- + Ag^+ = AgCl$
4. $4 AgCl + 5 N_2H_4 = 4 Ag + 4 N_2H_5Cl + N_2$
5. $2Fe(NO_3)_3 + 2KI = 2Fe(NO_3)_2 + I_2 + 2KNO_3$
6. $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$
7. $Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$
8. $NH_4Cl = NH_3 + HCl$

3. Реакции на свету:

9. $6AgCl = 6Ag + 3Cl_2$
10. $3Cl_2 + 3H_2O = 5Cl^- + ClO_3^- + 6H^+$

4. Из реакций 8 и 9 видно, что в избытке ионов серебра(+1) образующиеся при диспропорционировании хлорид-анионы осаждаются, тогда как хлорат-анионы не осаждаются. По условию задачи, из 100,00 г осадка хлорида серебра разложится 12,00 г, но $108 \cdot (12/143,5) = 9,03$ г серебра останется в осадке. Кроме того, выпадет еще $12 \cdot 5/6 = 10,00$ г хлорида серебра. Итого, в осадке будет $88,00 + 10,00 = 98,00$ г $AgCl$ и 9,03 г серебра. После восстановления гидразин-гидратом получится $m(Ag) = 9,03 + 98 \cdot (108/143,5) = 82,79$ г, что больше массы серебра, которая получилась бы из 100 г $AgCl$ (75,26 г) на 7,53 г или на 10,0%. Таким образом, проведение анализа на свету даст **завышенное на 10,0%** значение массы серебра.

5. В диэтиловый эфир переходят только примеси, причем количественно, что видно по цвету и массе остатка после упаривания эфира. Значит, в желтом порошке 0,04 г (25%) трихлорида железа и 0,12 г (75%) серы. При выдерживании этой смеси при 320 °С сера, которая будет в расплавленном состоянии, не может улетучиваться ($T_{кип} = 444$ °С), на что, в частности, указывает крайне низкая растворимость в воде остатка после прокаливании. Значит, трансформацию претерпевает трихлорид железа.

Рассчитаем среднюю молекулярную массу выделившегося газа.

$M(\text{газа}) = (0,0244/0,0030) \cdot 22,4 = 182,2$ г/моль, что больше молярной массы хлора, выделяющегося по реакции $FeCl_3 = FeCl_2 + 0,5Cl_2$, и трихлорида железа. Поэтому

следует предположить, что FeCl_3 , по аналогии с AlCl_3 , претерпевает в паровой фазе, по крайней мере, частичную димеризацию с образованием Fe_2Cl_6 .

Следовательно, в газовой фазе присутствуют Cl_2 , FeCl_3 и Fe_2Cl_6 .

Долю хлора легко вычислить по массе хлорида железа(II) в остатке от прокаливания: $m(\text{FeCl}_2) = 0,1600 - 0,0244 - 0,1200 = 0,0156$ г, что соответствует количеству вещества $n(\text{FeCl}_2) = 0,0156/127 = 0,000123$ моль. Количество вещества хлора в два раза меньше:

$$n(\text{Cl}_2) = 0,000062 \text{ моль.}$$

Количество вещества FeCl_2 равно количеству разложившегося FeCl_3 , тогда как количество перешедшего в паровую фазу трихлорида железа можно найти по разнице:

$$n(\text{FeCl}_3_{\text{(газ)}}) = 0,000246 - 0,000123 = 0,000123 \text{ моль.}$$

Мольную долю трихлорида железа (x) и его димера в газе определим из средней молекулярной массы газа. Общее количество моль газа $n(\text{газа}) = 0,003/22,4 = 0,000134$ моль. Доля Cl_2 составляет $\varphi(\text{Cl}_2) = 0,000062/0,000134 = 0,4627$. Следовательно, имеем уравнение:

$$0,4627 \cdot 71 + x \cdot 162,5 + (1 - 0,4627 - x) \cdot 325 = 182,2$$

$$x = 0,1556$$

Итого, состав газовой смеси в об. %: **46,3% Cl_2 , 15,6% FeCl_3 и 38,1% Fe_2Cl_6 .**

Состав остатка после прокаливания в масс. %: **88,5% S, 11,5% FeCl_2 .**

Система оценивания:

1	За NH_4Cl , серу и железо – по 1 баллу Определение содержания NH_4Cl , серы и FeCl_3 – по 1 баллу	6 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу	8 балла
3	Уравнения реакций 9 и 10 – по 1 баллу	2 балла
4	Знак ошибки – 1 балл Расчет ошибки – 1 балл	2 балла
5	Качественный состав газа – 3 балла (по 1 баллу за Cl_2 , FeCl_3 и Fe_2Cl_6) Качественный состав остатка – 2 балла (по 1 баллу за S и FeCl_2) Расчет количественного состава газовой смеси – 1 балл Расчет количественного состава остатка – 1 балл	7 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Крысанов Н.С.)

Внимательно проанализировав приведённые в условии задачи данные, определим элементы, входящие в состав веществ **X** и **Y**:

1) При прокаливании **Y** в токе водорода образуется бинарное соединение **D**. Вероятно, оно является не единственным продуктом. Данная реакция характерна для солей кислородсодержащих кислот, тогда побочным продуктом, скорее всего, является вода, что позволяет определить один из элементов – **кислород O**. Таким образом, **X** и **Y** являются кислородсодержащими солями.

2) Обработка **D** соляной кислотой позволяет получить летучее водородное соединение **E** с характерным запахом, которое проявляет кислотные свойства и при нагревании разлагается с образованием твёрдого простого вещества. Логично предположить, что это сероводород **E** – H_2S , поскольку сера действительно входит в состав большого числа белков. Поэтому одним из элементов в составе **X** и **Y** является **сера S**.

3) Таким образом, изначальные вещества **X** и **Y** представляют собой малорастворимые в воде сульфаты или сульфиты активных металлов. Последнее однозначно указывает на соли тяжёлых щелочноземельных металлов – кальция, стронция, бария или радия. Составим таблицу с молярными массами указанных веществ:

	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
SO_3^{2-}	120	168	217	306
SO_4^{2-}	136	184	233	322

Таким образом, наглядно видно, что условию задачи соответствует **X** – $RaSO_4$ и **Y** – $BaSO_4$.

При обработке суспензии сульфата радия насыщенным раствором карбоната натрия образуется менее растворимый карбонат радия **A** – $RaCO_3$. Его растворение в соляной кислоте и последующее упаривание приводит к дигидрату хлорида радия **B** – $RaCl_2 \cdot 2H_2O$. При электролизе расплава хлорида радия образуется металлический радий. При окислении металлического радия на воздухе могут образоваться оксид или нитрид. Если **C** – Ra_3N_2 , то

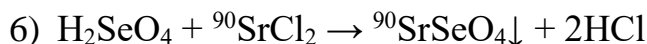
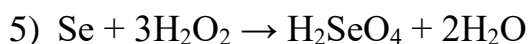
последовательные реакции с соляной кислотой и твёрдым гидроксидом натрия приводят к выделению аммиака – крупнотоннажного промышленного продукта, а в случае RaO образуется лишь вода. Поэтому С – Ra₃N₂. Вещество, образующееся при восстановлении сульфата бария водородом, – это сульфид D – BaS.

Перейдём к расшифровке соединения Z, хотя, строго говоря, решение задачи можно начать с выполнения этой части задачи.

Красным простым веществом, окисляющимся пероксидом водорода до кислородсодержащей кислоты в высшей степени окисления может быть фосфор или селен. Тогда G будет представлять собой фосфорную H₃PO₄ или селеновую H₂SeO₄ кислоту соответственно. В ходе взаимодействия последней с избытком насыщенного раствора хлорида стронция будет образовываться фосфат стронция Sr₃(PO₄)₂ или селенат SrSeO₄. Представленным в условии задачи данным удовлетворяет лишь второй вариант, тогда F – Se, G – H₂SeO₄, Z – SrSeO₄. Однако, согласно условию задачи, для записи молярной массы вещества Z используются лишь 2 цифры, в то время как молярная масса селената стронция с точностью до целых составляет 231 г/моль. Серьёзное соблюдение норм техники безопасности и работа в специальном боксе свидетельствует об использовании радиоактивного изотопа стронция. В таком случае это может быть стронций-89 M(⁸⁹SrSeO₄) = 232 г/моль или стронций-90 M(⁹⁰SrSeO₄) = 233 г/моль. Информация о нечётном числе нейтронов в формульной единице соли позволяет сделать выбор в пользу Z – ⁹⁰SrSeO₄. Ядро стронция-90 со временем распадается, испуская β⁻-частицы (электроны), поэтому для защиты от ионизирующих излучений необходимо работать в специальном защитном боксе. Тогда для записи молярных масс веществ X и Y также используются только цифры 2 и 3.

Уравнения реакций 1-6:

- 1) $\text{RaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{RaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{RaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{RaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- 3) $\text{Ra}_3\text{N}_2 + 8\text{HCl} \rightarrow 3\text{RaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- 4) $\text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{BaS} + 4\text{H}_2\text{O} (t^\circ)$



Система оценивания:

1.	Указание на наличие в составе X и Y кислорода – 1 балл Указание на наличие в составе X и Y серы – 1 балл Определение формул веществ X – Z, подтверждённое расчётом по 3 балла	11 баллов
2.	Определение формул веществ A – G по 1 баллу	7 баллов
3.	Написание уравнений <i>реакций</i> 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
4.	Причина использования защитного бокса	1 балл
Итого: 25 баллов		

Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.)

1. Судя по реакции $A \rightarrow G$, вещество A должно содержать серу. Судя по тому, что A неполярное, атомы серы в нём эквивалентны, а по продукту реакции с аммиаком можно сделать вывод что в составе A сера имеет степень окисления (-2). Возможно, Э₁ это как раз сера, пусть формула вещества A: $S_x(\text{Э}_2^{x+})_2$, выразим M_2 – молярную массу Э₂ из массовой доли серы:

$$\frac{w(\text{Э}_1)}{100\%} = \frac{32x}{32x+2M_2} = 0.1579, \text{ откуда } M_2 = 85.33 \cdot x, \text{ где } x \text{ – степень окисления } \text{Э}_2 \text{ в A.}$$

x	1	2	3	4
M_2 , г/моль	85.33(Rb)	170.66(-)	256.00(Fm?)	341.33 (-)

Соединение рубидия или фермия с серой жидким быть не может, поэтому массовая доля серы в вещества 100% - 15.79% = 84.21%. Произведём расчет для неизвестного элемента Э₁ с молярной массой M_1 в $S_y(\text{Э}_2^{y+})_2$.

$$\frac{w(S)}{100\%} = \frac{32y}{32y+2M_1} = 0.8421, \text{ откуда } M_1 = 3 \cdot y, \text{ где } y \text{ – степень окисления } \text{Э}_1 \text{ в A.}$$

y	1	2	3	4	5	6	7
M_1 , г/моль	3(³ H)	6 (-)	9(-)	12 (C ⁺)	15(-)	18(-)	21(-)

Тяжелый сероводород вряд ли является крупнотоннажным продуктом, поэтому $A = \text{CS}_2$, а для веществ T, U, V, W в таблице указана массовая доля углерода.

Неполярное V, получаемое при хлорировании сероуглерода это CCl_4 , вторым продуктом реакции, образующимся в равном с тетрахлорметаном количестве, является $\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{C}$. В реакции CCl_4 с серным ангидридом выделяется фосген D =

COCl_2 и продукты частичного замещения атомов кислорода на хлор в цепи $(-\text{O}-\text{SO}_2-)_n$, имеющие состав $\text{Cl}-\text{SO}_2-(\text{-O}-\text{SO}_2-)_n-\text{Cl}$. В ходе нейтрализации, концевые атомы хлора реагируют с 2 моль щёлочи, а каждый атом серы переходит в сульфат при нейтрализации двумя моль щёлочи. Из условий нейтрализации выходит, что **E** содержит два атома серы в цепи, а **F** – три атома серы. **E** = $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ и **F** = $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$.

По условию **G** содержит ион аммония и меньшее количество атомов серы, в сравнении с **A**, откуда следует вывод что соль **G** = NH_4SCN . В обменной реакции с сульфатом ртути выпадает в осадок **H** = $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, которое при нагревании даёт эффект, известный как «фараоновы змеи», а продуктами разложения, кроме сероуглерода, выступают HgS и C_3N_4 .

В описании получения **Me**, мы можем сделать вывод что речь идет о сульфидном минерале **N**, который при окислении даёт оксид металла и сернистый газ **P** = SO_2 . Если масса оксида равна массе сульфида, то в оксиде степень окисления металла выросла вдвое по сравнению с сульфидом. Такими металлами могут быть медь ($\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuO}$) либо марганец ($\text{MnS} \rightarrow \text{MnO}_2$), теоретически можно включить также свинец ($\text{PbS} \rightarrow \text{PbO}_2$), однако последний на воздухе даёт Pb_3O_4 вместо высшего оксида. Поскольку сульфид марганца не восстанавливает оксид до металла, в отличие от сульфида меди, то **Me** = Cu , **O** = CuO , **N** = Cu_2S . Эти превращения несколько раз встречались в заданиях 9-10 классов на различных этапах ВсОШ, поэтому данную цепочку можно разгадать «не из центра». Промышленный синтез **A** проводят нагреванием метана **M** = CH_4 с парами серы при 600°C .

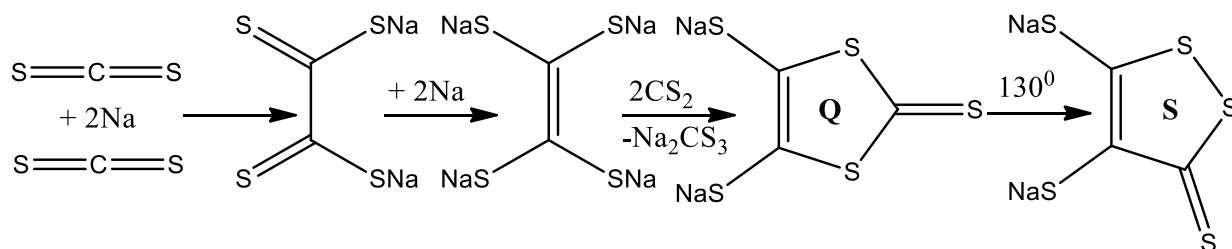
В реакции CS_2 с фторидом ртути происходит замещение «жесткого» фторид-иона на «мягкий» сульфид-ион у мягкого иона ртути. В свою очередь, более «жесткий» углерод приобретает окружение из фторид-ионов:



Вряд ли конечным продуктом этой цепочки была серная кислота известная в средние века. Поэтому **I** = HgS , **J** = $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$. Перекись водорода действует как окислитель, это приводит к окислению серы до $-\text{SO}_3\text{H}$ группы, но на схеме показано что в ходе реакции также выделяется кислород, что свидетельствует о

том, что перекись также восстанавливает Hg^{2+} до металлической ртути (иначе образовалась бы соль вместо кислоты). $\mathbf{K} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\mathbf{L} = \text{Hg}$.

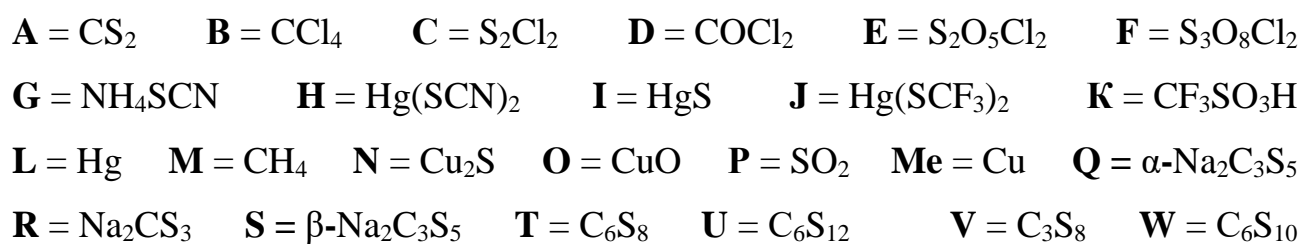
В реакции \mathbf{A} с металлическим натрием в первую очередь восстанавливается углерод в составе CS_2 , что на первой стадии приводит к устойчивому в растворе тетрадиооксалат-иону $^-\text{SSC-CSS}^-$, который далее восстанавливается до $(\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{S}^-)_2$. Этот ион атакует молекулу сероуглерода, вытесняя из неё сульфид-ион с образованием аниона $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$ в составе $\mathbf{Q} = \alpha\text{-Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$, а сульфид-ион в свою очередь, улавливается молекулой CS_2 с образованием CS_3^{2-} в составе тритиокарбоната $\mathbf{R} = \text{Na}_2\text{CS}_3$. Отметим, что расшифровка состава \mathbf{Q} возможна также из информации о том, что он образуется в равном количестве с Na_2CS_3 , отсюда минимальное количество молекул CS_2 , которые должны участвовать в его формировании (с учетом потери S^{2-} одной из молекул CS_2 для формирования Na_2CS_3) составит 3 шт. Оставшиеся 8 атомов « C_3S_5 » = « $3\text{CS}_2 - \text{S}$ » могут образовать анион с минимальным зарядом (-2) в составе двух экзоциклических $-\text{S}^-$ групп и 3 атомов углерода в цикле, не содержащим S-S связей по причине отрицательной степени окисления атомов серы и восстановительной среды процесса.



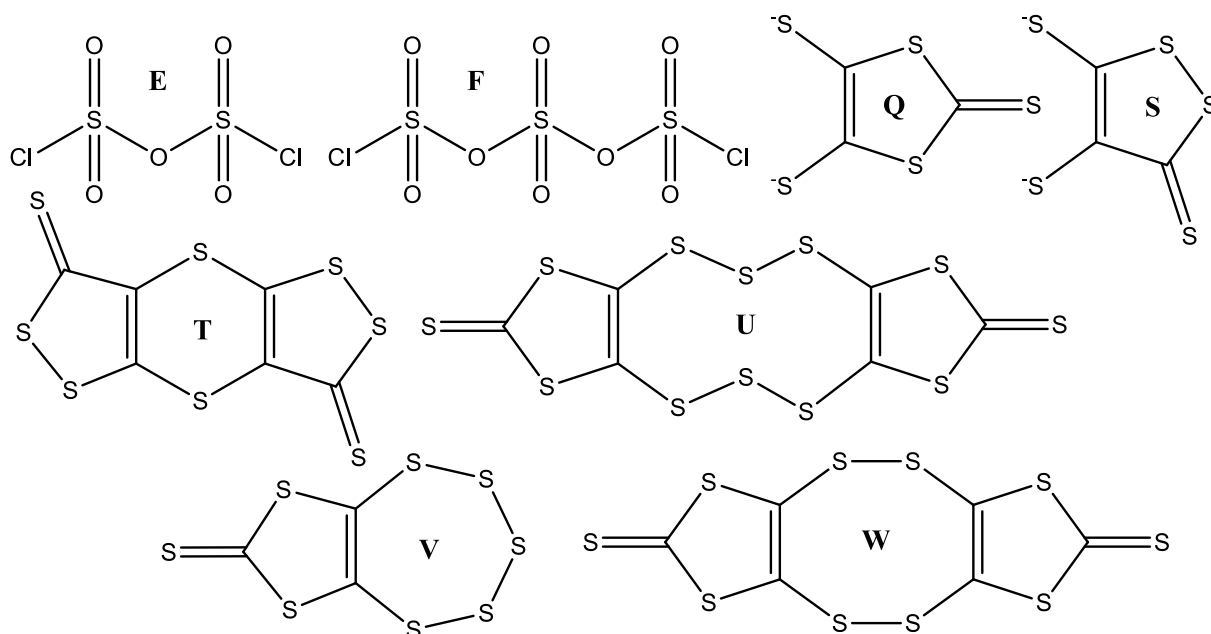
Большее число ковалентных неполярных связей в цикле образуется при формировании связи S-S, общее число атомов углерода в цикле при этом измениться не должно, поскольку ионные группировки $-\text{S}^-\text{Na}^+$ так и останутся экзоциклическими. $\mathbf{S} = \beta\text{-Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$.

По условию в реакциях образования \mathbf{T} , \mathbf{U} , \mathbf{V} , \mathbf{W} пятичленный цикл сохраняется, в таком случае цикл большего размера формируется исключительно за счёт «склеивания» анионов \mathbf{Q} или \mathbf{S} с помощью цепей $-\text{S}_n-$ в результате окисления $-\text{SNa}$ групп и встраивания в них (либо удаления из них) атомов серы. Значит циклы C_3S_5 будут присутствовать во всех структурах в количестве, равном числу

указанных в таблице пятичленных циклов. Для **T**, $C : S = 3 : 4$, поскольку источниками углерода при синтезе являются анионы $C_3S_5^{2-}$, а пятичленных циклов в его структуре 2, то $T = C_6S_8$. В составе **U** состава $(CS_2)_k$ также два пятичленных цикла, откуда $k = 6$, $U = C_6S_{12}$. Расчёт по массовым долям даёт для $V = C_3S_8$ что вполне согласуется с одним пятичленным циклом в нём. Аналогично $W = C_6S_{10}$, поскольку содержит два пятичленных цикла.



4. Структурные формулы веществ и ионов:



При образовании вещества **T**, как следует из его состава, произошло отщепление Na_2S от $\beta-Na_2C_3S_5$ и димеризация « C_3S_4 ». С учетом отрицательного заряда на атоме серы и положительного на углероде во всех соединениях данного ряда, димеризация «голова к хвосту» выглядит предпочтительной. В оставшихся структурах оба $-(S)_n-$ мостика, протянутые между пятичленными циклами имеют равную длину, в противном случае предпочтительнее было бы отщепление серы либо образование полимерного продукта.

Система оценивания:

1	Формула $\text{Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$ для Q либо S и ещё 16 формул веществ, для которых не требовалось указывать структуру вещества по 1 баллу	17 баллов
2	Структурные формулы E, F, T, U, V, W и анионов Q, S по 1 баллу Если верна молекулярная, но структурная неверна, выставлять 0.5 балла* Если структура T соответствует димеризации « C_3S_4 » «голова к голове», то 0.75 балла Если структуры U и / или V содержат цепи $-(\text{S})_n-$ разной длины», то по 0.75 балла *В качестве молекулярной формулы вещества допустимо засчитывать структурную, молекулярная формула которой совпадает с верной, даже в том случае, если структурная формула неверна.	8 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 4 (авторы: Ястребова Е.О.)

1. Латинское *caesius* – цезий. Элемент **X** – Cs.

2. Логично предположить, что осадок **Y₃**, образующийся при взаимодействии **Y₂** с сероводородом – это сульфид элемента **Y**. При прокаливании сульфида в токе кислорода выделяется сернистый газ, который поглотился щелочью:

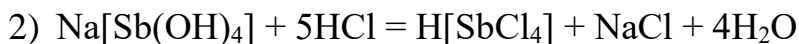
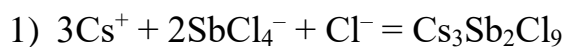
$$v(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2) / M(\text{SO}_2) = 0.2605 / 64.054 = 4.07 \text{ ммоль.}$$

Судя по предложенной формуле $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$, элемент **Y** имеет степень окисления +3. Тогда состав **Y₃** может быть выражен как Y_2S_3 . В расчёте на *n* атомов серы на формульную единицу **Y₃**, его молярная масса равна $M(\text{Y}_3) = 0.461 / (4.07 \cdot 10^{-3} / 3) = 339.8 \text{ г/моль}$. Тогда **Y** – сурьма, **Y₃** – Sb_2S_3 .

При обработке исходной породы соляной кислотой, по-видимому, образуется CsCl. Далее CsCl реагирует с веществом **Y₁**, давая $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. Тогда **Y₁** – SbCl_3 или $\text{Na}[\text{SbCl}_4]$ (в качестве катиона может быть предложен любой катион, образующий растворимый тетрахлороантимонат(III)). Гидролиз $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ приводит к образованию SbOCl , CsCl и HCl. Таким образом, осадок **Z** может представлять собой SbOCl , возможно в смеси с остатком непрореагировавшего $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. При растворении обоих этих веществ в избытке щёлочи образуется

раствор $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$; пропускание через него тока хлороводорода даёт Y_2 – $\text{H}[\text{SbCl}_4]$,

Уравнения реакций:



Из приведённой схемы гидролиза можно составить уравнение:



3. Стандартным раствором щёлочи титровали соляную кислоту, образовавшуюся при гидролизе $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$:



$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Среднее из трёх титрований:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{13.68 + 13.92 + 13.74}{3} = 13.78 \text{ мл}$$

Результат первого титрования заметно отличается от других, является выбросом и не учитывается при подсчёте среднего.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 13.78}{10} = 2.067 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

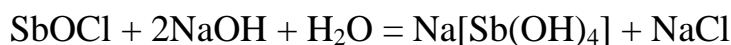
Концентрация HCl в полученном растворе в 10 раз больше, чем в мерной колбе:

$$C_{\text{HCl}} = 2.067 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 2.067 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Количество вещества HCl :

$$v(\text{HCl}) = 2.067 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 2.067 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В щелочи растворялся SbOCl :

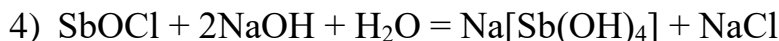


Найдем количество вещества сульфида:

$$n = m(\text{Sb}_2\text{S}_3) / M(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 0.461 / 339.72 = 1.357 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$\nu(\text{SbOCl}) = 2\nu(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 2 \cdot 1.357 \cdot 10^{-3} = 2.714 \cdot 10^{-3}$ моль, тогда отношение $\nu(\text{HCl}):\nu(\text{SbOCl}) = 0.76$, что не согласуется с уравнением реакции. Следовательно, гидролиз протекал не полностью.

В этом случае взаимодействие осадка с избытком щёлочи описывается **уравнениями реакций**:



По уравнению гидролиза $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$:

$$\nu(\text{SbOCl}) = \frac{2}{4} \nu(\text{HCl}) = 0.5 \cdot 2.07 \cdot 10^{-3} = 1.034 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Тогда из уравнения (4):

$$\nu_1(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = \nu(\text{SbOCl}) = 1.034 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} \nu_2(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) &= \nu(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) - \nu_1(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = \\ &= 2.714 \cdot 10^{-3} - 1.034 \cdot 10^{-3} = 1.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \end{aligned}$$

Из уравнения (5):

$$\nu(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = \frac{1}{2} \nu_2(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = 0.5 \cdot 1.68 \cdot 10^{-3} = 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Тогда состав осадка **Z**:

$$\chi(\text{SbOCl}) = \frac{1.034 \cdot 10^{-3} \cdot 100\%}{1.034 \cdot 10^{-3} + 8.4 \cdot 10^{-4}} \approx 55.2\% \text{ мол.}$$

$$\chi(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 44.8\% \text{ мол.}$$

Или по массе:

$$m(\text{SbOCl}) = \nu(\text{SbOCl}) \cdot M(\text{SbOCl}) = 1.034 \cdot 10^{-3} \cdot 173.2 = 179.1 \text{ мг}$$

$$m(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 8.4 \cdot 10^{-4} \cdot 961.3 = 807.4 \text{ мг}$$

$$\omega(\text{SbOCl}) = \frac{m(\text{SbOCl})}{m(\text{SbOCl}) + m(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9)} = \frac{179.1}{179.1 + 807.4} \approx 0.1816 = 18.2\%$$

$$\omega(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 100\% - \omega(\text{SbOCl}) = 81.8\%$$

Если концентрация соляной кислоты рассчитана по 4 точкам, то этот результат не оценивается, а дальнейшие вычисления оцениваются полным баллом. Ответы в этом случае будут такими:

$$\nu(\text{HCl}) = 2.102 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

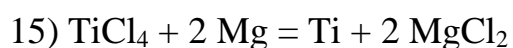
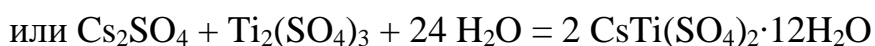
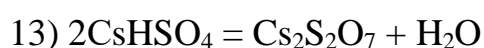
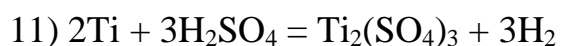
$$\chi(\text{SbOCl}) \approx 55.8\%$$

$$\omega(\text{SbOCl}) \approx 18.5\%$$

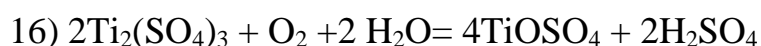
При растворении металла в кислоте образовался фиолетовый раствор, что намекает на титан. Для получения металлического титана тетрахлорид титана восстанавливают жидким магнием в инертной атмосфере. После вакуумного удаления хлорида магния и избытка металлического магния образуется титановая губка.

При взаимодействии хлорида цезия с концентрированной серной кислотой образуется газообразный хлороводород и гидросульфат цезия, при нагревании серная кислота упаривается, а затем разлагается гидросульфат с образованием пиросульфата цезия. При добавлении в водный раствор пиросульфаты легко гидролизуются. При охлаждении раствора, содержащего катионы Ti^{3+} , Cs^+ и анионы SO_4^{2-} , кристаллизуются *цезий-титановые* (или *титаноцезиевые*) *квасцы*, изображённые на фотографии.

Уравнения реакций:



На воздухе Ti^{3+} легко окисляется кислородом:



Сульфат титанила имеет полимерную структуру и сравнительно плохо растворим, поэтому в открытом сосуде следует ожидать **белый осадок** сульфата титанила.

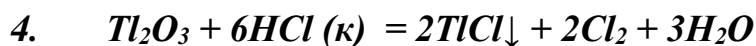
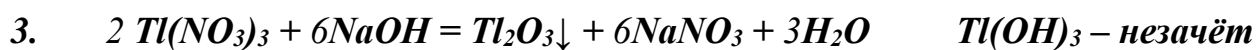
Система оценивания:

1.	За верно определённый X	1 балл
2.	Вещества Y₁ , Y₂ и Y₃ по 1 баллу Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу	6 баллов
3.	За верно написанное уравнение гидролиза	1 балл
4.	Расчёт среднего объёма по 3 результатам титрования – 1 балл, Определение количества HCl – 1 балл, Вывод о неполноте гидролиза – 1 балл, Реакции 4 и 5 по 1 баллу Количественный состав осадка – 2 балла (принимается вариант ответа как в виде массовых, так и в виде мольных долей)	7 баллов
6	Титан – 1 балл, указание на металлотермию тетрахлорида, как метод получения – 0.5 балла.	1.5 балла
7	Уравнения реакций 11 – 15 по 1 баллу Название цезий-титановых квасцов – 0.5 балла	5.5 балла
8	Указание на возможность окисления титана – 1 балл Уравнение реакции 16 – 1 балл Указание на белый цвет осадка – 1 балл	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 5 (автор: Белоусов Ю.А.)

Металл тяжёлый, мягкий, но при хранении на воздухе окисление произошло только с поверхности. Это обстоятельство позволяет исключить щелочные и щелочноземельные элементы. Раствор нитрата бесцветный, что позволяет исключить большинство f- и d-металлов. Олово при реакции с концентрированной азотной кислотой даёт нерастворимый гидрат оксида. Из оставшихся элементов под подозрением индий, свинец, висмут, кадмий и таллий. Описанные в задаче переживания персонажей и принятые меры предосторожности свидетельствуют в пользу высокой токсичности металла **M**, поэтому наиболее вероятны таллий, кадмий и, возможно, свинец. По химическим свойствам подходит только таллий. Кроме того, именно его свойство окрашивать пламя в оливково-зелёный легло в основу названия элемента.

Уравнения реакций:



М – Tl, А – $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$; Б – NO_2 ; В – Tl; Г – Tl_2O_3 ; Д – Cl_2 ; Е – TlCl

Так как персонажи задачи изначально не знали о том, что слиток сделан из токсичного металла М, то их предположения касались менее опасных элементов – свинца и висмута. Действительно, оба металла тяжёлые, мягкие (режутся ножом) и могут покрываться оксидной плёнкой.

Реакции, которые предполагались для этих элементов:



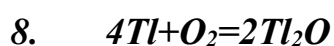
(Эти реакции не оцениваются)

5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$ – желтый осадок. Иодид висмута имеет черную окраску и плохо осаждается из раствора, в то время как золотистые чешуйки PbI_2 сложно с чем-либо перепутать.

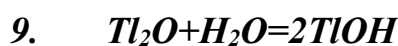
6. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\text{HNO}_3$ – белый осадок. Сульфат висмута не будет осаждаться из разбавленного раствора.



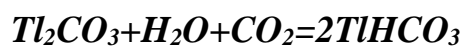
Таллий окисляется воздухом с образованием оксида Tl_2O :



Полученный оксид гигроскопичен и образует гидроксид таллия:



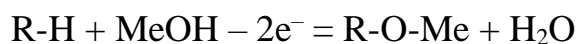
Гидроксид обладает свойствами щелочи и реагирует с углекислым газом:



Таллий не реагирует с азотом, реакция с азотом *незачёт*. Окисление до +3 невозможно, наличие подобных продуктов сразу *незачёт* за весь пункт.

При использовании в качестве окислителя, Tl^{3+} будет восстанавливаться до Tl^+ .

$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- + \text{ClO}_4^- = \text{TlClO}_4\downarrow$ - хлорная кислота связывает Tl^+ в перхлорат (растворимость которого, подобно перхлорату калия, невелика).



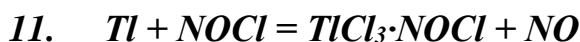
$M(\text{кетона}) \approx 204.65 \text{ г/моль}$, в реакцию таллий(III) и кетон вступают в соотношении 1:1 (электронный баланс), следовательно,

$M(A) = 204.65 \cdot 2.356 / 1.085 = 444.38 \text{ г/моль}$, что соответствует $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$



Наиболее устойчивая степень окисления таллия +1, вторая по устойчивости степень окисления таллия +3. Кроме того возможны промежуточные степени окисления (например формальная с.о. +2 реализуется в соединении $Tl[TlCl_4]$, однако в описанных условиях более вероятна максимальная возможная степень окисления.

Окрашенных газов, состоящих из трёх элементов немного, очевидный кандидат – $NOCl$. В пользу этой версии говорит присутствие хлора в продукте. Содержание хлора оказывается выше теоретического, поэтому стоит предположить образование аддукта $TlCl_3 \cdot NOCl$:



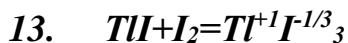
$TlCl_3$ - кислота Льюиса. $NOCl$ образует аддукты с различными кислотами Льюиса, например $NO[SbCl_6]$. Логично предположить, что аддукт имеет такое же строение: $[NO]^+[TlCl_4]^-$

$$\omega(Cl) = \frac{4 \cdot 35.453 \cdot 100\%}{14.007 + 15.999 + 204.383 + 35.453 \cdot 4} \approx 37.7\%$$

На следующей стадии $NOCl$ улетает, освобождая гигроскопичные кристаллы $TlCl_3$:



Катионы таллия (+1) напоминают катионы тяжёлых щелочных металлов, иодиды которых при реакции с иодом образуют черно-коричневые полииодид-анионы:



Учитывая сильные окислительные свойства $Tl(III)$ (выделяет Cl_2 из HCl) логично предположить, что соединение TlI_3 содержит катионы Tl^+ и анионы I_3^- .

Более светлый цвет сольвата с ДМСО свидетельствует об отсутствии полииодид-

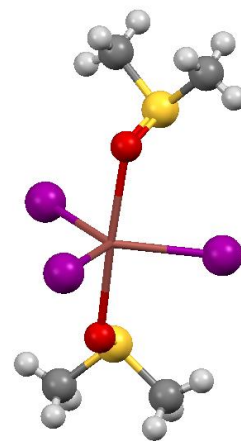
¹ 10.3762/bjoc.10.94

² 10.1107/S0108270186090972

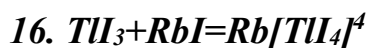
анионов. Учитывая, что окружение тригонально-бипирамидальное, а продукты отличает «внешнее сходство формул», вероятная структура – $[TlI_3(DMSO)_2]^3$.



Крупные анионы I^- предпочтительно займут место в плоскости, в то время как ДМСО – аксиальные положения. Координация таллия +3 пойдет преимущественно по кислороду, а не по сере (последнее возможно скорее для таллия +1).



Реакция с $Tl^+[I_3]^-$ также приводит к ослаблению окраски, что свидетельствует об изменении степени окисления элементов.



Степени окисления таллия: +1 в TlI_3 , +3 в $TlI_3 \cdot 2DMSO$ и $RbTlI_4$.

Шифр	М	А			Б	В	Г	Д	Е
Соединение	Tl	$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$			NO_2	TlI	Tl_2O_3	Cl_2	TlCl
Шифр	Х	У	З	И	К	Л	М		Н
Соединение	Pb	Bi	$TlCl_3$	$NOCl$	$[NO]TlCl_4$	TlI_3	$[TlI_3(DMSO)_2]$		$Rb[TlI_4]$

Система оценивания:

1	Металл М – 1 балл Вещества А-Е по 1 баллу Уравнения реакций 1-4 по 1 баллу	10 баллов
2	Реакции 5 – 7 по 1 баллу	3 балла
3	Реакции 8 – 10 по 1 баллу	3 балла
4	Состав кристаллогидрата – 1 балл Указание на образование малорастворимого $TlClO_4$ – 1 балл	2 балла
5	Соединения Е, И, К по 1 баллу Уравнения реакций 12 и 13 по 0.5 балла	4 балла
6	Состав Л, Н по 0.5 балла Строение М – 1 балл (из них состав – 0.5 балла) Верные степени окисления – 1 балл	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

³ 10.1107/S0108270101020649

⁴ 10.1002/zaac.200500082

Решение задачи 6 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Начнем с определения стехиометрии веществ **А** и **Б**. Если атомы **Х** имеют $KЧ = 3$, а $KЧ_Y = 6$ (т.к. **Y** находится в октаэдрах из атомов **Х**), связей (или контактов) **Х–Y** в кристаллической решетке будет, с одной стороны, $3N_X$, а с другой стороны, $6N_Y$. Значит, если иных связей в кристалле нет, $3N_X = 6N_Y$, то есть $N_X = 2N_Y$, и формула **А** – YX_2 . **А** и **Б** – изомеры, поэтому формула **Б** – такая же.

Поскольку в условии дана только заниженная плотность **Б**, можем определить нижнюю границу возможной молярной массы **А** и **Б**:

$$\rho_{\min} = \frac{ZM_{\min}}{N_A abc} \Rightarrow M_{\min} = \frac{1}{Z} \rho_{\min} N_A abc = \frac{1}{4} \cdot 5.51 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (6.1 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 7.48 \cdot 10^{-8} = 230.8 \text{ г/моль}$$

Судя по описанию реакций **2** и **3**, **Б** содержит амфотерный катион, образующий бесцветный гидроксид. В главных подгруппах не так много амфотерных катионов: это Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , $Sn^{2+/4+}$, Sb^{3+} , Pb^{2+} . Кроме того, по условию **Б** (YX_2) содержит равное число катионов и анионов, то есть содержит двухатомный анион X_2^{n-} , что характерно для халькогенов (O, S, Se, Te). В кислой среде такие ионы диспропорционируют с образованием осадка соответствующего простого вещества, и судя по цвету осадка («светлый») – это сера. Перебор потенциально возможных дисульфидов катионов из приведенного списка показывает, что только PbS_2 соответствует ограничению на молярную массу. Тогда **Б** – PbS_2 , состоящий из Pb^{2+} и S_2^{2-} .

А – изомер **Б**, то есть также имеет состав PbS_2 . Судя по описанию структуры **А**, в нем атомы серы не образуют полианионов, то есть **А** – обычный сульфид, состоящий из Pb^{4+} и S^{2-} . Поскольку в такой структуре сосуществуют сильный окислитель и восстановитель, логично, что данное соединение неустойчиво.

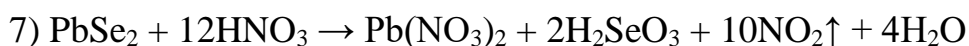
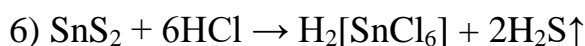
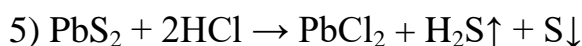
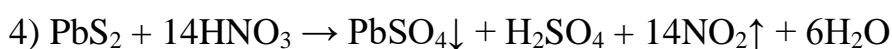
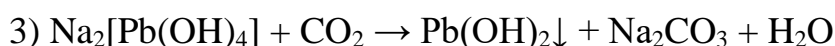
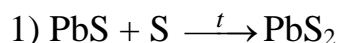
PbS_2 можно получить взаимодействием PbS (вещество **В**) и серы (вещество **Г**).

Соседи свинца и серы по подгруппам – это O, Se, Sn. То есть веществами **Е** и **Д** могут быть PbO_2 , $PbSe_2$ и SnS_2 . Структуру типа **А** из них должны образовывать PbO_2 и SnS_2 , т.к. кислород – худший по сравнению с серой восстановитель, а олово(IV) – худший по сравнению с свинцом(IV) окислитель, а структура типа

Б – PbSe₂. PbO₂ с соляной кислотой образует газообразный хлор – это окрашенный газ, что не соответствует условию. Значит, **Д** – SnS₂, **Е** – PbSe₂.

Х	У	А	Б	В	Г	Д	Е
S	Pb	Pb ⁺⁴ (S ⁻²) ₂	Pb ²⁺ (S ⁻¹) ₂ (или Pb ²⁺ (S ₂) ²⁻)	PbS	S (или S ₈)	SnS ₂	PbSe ₂

2. Уравнения реакций:



3. Электромеры (валентные изомеры). Пример: AgSO₄, Ag₂S₂O₈.

4. Если плотности **А** и **Б**, как изомеров, близки, то объёмы их элементарных ячеек соотносятся примерно как числа формульных единиц (**Z**) в них:

$$\frac{a_A b_A c_A \sin 60^\circ}{a_B b_B c_B} \approx \frac{Z_A}{Z_B} \Rightarrow Z_A \approx \frac{a_A b_A c_A \sin 60^\circ}{a_B b_B c_B} Z_B = 1.1$$

Значит, $Z_A = 1$.

5. Запишем формулу **Ж** как **LQ**₂. Судя по тому, что **Ж** содержит 2 типа анионов, вероятно, **Q** – неметалл, **L** – металл. Тогда на 1 атом **L**, а значит, и на 1 формульную единицу **LQ**₂, приходится объём фигуры, в основании которой – площадка с $S = 0.173 \text{ нм}^2 = 1.73 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, и высота которой $h = 3.07 + 1.70 = 4.77 \text{ \AA} = 4.77 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Как видим, можно достаточно точно рассчитать молярную массу **Ж**:

$$\rho = \frac{M}{N_A S h} \Rightarrow M = \rho N_A S h = 7.385 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.73 \cdot 10^{-15} \cdot 4.77 \cdot 10^{-8} = 366.9 \text{ г/моль}$$

При взаимодействии **Ж** со фтором наблюдается потеря массы, значит, неметалл улетучивается в виде фторида, а масса твердого остатка соответствует массе фторида **LF**_{*n*}. Молярная масса этого фторида составляет $M \approx 366.9 \cdot 0.72 = 264 \text{ г/моль}$

$$264 \text{ г/моль} \approx M(\text{L}) + 19n$$

$$M(\text{L}) \approx 264 - 19n.$$

Получаем для $n = 3$ $M(\text{L}) \approx 207$. С учетом погрешности определения потери массы, это может быть как свинец, так и соседние таллий ($M = 204.4$) и висмут ($M = 209.0$). Рассмотрим все три варианта, используя точное значение молярной массы LQ_2 :

Если $\text{L} - \text{Tl}$, то $M(\text{Q}) = (366.9 - 204.4)/2 = 81.25$ г/моль, такого элемента нет.

Если $\text{L} - \text{Pb}$, то $M(\text{Q}) = (366.9 - 207.2)/2 = 79.9$ г/моль, это бром ($\text{PbBr}_2?$).

Если $\text{L} - \text{Bi}$, то $M(\text{Q}) = (366.9 - 209.0)/2 = 78.95$ г/моль, это селен (BiSe_2).

PbBr_2 – обычное ионное соединение, которое не разлагается при сравнительно небольшом нагревании, поэтому приходится принимать версию **BiSe_2** .

6. Устойчивые степени окисления висмута +3 и, в меньшей степени, +5. Заряд +5 не может быть скомпенсирован 2 атомами селена. Вариант $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{Se}_4$, не удовлетворяет условию, т.к. содержит неэквивалентные атомы металла. Другой вариант – наличие 2-х типов анионов: Se^{2-} и Se_2^{2-} .

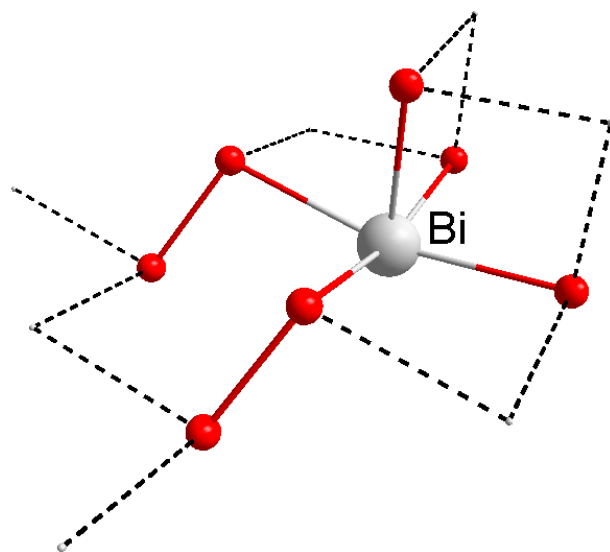
Тогда $\text{BiSe}_2 = \text{Bi}^{3+}_2(\text{Se}^{-}_2)\text{Se}^{2-}_2$, что соответствует предыдущей тематике данной задачи: диселенид висмута реализует электромерию внутри одного соединения.

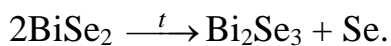
Каждый из атомов селена образует 3 связи, селенид ион все 3 связи образует с висмутом, каждый из атомов селена в диселениде образует с атомами висмута только 2 связи. Два иона Se^{2-} образуют $3 \cdot 2 = 6$ связей с Bi, один ион Se_2^{2-} образует $2 \cdot 2 = 4$ связи с Bi, то есть на 2 атома

висмута приходится 10 связей с селеном, а значит, **$\text{КЧ}(\text{Bi}) = 5$** .

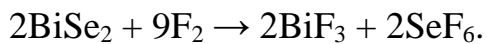
7. Потеря массы 11% соответствует уменьшению молярной массы на $0.11 \cdot 366.9 = 40.4$ г/моль, что соответствует половине молярной массы селена и согласуется напрашивающейся реакцией

образования устойчивого селенида висмута(III):





При фторировании образуется BiF_3 и летучий SeF_6 :



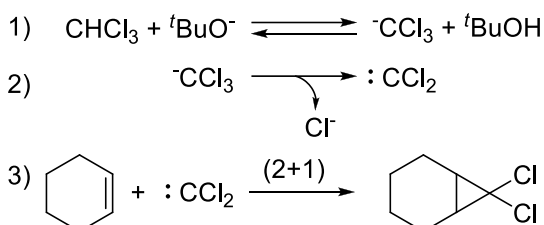
Система оценивания:

1	элементы X , Y , формулы веществ A – E по 1 баллу <i>без с.о. – 0.5 балла</i>	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
3	Тип изомерии – 1 балл, пример – 1 балл	2 балла
4	Число формульных единиц – 1 балл Без обоснования – 0 баллов	1 балл
5	Формула вещества Ж – 2 балла, Степени окисления элементов – 2 балла	4 балла
6	кч=5, координация 2-х диселенид-ионов и 3-х селенид-ионов	1 балл
7	Уравнения реакций по 1 баллу	2 балла
		ИТОГО: 25 баллов

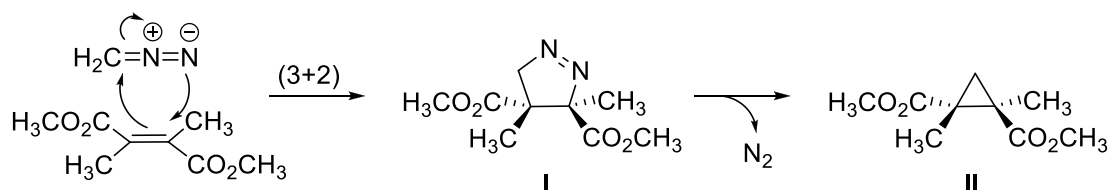
Органическая химия

Решение задачи 1 (автор: Лубов Д.П.)

1. Генерация дихлоркарбена происходит за счёт α -элиминирования хлороводорода из хлороформа. Сначала происходит отщепление протона от молекулы CHCl_3 с образованием карбаниона CCl_3^- (стадия 1). Отрицательный индуктивный эффект трёх атомов хлора позволяет использовать на этой стадии в качестве основания даже гидроксид-анион. Дальнейшая стабилизация карбаниона происходит за счёт отщепления хлорид-иона с образованием дихлоркарбена (стадия 2), который вступает в реакцию (2+1) циклоприсоединения с циклогексеном, образуя дихлорноркаран (стадия 3).



2. Молекула diazomethane является 1,3-диполем и способна вступать в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкенами, содержащими электроноакцепторные заместители. Согласно условию, циклоприсоединение протекает с сохранением относительной конфигурации заместителей при двойной связи. В реакции diazomethane с dimethyl-2,3-dimethylfumarate образуется dimethyl ether *trans*-3,4-dimethyl-1-pyrazoline-3,4-dicarboxylic acid (I). Последующее термическое (или фотохимическое) разложение 1-pyrazolines также протекает с сохранением относительной конфигурации заместителей и приводит к образованию cyclopropane II.



В случае dimethyl-2,3-dimethylfumarate конечным продуктом будет являться *trans*-cyclopropane II.

3. Установим возможную брутто-формулу соединения A. Для начала определим массовые доли углерода и водорода.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0555 \text{ моль}; \omega(\text{H}) = \frac{2 \cdot 0.0555 \text{ моль} \cdot 1.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1.00 \text{ г}} = 0.111$$

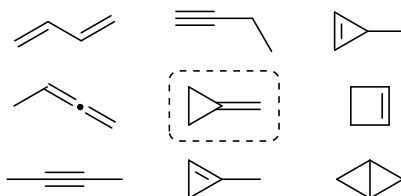
$$n(\text{CO}_2) = 0.0741 \text{ моль}; \omega(\text{C}) = \frac{0.0741 \text{ моль} \cdot 12.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1.00 \text{ г}} = 0.889$$

Видно, что в состав **A** входят только углерод и водород. Отсюда находим брутто-формулу:

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = 1 : 1.5 \rightarrow n(\text{C}):n(\text{H}) = 2 : 3$$

Итак, эмпирическая формула углеводорода **A** $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$. С учётом того, что атом углерода имеет валентность 4, получаем формулу $(\text{C}_4\text{H}_6)_m$. По условию $M(\mathbf{A}) < 100 \text{ г/моль}$, поэтому единственное возможное значение $m = 1$. Таким образом, брутто-формула **A** – C_4H_6 .

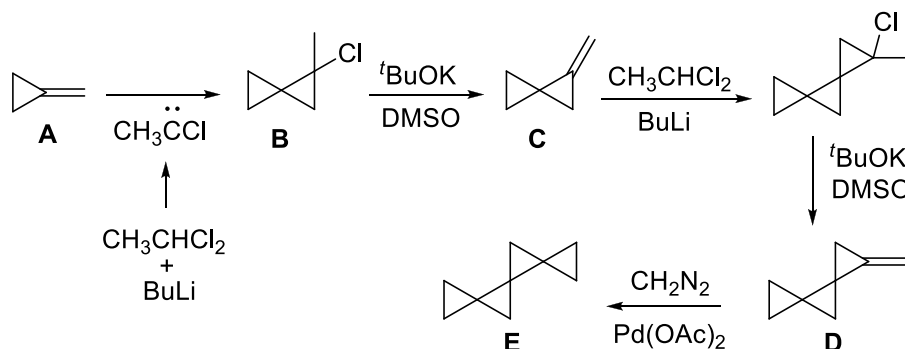
Всего для углеводорода состава C_4H_6 существует 9 изомеров:



Однако спектральным данным (три типа атомов С и два типа атомов Н) удовлетворяет только **метиленциклопропан**. Этот вывод подтверждается рассуждением, что задача посвящена именно циклопропанам.

Установим структурные формулы **B** – **E**. Учитывая ответ на вопрос 1, можно твёрдо сказать, что при действии сильным основанием (BuLi) на 1,1-дихлорэтан происходит депротонирование с последующим отщеплением хлорид-иона, что приводит к образованию метилхлоркарбена, присоединяющегося по двойной связи **A**. Дегидрогалогенированием 1-метил-1-хлорспиро[2.2]пентана **B** трет-бутилатом калия в диметилсульфоксиде получается алкен **C**, содержащий менее напряжённую экзоциклическую двойную связь. На такое направление протекания реакции элиминирования также указывает отсутствие в структуре **E** третичных атомов углерода (которые бы там были в случае образования циклопропена и последующего присоединения метилхлоркарбена к полученной связи $\text{C}=\text{C}$). Повторение стадий циклопропанирования и дегидрогалогенирования ведёт к добавлению ещё одного спироциклического циклопропанового фрагмента к структуре исходного замещённого

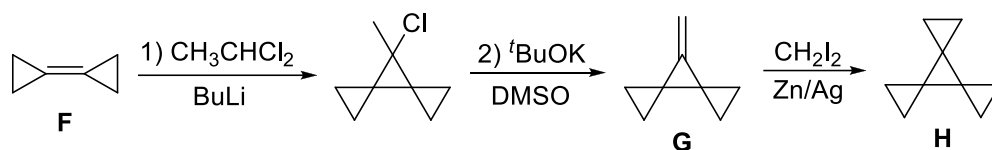
циклопропана. Таким образом, итеративно можно увеличивать количество циклопропановых колец. Молекула **D** содержит три спироциклопропановых фрагмента. Финальная стадия синтеза **E** – присоединение карбена :CH_2 , генерируемого из диазометана в присутствии ацетата палладия(II), по двойной связи метиленспироалкана **D** – позволяет получить линейный [4]триангулан **E**.



Определим структурную формулу **F**. Брутто-формула соединения **H** C_9H_{12} (так как он является изомером **E**). Последовательность реакций на стадии получения **G** из **F** нам уже известна (создание метиленциклопропанового фрагмента), стадия получения **H** – это создание циклопропанового кольца по Симмонсу-Смиту (в данной реакции участвует не сам карбен CH_2 , а его комплекс с иодидом цинка, см. вопрос 2). Последовательность стадий присоединения метилхлоркарбена и элиминирования приводит к формальному добавлению фрагмента $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} - \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_2$. Если на первой стадии происходит добавление одного фрагмента C_2H_2 , тогда на второй добавляется тоже один фрагмент CH_2 , поэтому брутто-формула **F**: $\text{C}_9\text{H}_{12} - \text{C}_3\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_8$. Посчитав степень неопределенности $R(\text{F}) = 3$, найдём, что соединение **F** содержит одну двойную связь и два цикла (скорее всего, трёхчленных). Исходя из высокой симметрии молекулы (2 типа атомов С и всего 1 тип атомов Н), приходим к выводу, что **F** – **бициклопропилиден**.

Можно было бы предположить, что на стадии получения **H** происходит присоединение двух фрагментов CH_2 , но тогда бы и при получении **G** происходило бы образование двух двойных связей за счёт присоединения к **F** двух фрагментов C_2H_2 . Брутто-формула **F** в этом случае была бы $\text{C}_9\text{H}_{12} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_4 = \text{C}_3\text{H}_4$. 1,2-ПропADIен удовлетворяет спектральным данным, однако в ходе последовательного циклопропанирования из него получится линейный [4]триангулан **E**, а не его изомер.

Зная структуру **F**, легко устанавливаем строение алкена **G** и углеводорода **H**. Соединение **H** (оно же [3]ротан) представляет собой простейший разветвлённый [4]триангулан.



4. Так как вещество **K** широко используется в органическом синтезе, даёт малое количество сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР и является предшественником соединения **F** с брутто-формулой C_6H_8 , то разумно предположить, что оно не содержит много атомов углерода в своей структуре. Тогда из массового содержания углерода можно посчитать возможные варианты молярной массы **K** и массы остальных элементов (кроме C) в зависимости от числа атомов углерода k в молекуле:

k	4	5	6	7	8	9	10
$M(\mathbf{K}), \text{ г/моль}$	91.5	114.4	137.3	160.1	183.0	205.9	228.8
$M \text{ остатка}, \text{ г/моль}$	43.5	54.4	65.2	76.0	86.9	97.8	108.7

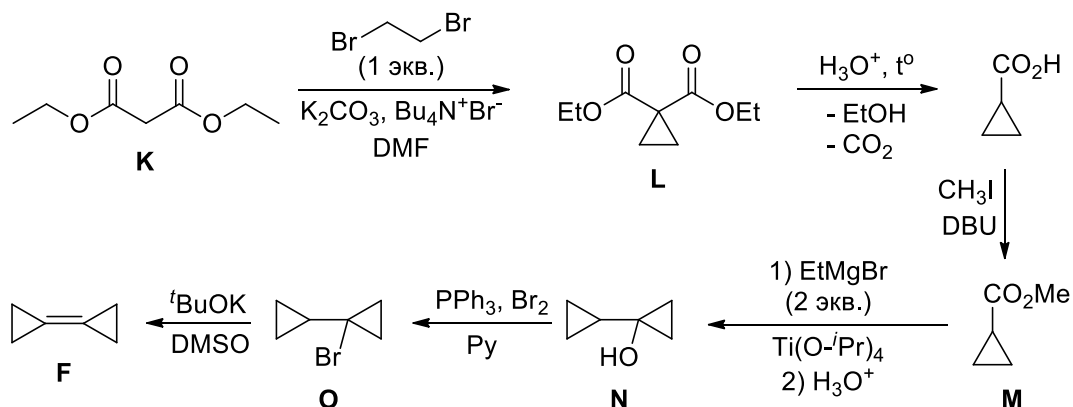
Из полученных вариантов хорошо подходит $k = 7$, что даёт брутто-формулу **K** $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Далее рассмотрим данные спектроскопии ЯМР. Сигналы с химическими сдвигами 4.21 м.д. (кв) и 1.29 м.д. (т) в спектре ^1H ЯМР с относительной интенсивностью 2 : 3 указывают на наличие в составе **K** этоксигруппы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$. С учётом того, что всего в **K** 12 атомов водорода, получаем, что это вещество содержит 2 эквивалентных этоксигруппы и метиленовый фрагмент CH_2 . Широко используемым в органическом синтезе реагентом, содержащим указанные структурные фрагменты, является диэтиловый эфир малоновой кислоты (диэтилмалонат). Такая структура удовлетворяет и данным спектроскопии ^{13}C ЯМР, и брутто-формуле $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. На то, что **K** – диэтилмалонат, дополнительно указывают дальнейшие превращения (последовательность стадий алкилирования и кислотного гидролиза с декарбоксилированием).

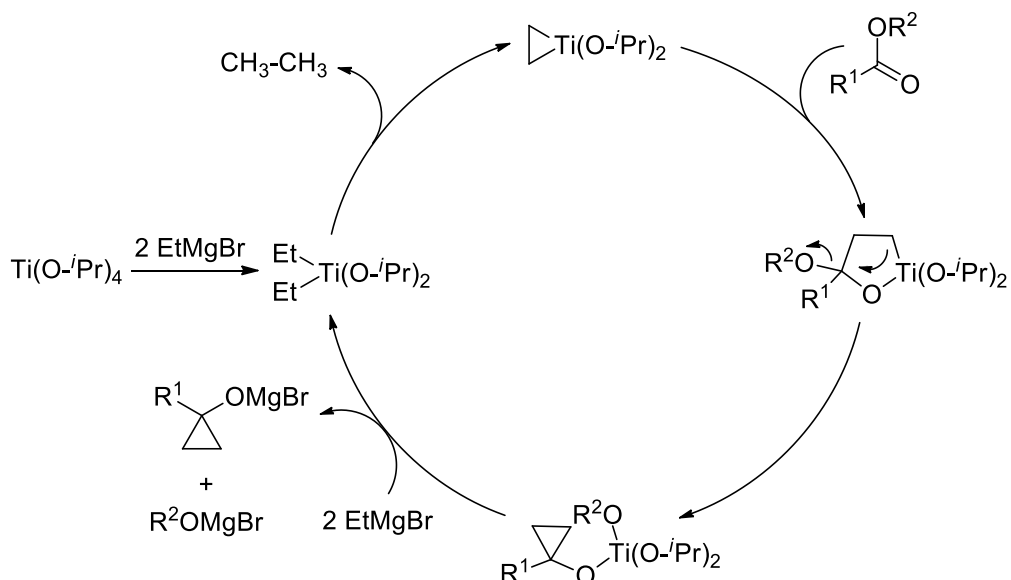
Диэтилмалонат является относительно сильной С-Н кислотой, и под действием оснований образует анион, способный нуклеофильно замещать атом брома в 1,1-дибромэтано. После этого происходит повторное депротонирование и

нуклеофильное замещение ещё одного атома брома с образованием циклопропанового фрагмента. Таким образом, **L** – диэтиловый эфир 1,1-циклопропандикарбоновой кислоты. Дальнейший гидролиз сложного эфира и декарбоксилирование полученной замещённой малоновой кислоты ведёт к получению циклопропанкарбоновой кислоты (на декарбоксилирование указывает выделение CO_2 в этой реакции). Под действием диазабициклоундецена (DBU), являющегося довольно сильным основанием, происходит депротонирование кислоты, и полученный карбоксилат-анион метилируется с образованием эфира **M**.

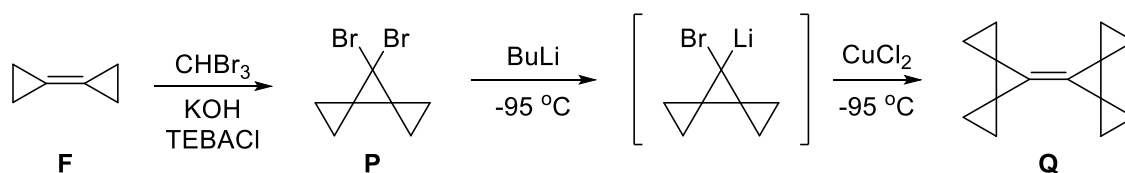
Превращение **M** в **N** является неочевидным, так что структурную формулу **N** определим исходя из строения **F**. Широкая полоса на 3332 см^{-1} в ИК-спектре указывает на наличие связи O-H в составе **N**. Про **N** также известно, что оно содержит ещё один циклопропановый фрагмент. Взаимодействие спирта с бромом в присутствии трифенилфосфина (вариант реакции Аппеля) ведёт к образованию алкилбромида, который затем дегидрогалогенируется под действием $t\text{BuOK}$. Из положения двойной связи в **F** приходим к структуре бромида **O**, из которой, в свою очередь, легко определить строение спирта **N**.



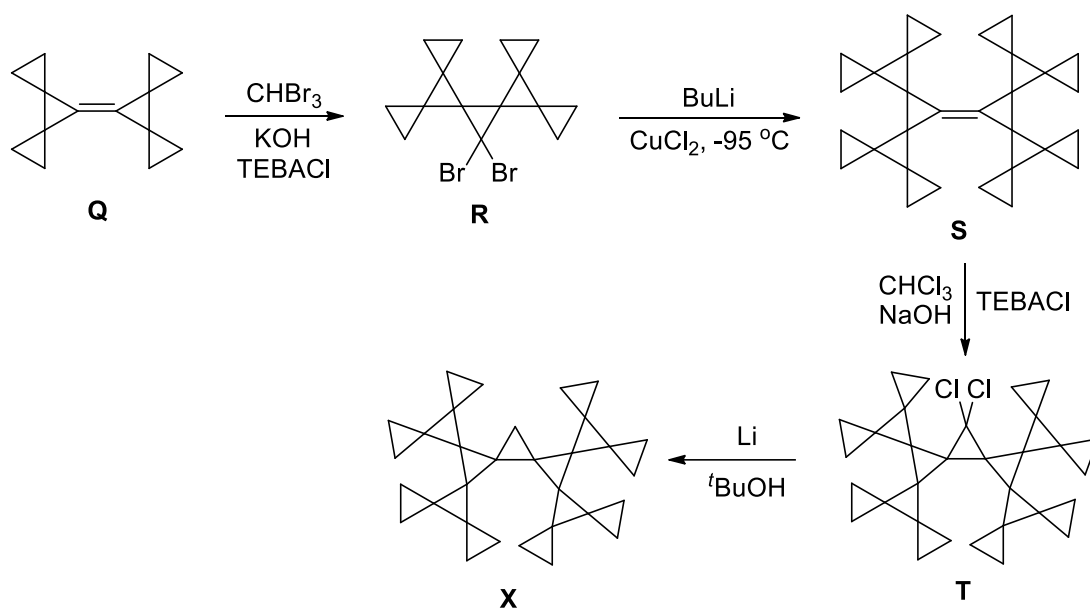
Механизм реакции Кулинковича изображён ниже:



5. На первой стадии происходит присоединение дибромкарбена по кратной связи бициклопропилидена с образованием дибромида **P**. При действии на него *n*-бутиллития можно предположить протекание переметаллирования (замены одного атома бром на литий). В принципе, далее этот интермедиат может превратиться в кумулированный диен с раскрытием центрального трёхчленного цикла и отщеплением LiBr (реакция Дёринга-ЛяФлямма). Однако такой продукт будет иметь два типа атомов углерода при связи C=C, что противоречит данным спектроскопии ¹³C ЯМР. Единственный разумный вариант, подходящий по спектроскопическим данным – димеризация образующегося в результате отщепления LiBr карбеноида (вероятно, с участием меди(II)). Соответствующий продукт **Q** как раз будет иметь три типа атомов углерода: один тип атомов C при двойной связи (сигнал при 115.0 м.д.) и два типа алифатических атомов C в составе циклопропановых фрагментов (сигналы при 8.8 и 16.1 м.д.).



Дальнейшие превращения **Q** в **R** и **R** в **S** повторяют первую часть синтеза и приводят к замещённому бициклопропилидену **S**. Присоединение дихлоркарбена к **S** ведёт к дихлорпроизводному **T**. Последняя стадия синтеза **X** – восстановительное дегалогенирование – позволяет получить углеводород [15]триангулан, содержащий 15 спиросочленённых циклопропановых колец.



6. Двойная связь в молекуле **S** *стерически нагружена* из-за наличия объемных групп из спиросочленённых циклопропановых фрагментов. Это приводит к тому, что циклоприсоединение по C=C связи успешно протекает только в случае небольших дихлор- или бромфторкарбенов. Использование дибромкарбена, бромхлоркарбена, а также системы $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (в этом случае активной частицей является карбеновый комплекс палладия) не приводило к образованию продуктов циклопропанирования.

Литература:

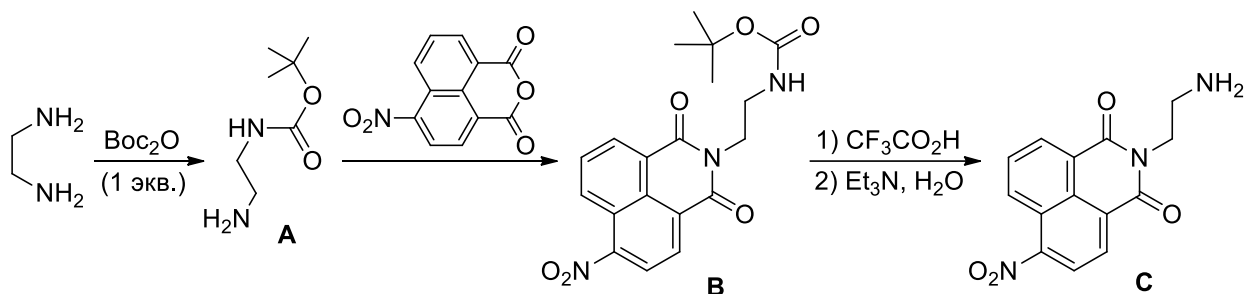
- 1) W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162–6165.
- 2) T. V. Van Auken, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3736–3743.
- 3) Н.С. Зефирова, К.А. Лукин, С.И. Кожушков, Т.С. Кузнецова, А.М. Домарев, И.М. Сосонкин, *Журн. Орг. Хим.*, **1989**, 25, 312–319.
- 4) I. Erden, *Synth. Comm.*, **1986**, 16, 117–121.
- 5) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 502–505.
- 6) M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2495–2498.

Система оценивания:

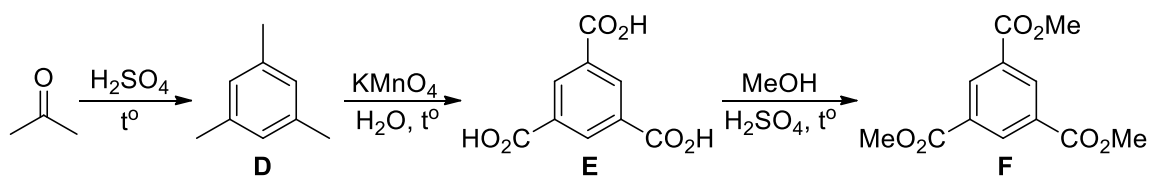
1.	Верные стадии механизма – по 1 баллу	3 балла
2.	Структурные формулы I и II – по 1 баллу <i>Если не указана стереохимия (или указана неверная стереохимия) – по 0.5 балла</i>	2 балла
3.	Структурные формулы веществ A – H – по 1 баллу	8 баллов
4.	Структурные формулы веществ K – O – по 1 баллу	5 баллов
5.	Структурные формулы веществ P – T и X – по 1 баллу	6 баллов
6.	Верное объяснение – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

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

1. Реакция получения **A** представляет собой постановку защитной группы на одну из аминогрупп этилендиамина, поскольку задействован только 1 эквивалент Boc_2O . При взаимодействии **A** с ангидридом происходит конденсация с образованием имида **B**. Обработка **B** трифторуксусной кислотой снимает защитную группу, а триэтиламин используют в качестве стандартной обработки для нейтрализации избытка трифторуксусной кислоты.

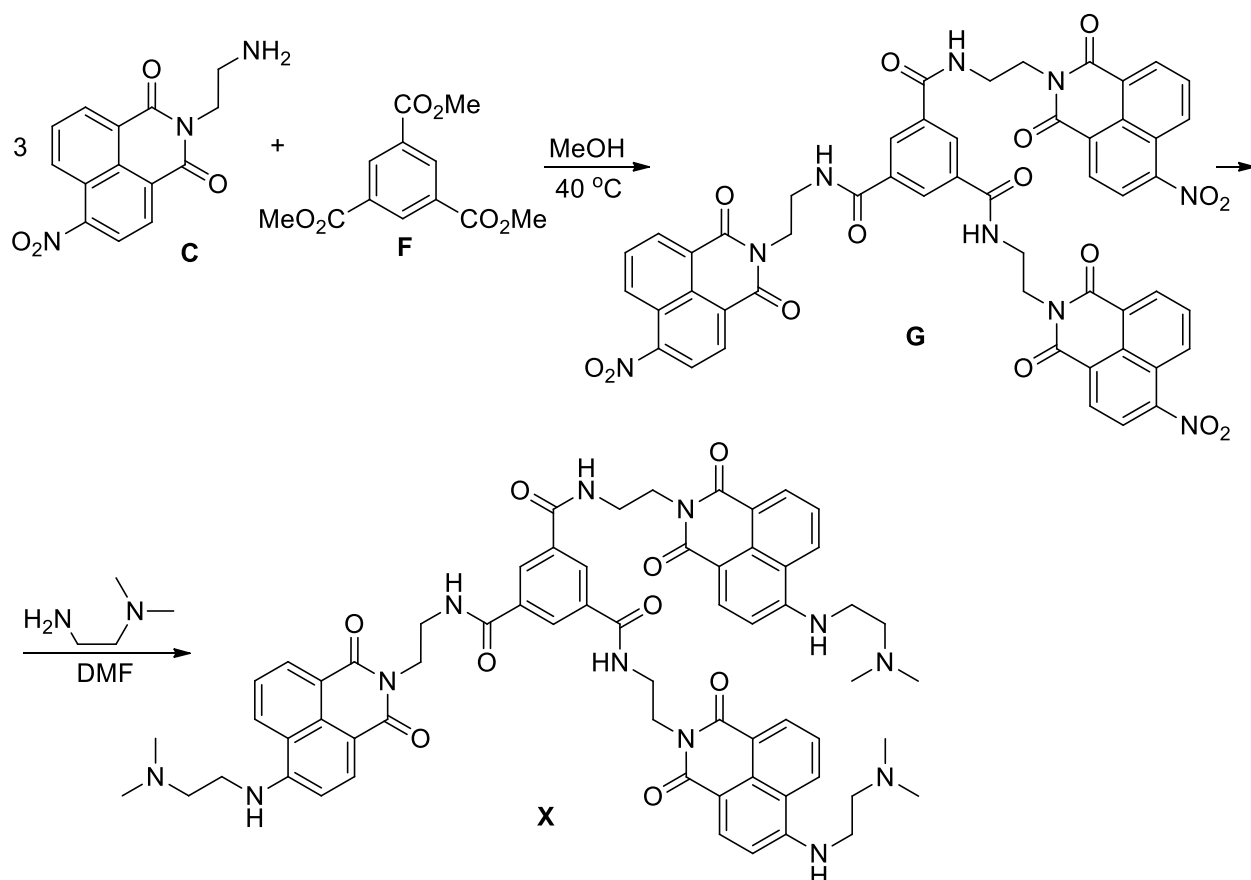


В среде концентрированной серной кислоты при нагревании молекулы ацетона вступают в реакцию конденсации. Молярная масса $M(\mathbf{D}) = 12.01 \cdot n / 0.8994 = 13.35 \cdot n$ г/моль, что соответствует простейшей формуле C_3H_4 . Судя по спектру ЯМР ^1H , **D** содержит ароматическое кольцо (сигнал при 6.78 м.д.). Единственным вариантом, удовлетворяющим как данным спектроскопии ЯМР, так и простейшей формуле C_3H_4 , является 1,3,5-триметилбензол (мезитилен), образующийся в результате конденсации трёх молекул ацетона. Его окисление перманганатом калия при нагревании ведёт к образованию трикарбоновой кислоты **E**. Далее производят этерификацию метанолом полученной кислоты с образованием метилового эфира **F**.



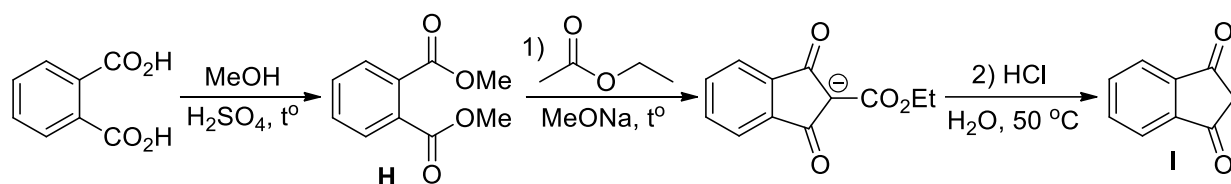
Поскольку целевое вещество должно иметь форму «треножника», логично предположить, что одна молекула **F** выступит как центрообразующая, а три молекулы **C** прореагируют со сложноэфирными группами с образованием симметричного амида **G**. Для установления структуры **X** воспользуемся данными о содержании азота и кислорода. Их мольное соотношение в **X** равно

$n(\text{N}) : n(\text{O}) = (14.81/14.01) : (12.68/16.00) = 1.057 : 0.7925 = 4 : 3$. В структуре **G** содержится 9 атомов азота и 15 атомов кислорода. Возможные варианты для содержания этих атомов в **X**: $12\text{N} + 9\text{O}$, $16\text{N} + 12\text{O}$, $20\text{N} + 15\text{O}$ (варианты с уменьшением количества атомов **N** или увеличением количества атомов **O** в структуре в результате реакции с *N,N*-диметилендиамином выглядят крайне маловероятными). Логично предположить, что из-за симметрии трипода реакция протекает одинаковым образом для всех трёх «ножек» «треножника». Тогда изменения количества как атомов азота, так и атомов кислорода должны быть кратны трём. Это выполняется только для варианта $12\text{N} + 9\text{O}$, что соответствует потере 6 атомов кислорода и добавлению 3 атомов азота по сравнению с **G**. Это может быть объяснено протеканием нуклеофильного замещения *N,N*-диметилендиамином трёх нитрогрупп в ароматических кольцах **G** (нуклеофильное замещение облегчается наличием электроноакцепторных амидных групп в положении 4 относительно нитрогрупп).



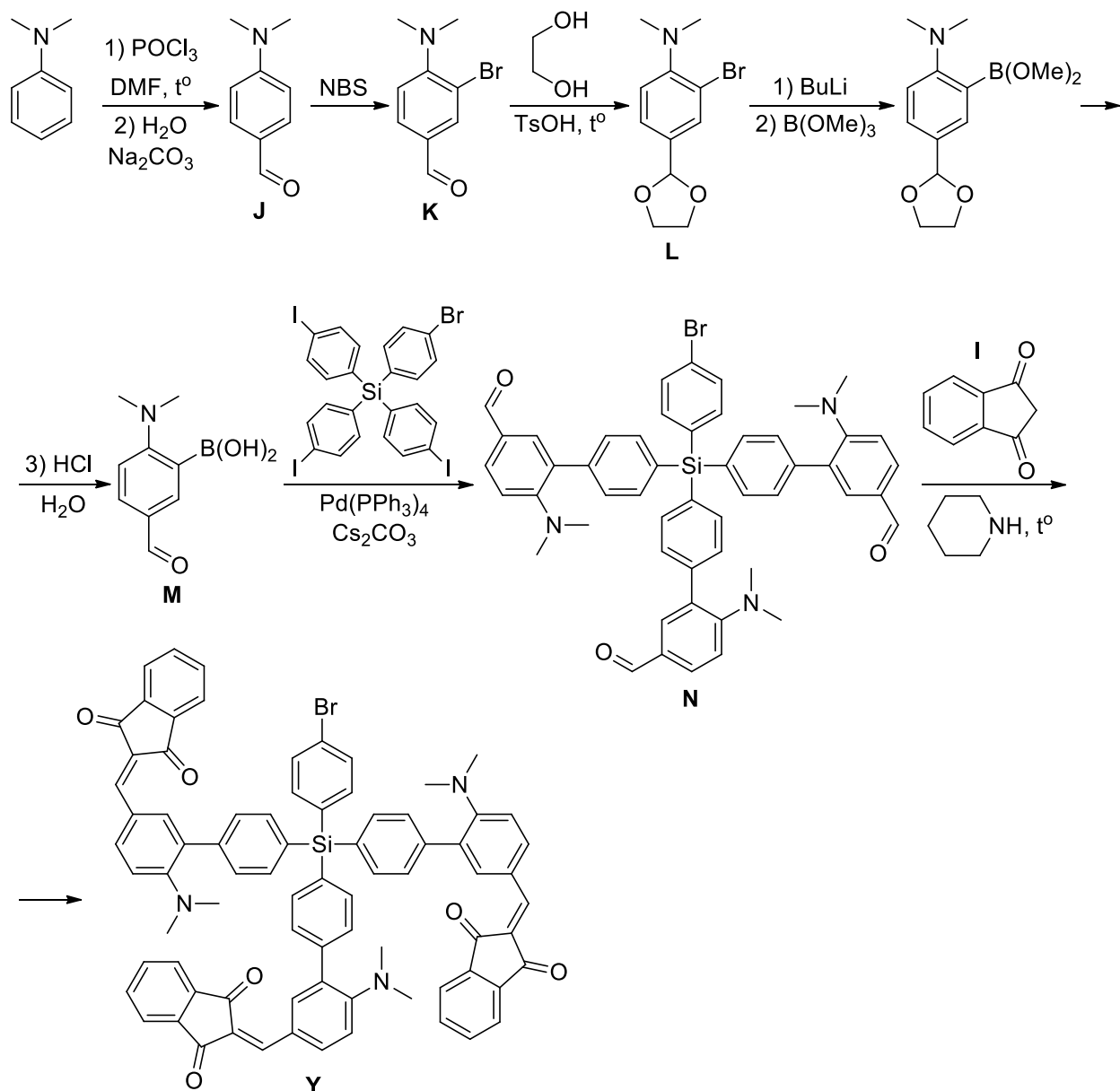
На первой стадии синтеза **Y** проводят этерификацию фталевой кислоты метанолом с образованием диметилфталата **H**. Дальнейшее взаимодействие с

этилацетатом в присутствии метилата натрия однозначно является конденсацией Кляйзена, однако из-за наличия двух сложноэфирных групп в **H** для такой реакции можно предложить несколько возможных продуктов. Для установления структуры **I** воспользуемся данными спектроскопии ЯМР ^1H . Мультиплеты при 7.96 и 7.87 м.д. соответствуют протонам в ароматическом кольце. Поскольку в ходе конденсации Кляйзена ароматические атомы водорода не должны отщепляться, то эти сигналы суммарно соответствуют четырём протонам. Тогда из соотношения интенсивностей сигнал при 3.24 м.д. должен соответствовать двум протонам. Отсутствие других сигналов говорит о том, что на первой стадии происходит последовательная конденсация этилацетата с обеими сложноэфирными группами **H** с замыканием пятичленного цикла, а на второй стадии (при нагревании с водным раствором HCl) происходит гидролиз сложноэфирной группы с последующим декарбоксилированием. В результате вещество **I** представляет собой 1,3-индандион.



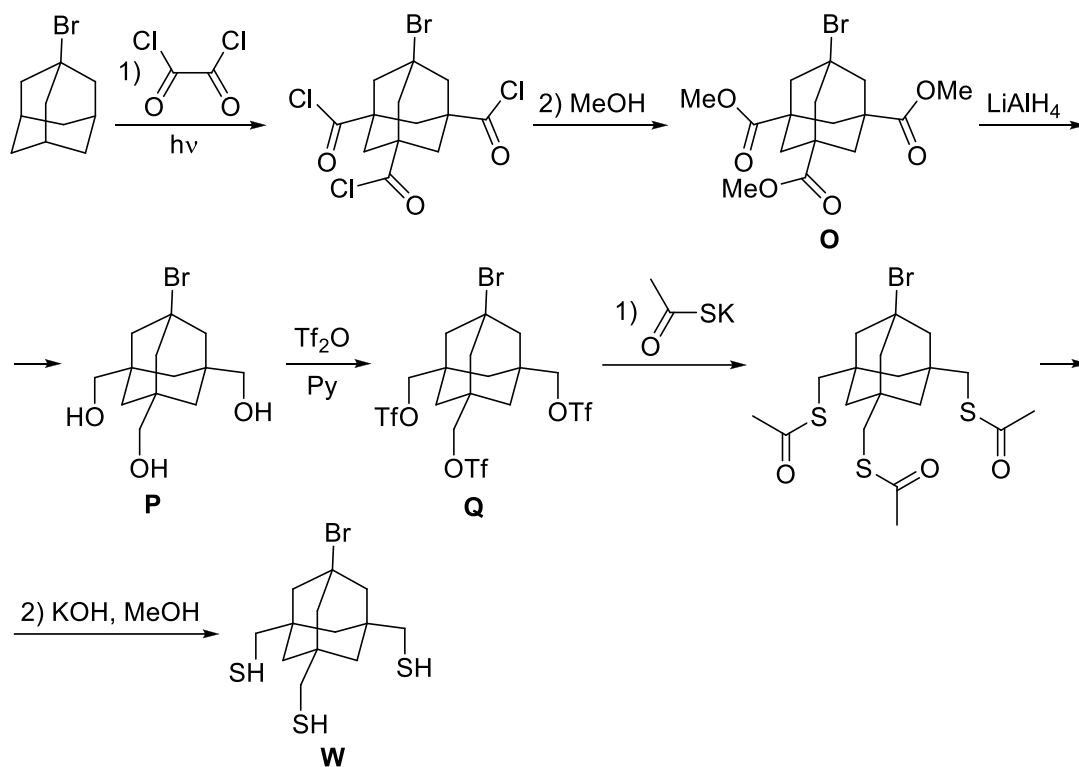
N,N-диметиланилин вводят в реакцию Вильсмайера-Хаака с образованием альдегида **J**, который далее бромруют в *орто*-положение к аминогруппе при действии *N*-бромсукцинимиды. Карбонильную группу вещества **K** защищают с помощью диоксолановой защиты. Полученное вещество **L** обрабатывают *n*-бутиллитием и триметилборатом, замещая атом брома на группу $-\text{B}(\text{OMe})_2$. Обработка соляной кислотой приводит к снятию диоксолановой защитной группы и гидролизу метоксигрупп, что видно по брутто-формуле вещества **M**. Далее вещество **M** вводят в реакцию кросс-сочетания (Сузуки) с производным тетрафенилсилана, содержащим атомы брома и иода в ароматических кольцах. Исходя из того, что целевое вещество должно иметь структуру трипода, логично предположить, что в ходе кросс-сочетания происходит замещение трёх атомов иода, а атом брома в ходе реакции не замещается (действительно, арилиодиды более активны в реакциях кросс-сочетания, чем арилбромиды). На последней

стадии альдегидные группы вещества **N** вступают в реакцию кротоновой конденсации с тремя эквивалентами 1,3-индандиона с образованием **Y**.



2. На первой стадии на 1-бромадамантан действуют оксалилхлоридом при облучении; полученное в результате вещество обрабатывают метанолом с образованием продукта **O**. Исходный 1-бромадамантан содержит 4 типа неэквивалентных атомов углерода, а **O** – 6 типов (по числу сигналов в спектре ^{13}C ЯМР). Очевидно, один тип атомов углерода добавился из оксалилхлорида, второй – из метанола. Логично предположить, что на первой стадии произошло замещение трёх третичных атомов водорода на группы COCl по радикальному механизму, после чего полученные хлорангидридные группы превратились в сложноэфирные при действии метанола. О замещении именно трёх атомов Н

можно сделать вывод исходя из триподального строения конечного продукта **W**. Дополнительно можно подтвердить наши предположения данными спектроскопии ^1H ЯМР. Сигнал от 9H при 3.71 м.д. соответствует трём метильным группам; сигнал от 6H при 2.40 м.д. – группам CH_2 по соседству с группой CBr , сигнал при 2.03 м.д. от 3H – аксиальным и экваториальным атомам H в шестичленном цикле с тремя группами CO_2Me . При действии алюмогидридом лития на вещество **O** происходит восстановление групп CO_2Me в CH_2OH . Полученный продукт **P** ацилируют ангидридом трифторметансульфокислоты (Tf_2O). Затем при действии тиацетата калия трифлатные группы нуклеофильно замещаются на тиацетатные. Последующий сольволиз метанолом в щелочной среде даёт тритиол **W** с триподальным строением.



3. Соединение **W** связывается с поверхностью золота с помощью трёх прочных ковалентных связей $\text{S}-\text{Au}$.

Литература:

1) M. S. I. Makki, D. Staneva, T. R. Sobahi, P. Bosch, R. M. Abdel-Rahman, I. Grabchev, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 9366–9372.

2) R. Contreras-Cáceres, M. Doña, M. R. López-Ramírez, M. Algarra, J. Hierrezuelo, M. A. Casado-Rodríguez, M. Sánchez-Molina, A. Díaz, B. B. Campos, J. C. G. Esteves da Silva, J. M. López-Romero, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 2393–2400.

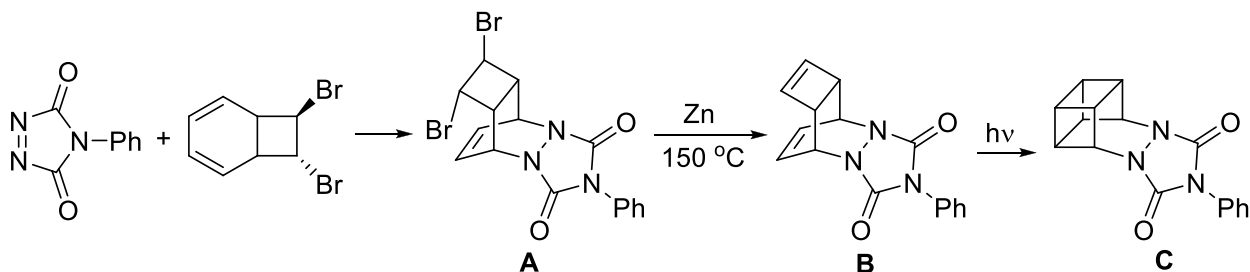
3) T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobaru, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1362–1369.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – N , X и Y – по 1.25 балла	20 баллов
2.	Структурные формулы O – Q и W – по 1 баллу	4 балла
3.	Объяснение – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

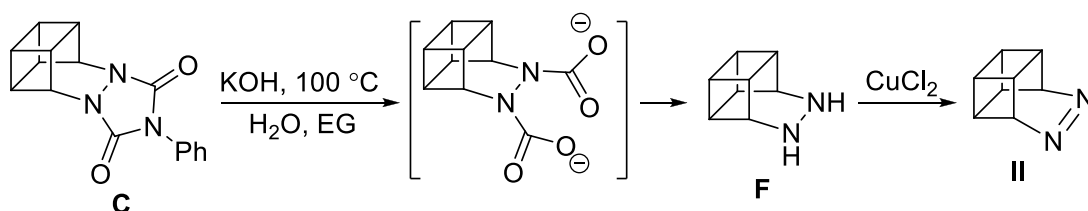
Решение задачи 3 (автор: Ростовский Н.В.)

1. Молекула РТАД по своей структуре близка к широко используемым диенофилам, таким как малеиновый ангидрид и фенилмалеимид. С учётом того, что партнёр РТАД по реакции имеет в структуре диеновый фрагмент, можно однозначно сказать, что первая стадия представляет собой реакцию Дильса-Альдера ([4+2] циклоприсоединение). При этом РТАД взаимодействует с диеном со стерически более доступной стороны, противоположной расположению четырёхчленного цикла. На второй стадии аддукт реакции Дильса-Альдера **A** претерпевает дебромирование под действием цинка с образованием циклобутенового фрагмента (соединение **B**). При облучении алкены вступают в реакции [2+2] циклоприсоединения с образованием производных циклобутана (особенно легко, если такой процесс может идти внутримолекулярно). Таким образом, соединение **C** содержит в своей структуре 4 циклобутановых цикла.

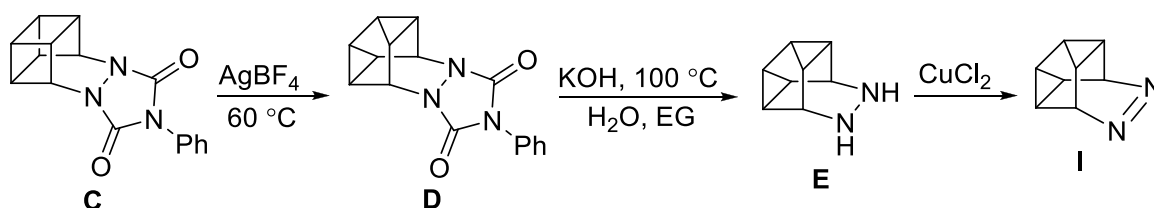


При нагревании вещества **C** с КОН в водно-спиртовом растворе происходит его гидролиз до гидразина **F**. Продуктом гидролиза является именно гидразин, так как промежуточно образующаяся соль замещённой карбаминовой кислоты

при нагревании декарбоксилируется. Последующее окисление **F** солью двухвалентной меди даёт азосоединение **II** (диаза-аналог углеводорода баскетена). Структура **II** подтверждается приведёнными в условии брутто-формулой, количеством типов неэквивалентных атомов углерода и общими соображениями – потенциальным продуктом отщепления молекулярного азота из такого соединения является каркасный углеводород кубан (который, впрочем, таким путём не образуется).

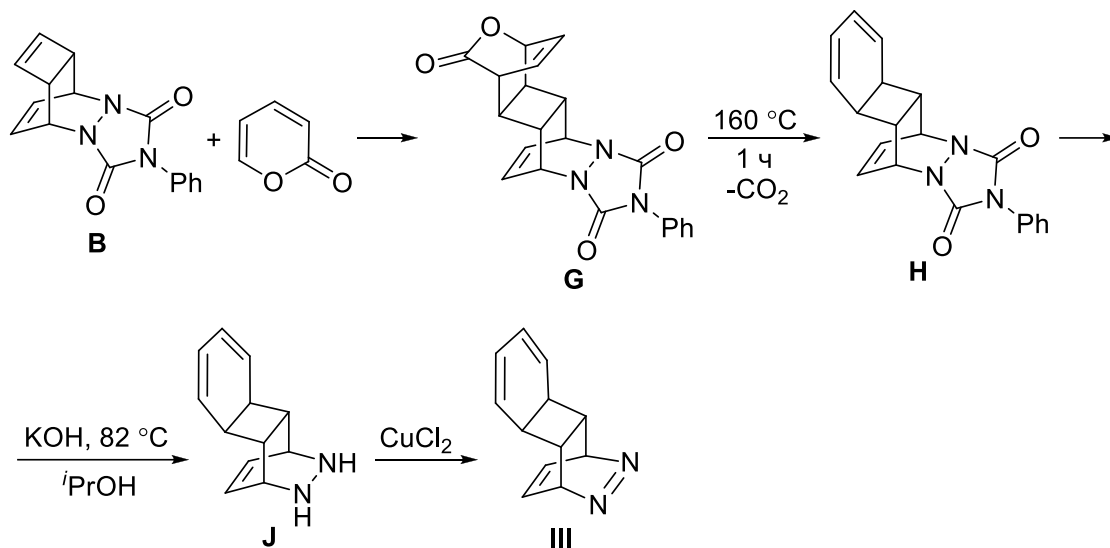


Под действием соли серебра происходит изомеризация углеродного скелета: за счёт перемещения двух связей в каркасной структуре четыре конденсированных циклобутановых цикла превращаются в два фрагмента, включающих циклопентановый цикл, конденсированный с циклопропановым (соединение **D**). Аналогичным образом кубан изомеризуется в углеводород кунеан. В ходе этой перегруппировки углеродного скелета количество типов неэквивалентных атомов углерода сохраняется, и все атомы углерода находятся в составе групп СН. Дальнейшие реакции (**D** в **E** и **E** в **I**) протекают так же, как было описано выше. Соединение **I** – диаза-аналог углеводорода сноутена.

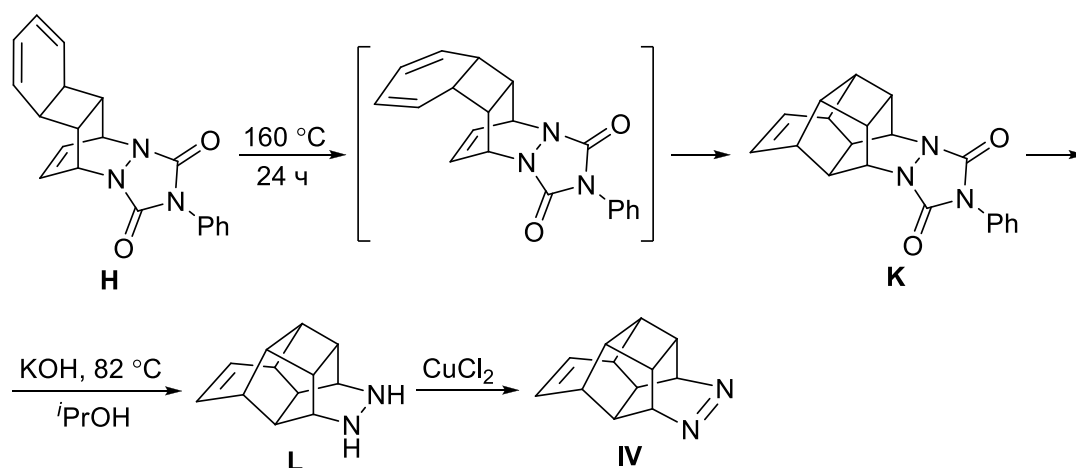


Анализ структуры 2-пирона, с которым реагирует соединение **B**, приводит к выводу о реакции Дильса-Альдера, причём в соединении **B** реагирует более напряжённая двойная связь циклобутенового цикла, в продукте **G** циклобутановый фрагмент имеет *транс*-замещение (2-пирон подходит к C=C связи с более стерически доступной стороны). Далее при нагревании происходит ретро-реакция Дильса-Альдера с выделением углекислого газа и образованием соединения **H**, которое далее превращается в **J** и **III** по схеме, аналогичной

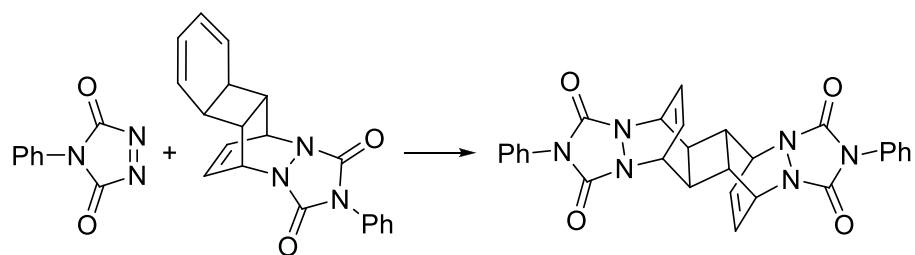
превращениям $C \rightarrow F \rightarrow II$.



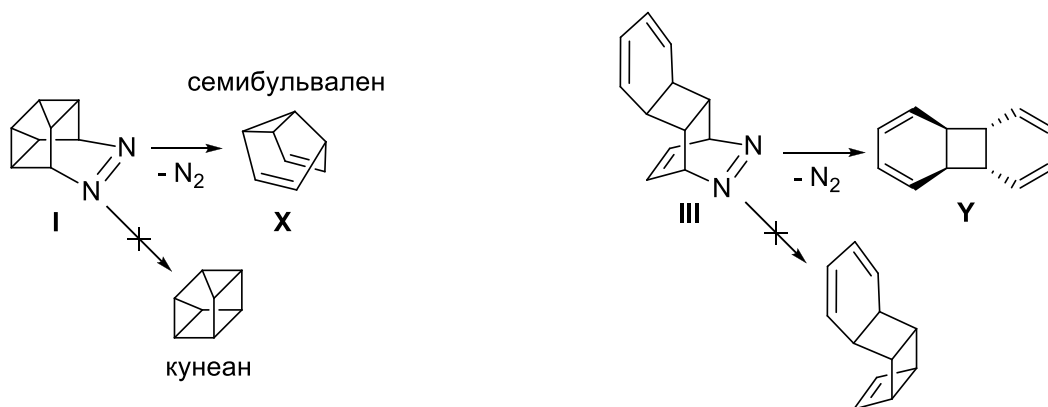
Теоретически соединение **H** могло бы при нагревании вступать во внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера, однако диеновый фрагмент и двойная связь находятся по разные стороны циклобутанового цикла. Тем не менее, при длительном нагревании происходит изомеризация **H** в соединение, в котором диеновый фрагмент и двойная связь находятся по одну сторону циклобутанового цикла, в результате чего становится возможным $[4+2]$ циклоприсоединение с образованием соединения **K**, которое далее превращается в **L** и **IV**.



2. Структурная формула продукта реакции соединения **H** с PTAD (реакция Дильса-Альдера):



3. Азосоединение **I** превращается в семибульвален (**X**). При этом разрывается один циклопропановый цикл, а каркасная структура кунеана не образуется. Выделение азота из соединения **III** происходит как ретро-реакция Дильса-Альдера, в результате чего образуется углеводород **Y** с двумя конденсированными к циклобутану циклогексадиеновыми кольцами (*транс*-изомер).



Литература:

- 1) R. Askani, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 3304–3309.
- 2) L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5765–5767.
- 3) R. J. Boyd, J.-C. G. Bünzli, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2398–2406.
- 4) J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3658–3659.

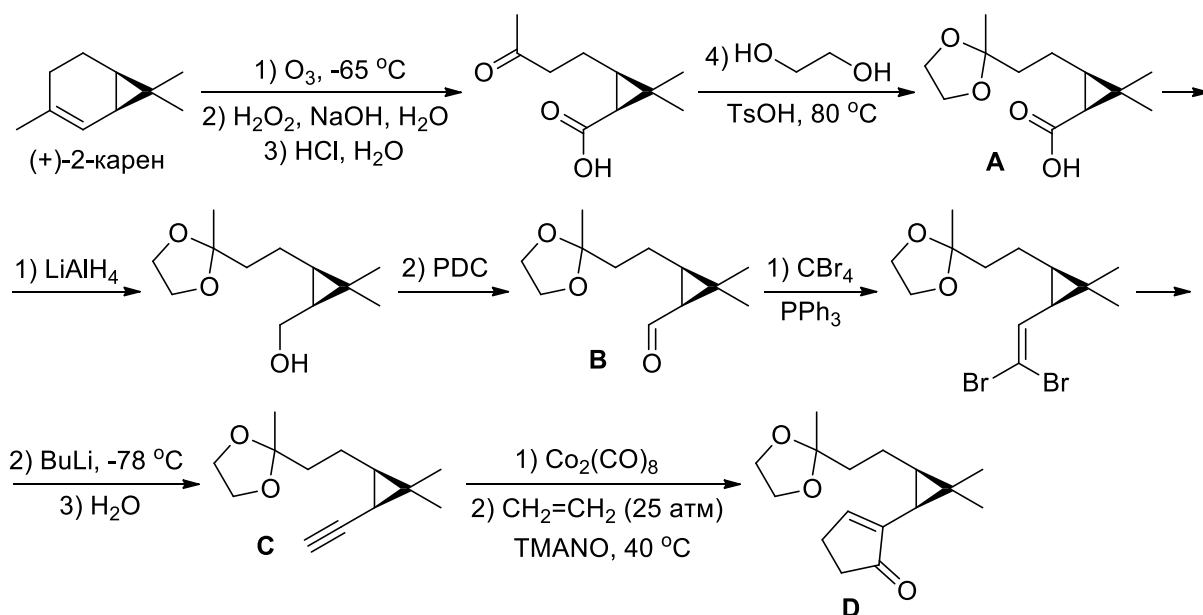
Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – D, G, H и K – по 1.5 балла Структурные формулы E, F, J, L и I – IV – по 1.25 балла	20.5 баллов
2.	Структурная формула продукта – 1.5 балла	1.5 балла
3.	Структурные формулы X и Y – по 1.5 балла	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.)

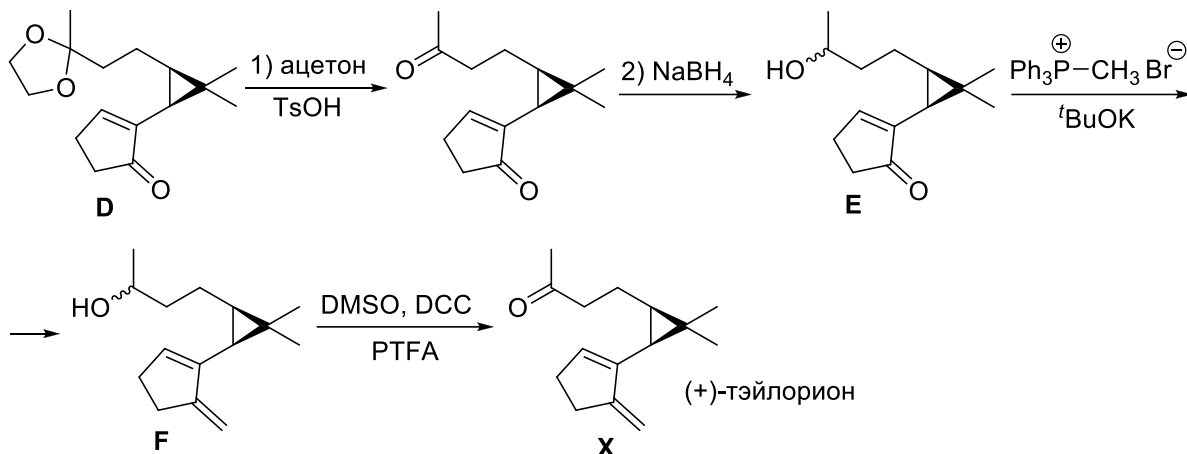
1. *N*-оксид окисляет CO до CO₂, тем самым смещая равновесие скорость-определяющей стадии механизма – диссоциации CO – вправо.

2. Озонолиз (+)-2-карена с последующей окислительной обработкой пероксидом водорода приводит к разрыву связи C=C с образованием кетокислоты. Далее проводят постановку ацетальной защиты на карбонильную группу действием этиленгликоля в присутствии кислоты TsOH. Затем в полученном продукте **A** карбоксильную группу восстанавливают алюмогидридом лития до группы CH₂OH, которую сразу же окисляют до карбонильной группы дихроматом пиридиния (PDC). Полученный альдегид **B** превращают в терминальный алкин **C** по двухстадийной реакции Кори-Фукса. На первой стадии альдегид взаимодействует с CBr₄ и PPh₃ с образованием дибромалкена (механизм данного превращения похож на известную реакцию Виттига). Затем при действии *n*-бутиллития образуется соль терминального алкина, которая нейтрализуется обработкой водой. О структуре продукта **C** можно догадаться и не зная этой реакции, поскольку следующая стадия явно представляет собой реакцию Посона-Канда, а для неё предшественник должен быть алкином. Положение карбонильной группы в продукте циклоприсоединения **D** определяется в соответствии с приведённой в условии задачи закономерностью: она оказывается у того атома углерода, при котором в исходном алкине был более объёмный заместитель.



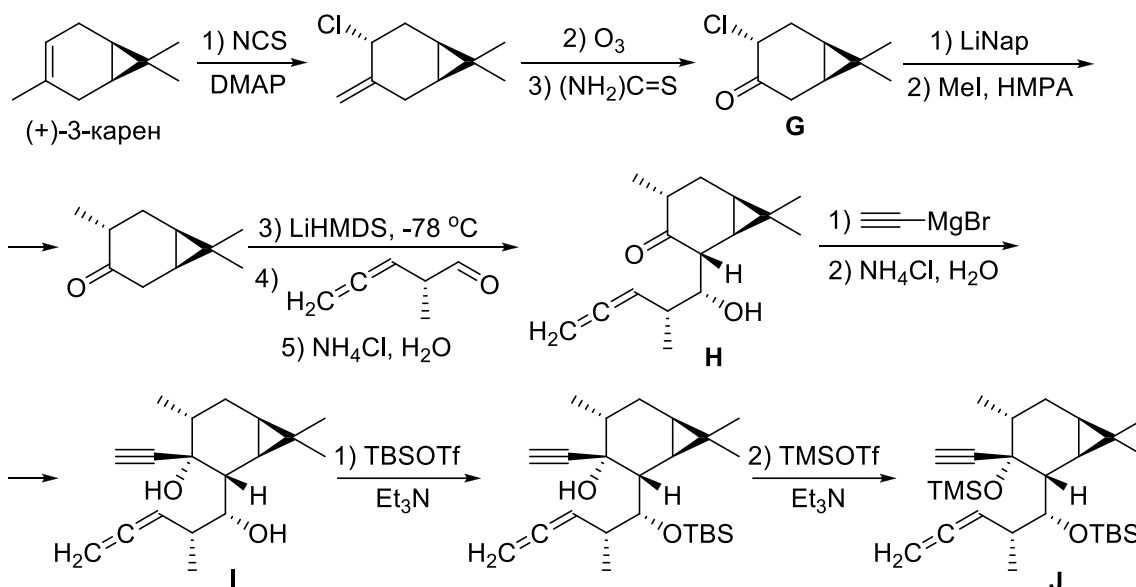
Взаимодействие **D** с ацетоном в присутствии TsOH гипотетически может представлять собой как снятие защитной ацетальной группы, так и реакцию конденсации с участием циклопентеновой системы. Однако данные спектроскопии ^{13}C ЯМР однозначно указывают на первый вариант, поскольку вещество **E** даёт 14 сигналов в спектре, притом что исходное вещество **D** должно давать 15 сигналов, а возможный продукт его конденсации с ацетоном – не менее 17 сигналов. После снятия защиты образуется дикетон, который восстанавливают борогидридом натрия. Этот реагент может восстановить как обе карбонильные группы, так и одну из них. Однако наличие в спектре ^{13}C ЯМР продукта **E** сигнала при 211.1 м.д. (химический сдвиг соответствует атому углерода кетогруппы) говорит в пользу последнего варианта. Осталось установить, какая именно из групп восстанавливается. Для этого следует также воспользоваться данными спектроскопии ^1H ЯМР. Из представленного набора сигналов для нас будут полезны дублет при 1.18 м.д. (3H) и сигнал при 7.26 м.д. (1H). Первый из этих сигналов соответствует протонам метильной группы, соседствующей с группой СН. Такой фрагмент будет присутствовать в продукте восстановления изолированной кетогруппы в экзоциклической углеродной цепи. В то же время при восстановлении кетогруппы в пятичленном цикле такого дублета в спектре ^1H ЯМР не будет (соответствующая метильная группа будет давать синглет с ожидаемым химсдвигом около 2.0–2.2 м.д.). Вывод о региоселективности восстановления подтверждается сильным смещением сигнала от протона при связи С=С в слабое поле (7.26 м.д.), которое объясняется сопряжением с непрореагировавшей акцепторной карбонильной группой. В случае образования альтернативного продукта связь С=С была бы не сопряжённой, и сигнал от протона при ней можно было бы ожидать в области от 5.5 до 6.0 м.д. Наконец, химические соображения также говорят о том, что восстановление изолированной карбонильной группы должно идти проще, чем сопряжённой. Итого, соединение **E** является циклопентеноном с гидроксильной группой в экзоциклической цепи. Его взаимодействие с бромидом метилтрифенилфосфония в присутствии *трет*-бутилата калия представляет

собой реакцию Виттига, приводящую к диену **F**. На последней стадии гидроксильная группа окисляется диметилсульфоксидом в карбонильную группу по реакции Пфицнера-Моффатта (аналог более известной реакции Сверна), давая (+)-тэйлорион **X**.

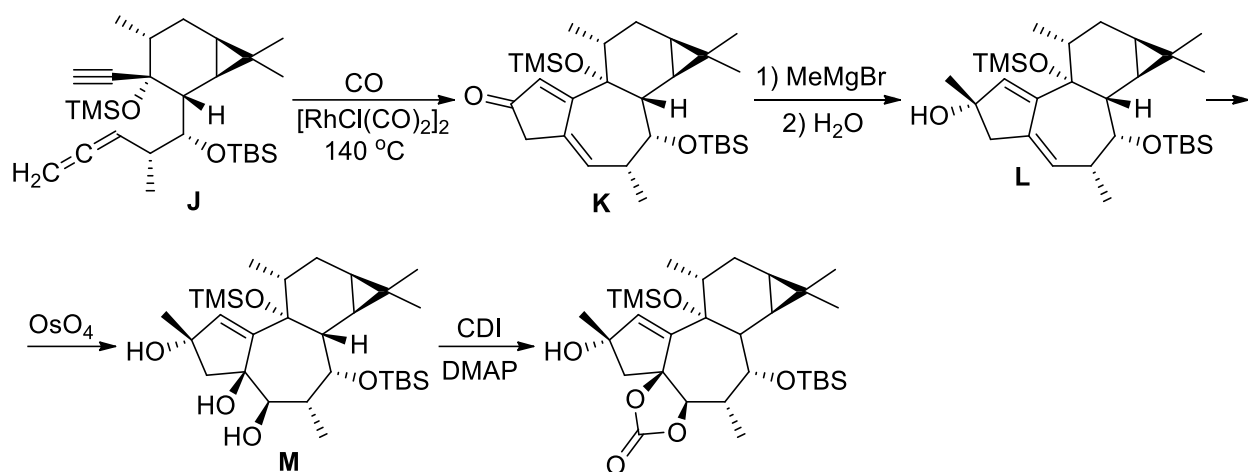


3. Брутто-формула (+)-3-карена – $C_{10}H_{16}$; таким образом, в результате его превращения в **G** произошла потеря группы CH_3 , но добавилось по одному атому хлора и кислорода. Вторая и третья стадии этого превращения, очевидно, представляют собой озонлиз связи $C=C$ с восстановительной обработкой, приводящей к получению карбонильных соединений. Единственный разумный вариант, при котором в результате бы образовывалось соединение с одним, а не двумя атомами кислорода – если озонлизу подвергалось вещество с экзоциклической двойной связью. Более того, при этом как раз произойдёт потеря одного атома углерода. Таким образом, при действии *N*-хлорсукцинимид (NCS) происходит электрофильное хлорирование (+)-3-карена со стерически более доступной стороны; образующийся катион депротонируется DMAP с образованием экзоциклической двойной связи. Озонлиз полученного алкена с последующей обработкой озонида тиомочевинной даёт α -хлоркетон **G**. При действии нафталинида лития образуется литийорганическое соединение, которое сразу же метилируют метилиодидом в присутствии HMPA (таким образом, хлор замещается на CH_3 с сохранением конфигурации хирального центра). Далее сильное основание LiHMDS депротонирует вторичный атом углерода в α -положении к карбонильной группе (в условиях кинетического контроля при $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Полученный карбанион вступает в реакцию альдольной

конденсации с (*R*)-2-метилпента-3,4-диеналем. Стадия превращения **H** в **I** представляет собой присоединение реактива Гриньяра по карбонильной группе. Далее на спиртовые группы последовательно ставятся силильные защиты, причём вводящийся в реакцию первым стерически более нагруженный TBSOTf реагирует с более доступной вторичной OH-группой, а затем TMSOTf реагирует с оставшейся третичной OH-группой.



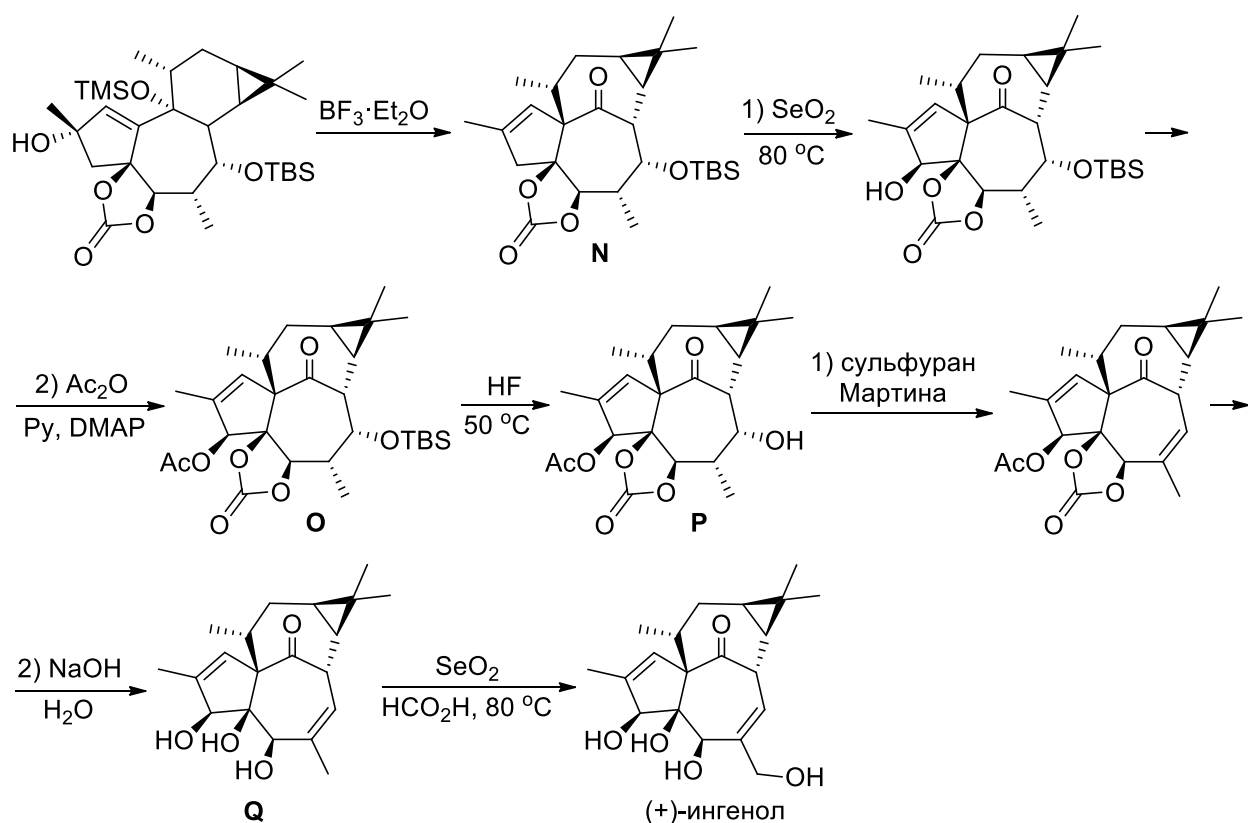
Условия превращения **J** в **K** соответствуют внутримолекулярной реакции Посона-Канда. В реакцию вступает терминальная двойная связь алленового фрагмента, о чём можно догадаться исходя из сравнения с открытой структурой одного из дальнейших продуктов синтеза. Образовавшийся α,β -ненасыщенный кетон **K** обрабатывают метилмагнийбромидом, который присоединяется к связи C=O; последующий аккуратный гидролиз алкоголята даёт спирт **L**. Следующая стадия представляет собой *син*-гидроксилирование связи C=C с дальнейшим образованием лактона при действии CDI. О том, какая именно связь подвергается гидроксилированию, можно догадаться исходя из открытой далее структуры. Стоит отметить, что расшифровку соединений **H** – **M** также можно проводить и в обратном порядке, и такой подход к решению может оказаться даже немного проще, поскольку в этой последовательности превращений наименее однозначной является именно первая стадия.



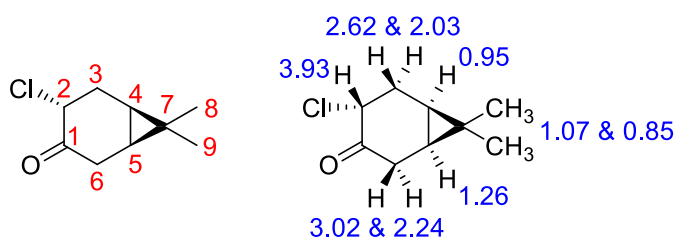
Взаимодействие открытого на схеме соединения (для удобства дальнейших рассуждений назовём его **Y**) с эфиром трифторида бора довольно нетривиально. Для начала можно заметить, что брутто-формула **Y** отличается от формулы продукта **N** на $C_3H_{10}OSi$, что соответствует формальному отщеплению группы TMS и группы OH. Далее можно обратить внимание, что в ходе многостадийного превращения **Y** в (+)-ингенол углеродный скелет в основном сохраняется, за исключением расширения шестичленного цикла в семичленный с образованием бициклической системы с мостиковой группой C=O. Этот мостиковый атом углерода соответствует атому углерода с группой OTMS в структуре **Y**. С учётом вышеописанных фактов, а также того, что BF_3 – кислота Льюиса, логично предположить, что перегруппировка углеродного скелета произошла именно на этой стадии. Далее можно заметить, что в ходе превращения **Y** в (+)-ингенол дважды используется SeO_2 . Этот реагент характерен для окисления по Райли – реакции окисления алкенов в аллильное положение (до ненасыщенных спиртов или карбонильных соединений) или карбонильных соединений в α -положение (до 1,2-дикарбонильных соединений). В структуре (+)-ингенола как раз присутствуют две OH-группы в аллильных положениях относительно связей C=C. Далее заметим, что первому окислению по Райли подвергается вещество **N** – значит, в этом соединении уже содержится одна из этих связей. Очевидно, что это связь C=C в пятичленном цикле, поскольку атом углерода, который позже образует связь C=C в семичленном цикле, пока ещё связан с группой OTBS (которая, в свою очередь, должна

удаляться лишь на стадии **O** → **P** при действии HF). Объединив все эти рассуждения, можно нарисовать структуру **N**. Стоит отметить, что механизм процесса его образования весьма логичен и представляет собой реакцию типа пинакон-пинаколиновой перегруппировки (точнее говоря, винилогическую пинакон-пинаколиновую перегруппировку).

Далее вещество **N** подвергают окислению SeO_2 в аллильное положение (по Райли). Региоселективность реакции определяется исходя из известной структуры (+)-ингенола. Затем гидроксильную группу ацилируют уксусным ангидридом с образованием продукта **O**. Далее при помощи плавиковой кислоты снимают *tert*-бутилдиметилсилильную защиту с группы OH. Полученный продукт **P** вводят в реакцию с сульфураном Мартина. Можно заметить, что для превращения **P** в (+)-ингенол нужно дегидратировать спирт до алкена, окислить его в аллильное положение по Райли, а также гидролизовать все сложноэфирные группы. Окисление происходит на последней стадии, гидролиз – на предпоследней (при обработке водным раствором щёлочи). Значит, сульфуран Мартина выполняет функцию дегидратирующего реагента.

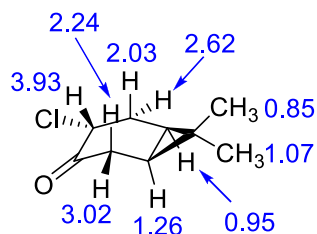


4. Для начала проведём наиболее полное соотнесение сигналов на основе данных стандартной одномерной спектроскопии ЯМР ^1H . Пронумеруем атомы углерода соединения **G** (см. рисунок ниже). Сигналы с интенсивностью 3H при 1.07 и 0.85 м.д. очевидно соответствуют метильным группам при C-8 и C-9. Для соотнесения остальных сигналов нужно внимательно посмотреть на величины констант спин-спинового взаимодействия и, в меньшей степени, на химические сдвиги. Сигнал с наибольшим химсдвигом (при 3.93 м.д.) должен соответствовать протону группы CHCl при C-2. Этот сигнал представляет собой триплет с $J = 3.0$ Гц из-за расщепления на протонах при C-3 с одинаковыми константами J . Значит, два диастереотопных протона при C-3 должны иметь в своём наборе констант $J = 3.0$ Гц или очень близкую к ней величину. Этому условию удовлетворяют сигналы при 2.62 и 2.03 м.д. ($J = 2.9$ и 3.1 Гц, соответственно). Теперь рассмотрим набор остальных констант спин-спинового взаимодействия у этих двух сигналов. Константа $J = 16.4\text{--}16.5$ Гц есть у обоих сигналов – значит, это константа взаимодействия между этими двумя диастереотопными протонами. Кроме этого, у одного из сигналов есть $J = 9.2$ Гц, у другого – $J = 5.0$ Гц. Обе эти константы присутствуют у сигнала при 0.95 м.д.; следовательно, этот сигнал относится к протону при C-4. Сигнал при 0.95 м.д. представляет собой триплет дублетов с $J = 9.2, 5.0$ Гц – значит, константа его взаимодействия с протоном при C-5 тоже равна 9.2 Гц. Это позволяет соотнести с этим протоном сигнал при 1.26 м.д. Тогда сигналы при 3.02 и 2.24 м.д. соответствуют протонам при C-6.



Осталось соотнести протоны в парах сигналов при C-3 и C-6 и в составе метильных групп с учётом стереохимии, воспользовавшись данными спектра NOESY. Кросс-пик между сигналами при 3.93 и 2.03 м.д. указывает на то, что два соответствующих протона близко расположены в пространстве. Значит,

сигнал при 2.03 м.д. соответствует протону в *цис*-положении относительно протона при С-2. Тогда сигнал при 2.62 м.д. относится к протону в *цис*-положении к атому хлора, что также подтверждается наличием кросс-пика с сигналом при 0.95 м.д. Аналогичным образом, кросс-пик между сигналами при 3.02 и 1.26 м.д. говорит о том, что эти протоны находятся в *цис*-положении относительно друга. Сигнал при 1.07 м.д. даёт кросс-пики с сигналами при 1.26 и 0.95 м.д. Значит, он соответствует протонам метильной группы, расположенной *цис* относительно этих двух протонов. Кросс-пики между сигналами при 2.24 и 0.85 м.д. и при 2.03 и 0.85 м.д. объясняются пространственным строением бициклической системы, из-за которой соответствующие протоны оказываются близко друг от друга.



Литература:

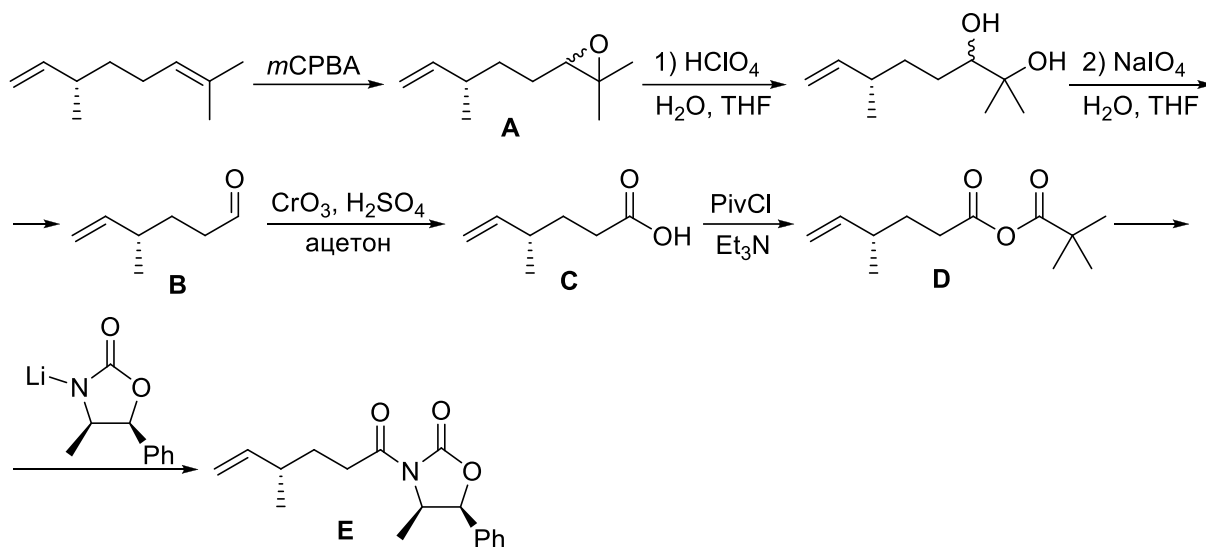
- 1) J. G. Donkervoort, A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7391–7420.
- 2) A. Speicher, T. Eicher, *Synthesis*, **1995**, 998–1002.
- 3) L. Jørgensen, S. J. McKerrall, C. A. Kuttruff, F. Ungeheuer, J. Felding, P. S. Baran, *Science*, **2013**, 341, 878–882.

Система оценивания:

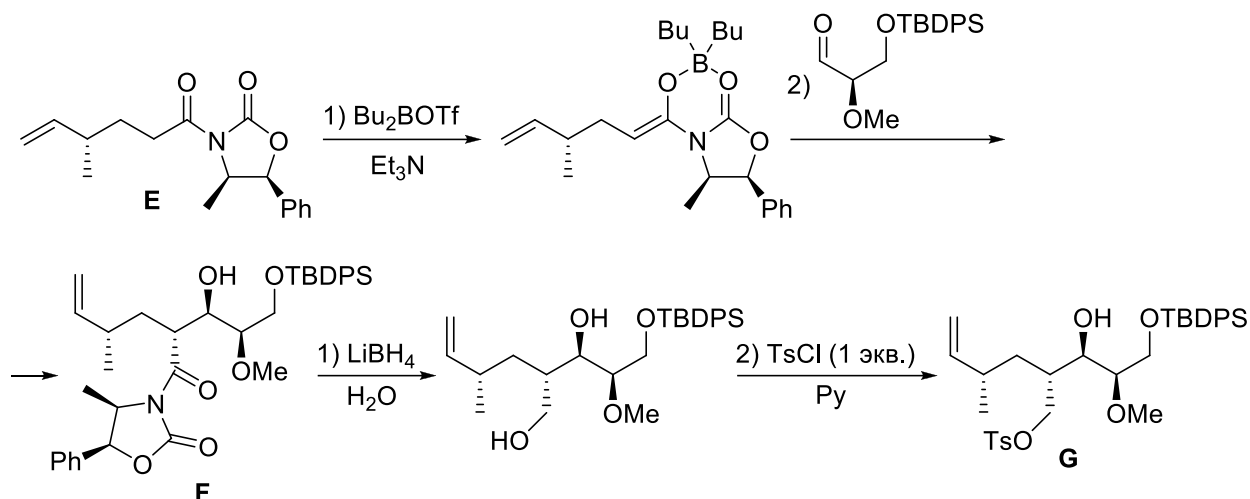
1.	Объяснение роли <i>N</i> -оксидов – 0.5 балла	0.5 балла
2.	Структурные формулы A – F и X – по 1.25 балла	8.75 балла
3.	Структурные формулы G – Q – по 1.25 балла	13.75 балла
4.	Соотнесение сигналов – 2 балла за полностью правильное соотнесение, при наличии ошибок – по 0.25 балла за каждый правильно соотнесённый сигнал	2 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Качмаржик А.Д.)

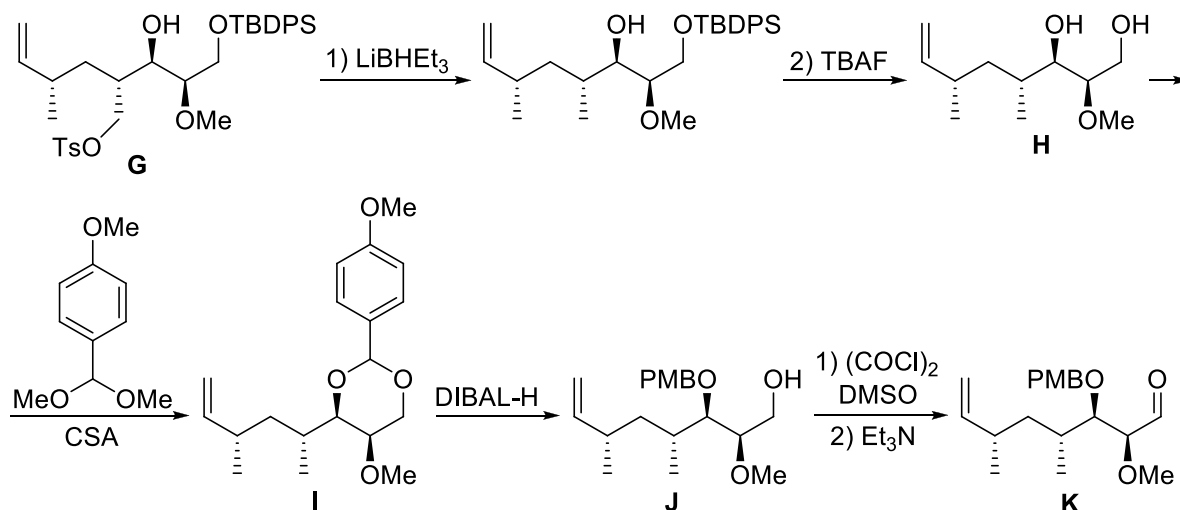
1. На первой стадии синтеза протекает реакция Прилежаева с образованием эпоксида **A**, причём в качестве нуклеофила выступает более замещённая связь C=C вследствие положительного индуктивного эффекта дополнительных метильных групп. На это также указывает приведённая в условии структура продукта взаимодействия **K** и **O**, которая содержит терминальную связь C=C со стереоцентром в аллильном положении. Далее эпоксид раскрывается в вицинальный диол при действии хлорной кислоты в смеси H₂O/THF. На это также указывают характерные условия следующей стадии – реакции Малапрада, в которой протекает окисление вицинального диола периодатом натрия с разрывом связи C–C. В результате образуется альдегид **B**, который затем окисляется по Джонсу в кислоту **C**. Далее при взаимодействии с хлорангидридом пивалевой кислоты в присутствии основания образуется смешанный ангидрид **D**. Затем пивалатная группа замещается (4*R*,5*S*)-4-метил-2-оксо-5-фенилоксазолидин-3-идом лития с образованием продукта **E**.



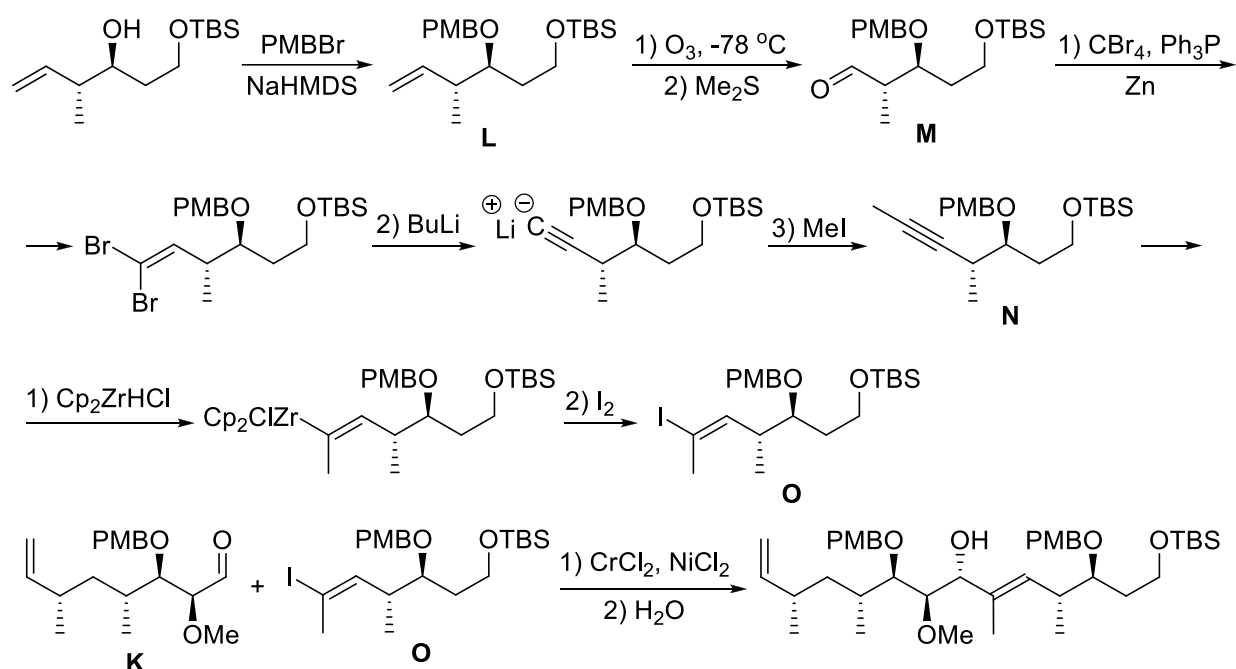
Далее соединение **E** вступает в конденсацию Эванса с (*R*)-3-(*tert*-бутилдифенилсилокси)-2-метоксипропаналем. Оксазолидиноновый фрагмент образующегося соединения **F** удаляется в результате восстановления имидной группы до группы CH₂OH борогидридом лития. Далее происходит тозилрование менее пространственно затруднённой первичной гидроксильной группы с образованием продукта **G**.



При действии на **G** триэтилборогидрида лития происходит нуклеофильное замещение тозилата гидрид-ионом, после чего силильную защиту снимают фторидом тетрабутиламмония. Полученный продукт **H** представляет собой 1,3-диол. При его взаимодействии с *para*-(диметоксиметил)анизолом в присутствии камфорсульфоновой кислоты (CSA) происходит образование шестичленного циклического ацетала **I**. Дальнейшее восстановление диизобутилалюминийгидридом менее очевидно; однако структура продукта **J** однозначно устанавливается исходя из приведённой в условии структуры продукта взаимодействия **K** и **O**. При восстановлении DIBAL-H происходит формальное расщепление циклического ацетала с образованием свободной первичной гидроксильной группы, а второй атом кислорода оказывается связанным с *para*-метоксибензильной группой. На следующей стадии спирт **J** окисляется по Сверну в альдегид **K**.

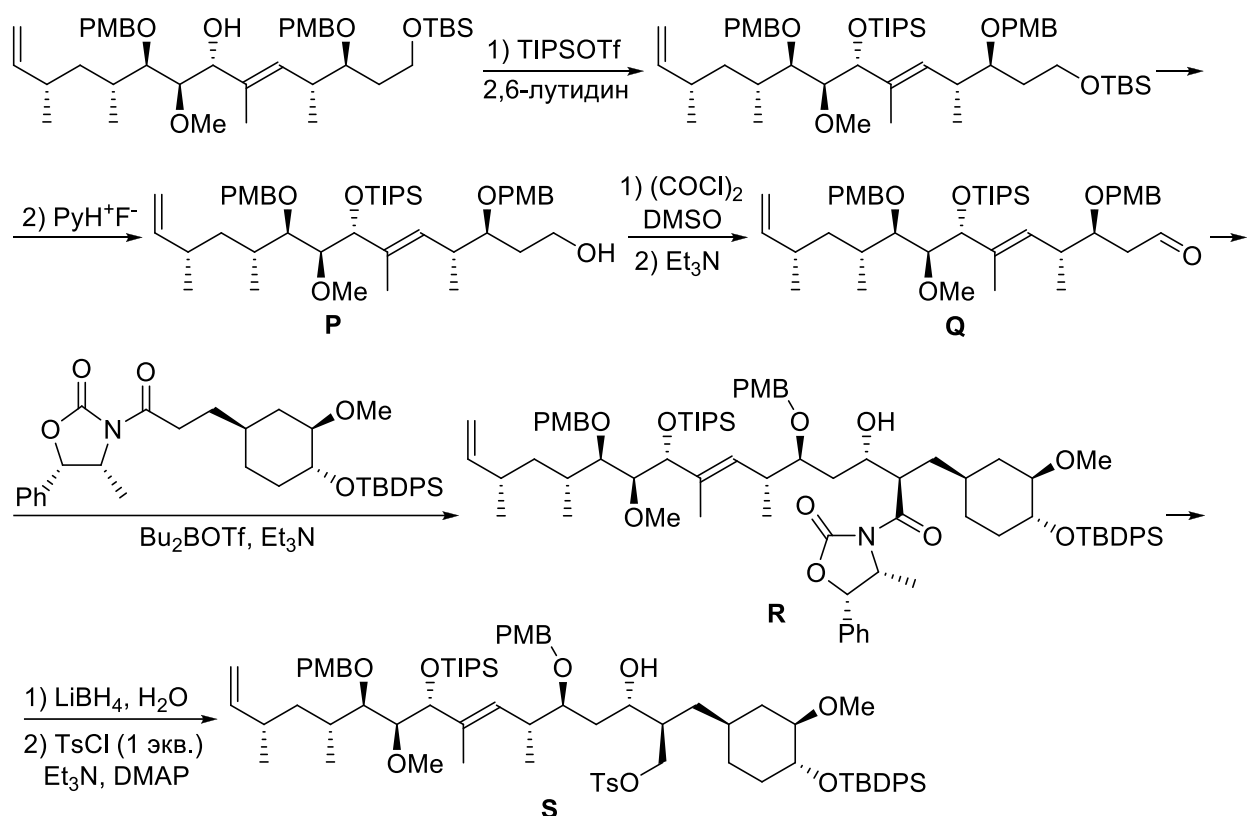


При действии на (3*S*,4*R*)-1-(*tert*-бутилдиметилсилокси)-4-метилгекс-5-ен-3-ол *para*-метоксибензилбромида в присутствии основания NaHMDS происходит алкилирование гидроксильной группы (постановка PMB-защиты). Затем связь C=C соединения **L** подвергают озонолизу с восстановительной обработкой диметилсульфидом, получая альдегид **M**. Дальнейшая последовательность превращений представляет собой реакцию Кори-Фукса с последующим алкилированием ацетиленида метилиодидом. К полученному алкину **N** присоединяют реагент Шварца Cp₂ZrHCl. Дальнейшая обработка иодом приводит к получению винилиодида **O** с (*E*)-конфигурацией двойной связи. Наконец, **O** вводится в реакцию Нозаки-Хиямы-Киши с альдегидом **K** с образованием продукта с известной структурой.



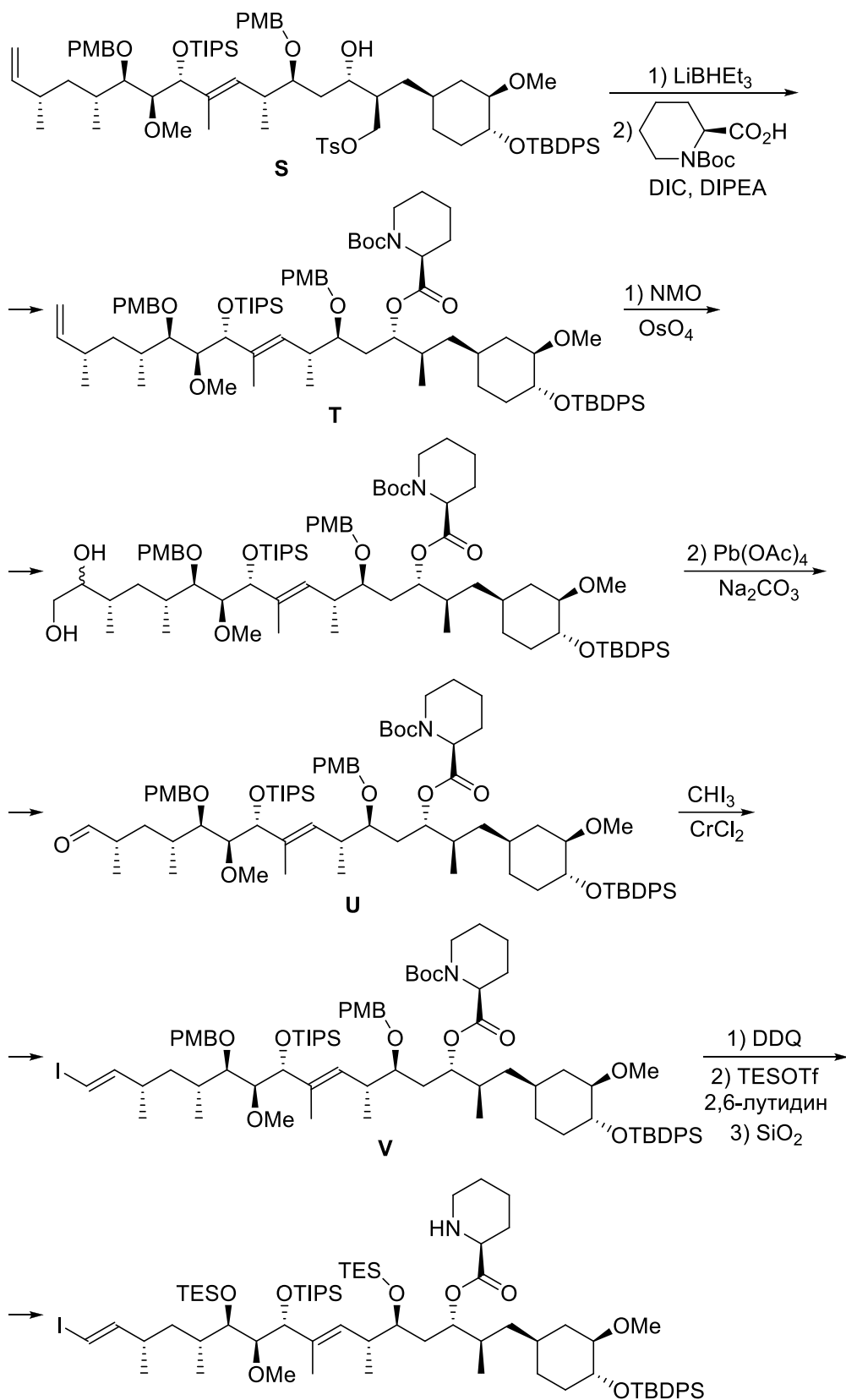
При действии TIPSOTf в присутствии 2,6-лутидина на свободную гидроксильную группу продукта реакции Нозаки-Хиямы-Киши устанавливается триизопропилсилильная защита. Далее при действии фторида пиридиния происходит удаление *tert*-бутилдифенилсилильной защиты с первичной гидроксильной группы. Несложно понять, что группа OTIPS при этом не расщепляется, поскольку в противном случае неясно, для чего нужно было её устанавливать на предыдущей стадии. Затем «освободившаяся» гидроксильная группа продукта **P** окисляется по Сверну в карбонильную группу. Полученный альдегид **Q** вступает в альдольную конденсацию Эванса. Восстановление

имидной группы LiBH_4 и селективное тозилрование первичной гидроксильной группы дают продукт **S** аналогично предшествующей части схемы.



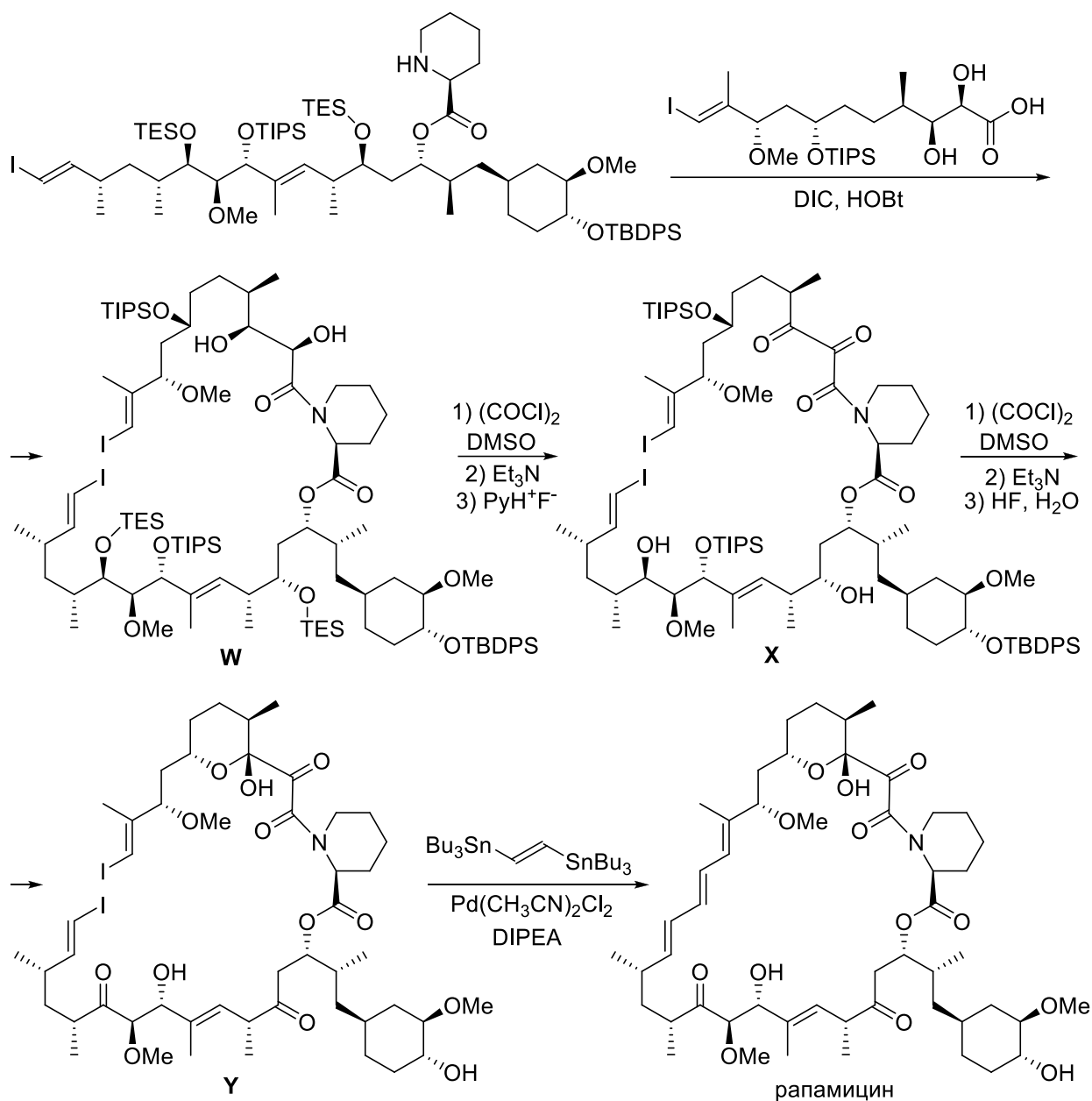
Обработка **S** LiBHEt_3 приводит к замещению тозилата на атом водорода. На следующей стадии происходит этерификация свободной гидроксильной группы (*R*)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)пипеколиновой кислотой в присутствии диизопропилкарбодиимида. Полученное вещество **T** окисляют *N*-оксидом *N*-метилморфолина в присутствии тетраоксида осмия. Эти условия соответствуют Апджон-гидроксилированию связи $\text{C}=\text{C}$; при этом сравнение со структурой открытого в условии соединения указывает на то, что в реакцию вступает терминальная двойная связь. Полученный вицинальный диол окисляется тетраацетатом свинца по Криге (аналог реакции Малапрада). Далее альдегид **U** вступает в реакцию олефинирования иодоформом в присутствии хлорида хрома(II) по Такаи, давая винилиодид **V**. Об этом можно догадаться и не зная этой реакции, так как соответствующая функциональная группа присутствует в открытом в условии соединении. Далее при действии DDQ на вещество **V** снимаются две *para*-метоксibenзильные защитные группы. После этого свободные гидроксильные группы защищаются триэтилсилилтрифлатом в присутствии 2,6-лутидина. Также на одной из стадий (либо при обработке

TESOTf, либо при выдерживании над силикагелем) происходит удаление Вос-защиты с аминогруппы.



Заключительный этап синтеза начинается с образования амида **W** в результате реакции амина с карбоновой кислотой в присутствии диизопропилкарбодимида

и 1-гидроксибензотриазола. Затем обе гидроксильные группы соединения **W** окисляются по Сверну до карбонильных. Далее в присутствии фторида пиридиния снимаются триэтилсилильные защитные группы, при этом группы OTIPS и OTBDPS не разрушаются. Этого можно было бы ожидать исходя из того, что группы OTES стерически более доступны. Однако есть и более явный аргумент в пользу такого варианта: несложно заметить, что в структуре рапамицина карбонильные группы находятся как раз в тех местах, где были группы OTES в соединении **W** (а следующая стадия после снятия защиты – вновь окисление по Сверну). После окисления все оставшиеся силильные защитные группы снимают при действии водного раствора HF. Завершает синтез и замыкает 29-членный макроцикл двойная реакция кросс-сочетания по Стилле с (*E*)-1,2-бис(трибутилстаннил)этиленом в присутствии палладиевого катализатора и основания.



Литература:

- 1) К. С. Nicolaou, P. Bertinato, A. D. Piscopio, T. K. Chakraborty, N. Minowa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 619–622.
- 2) К. С. Nicolaou, T. K. Chakraborty, A. D. Piscopio, N. Minowa, P. Bertinato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4419–4420.

Система оценивания:

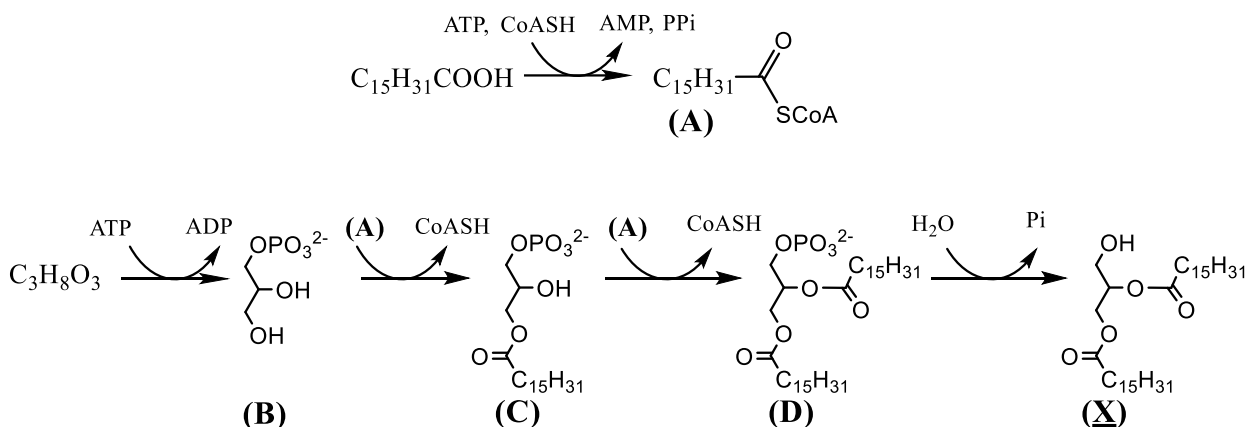
1.	Структурные формулы веществ А – Y – по 1 баллу	25 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Химия и жизнь

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

(курсивом выделена информация, не касающаяся решения задачи, но важная для понимания биологической части вопроса)

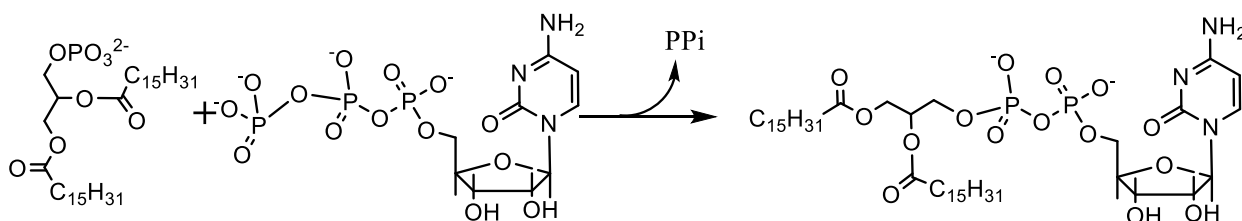
1. Синтез вторичного мессенджера **X** начинается с широко известных метаболических реакций. В начале происходит активация жирной кислоты путем образования вещества **A** - ацил-кофермента А с тиоэфирной связью. Активация глицерина происходит путем его фосфорилирования по терминальной гидроксильной группе, о чем можно догадаться из указания на ацилирование по второму положению в **C**. Такое прямое фосфорилирование может протекать только в тканях печени – другой путь синтеза фосфоглицерина, свойственный для остальных тканей, заключается в восстановлении *NADH* продукта гликолиза – дигидроксиацетон-фосфата. Образовавшийся фосфоглицерин (**B**) дважды ацилируется с образованием лизофосфатидной кислоты (**C**) и фосфатидной кислоты (**D**). Далее под действием фосфатаз происходит удаление остатка фосфорной кислоты и образование вторичного мессенджера **X** – 1,2-диацилглицерина.



Как было замечено в условии, образование диацилглицерина из фосфатидной кислоты не является ответом на гормональный сигнал, потому что такая реакция является частью анаболического пути триацилглицеринов – образующийся диацилглицерин сразу же ацилируется до триацилглицерина и разносится в липопротеидных частицах по организму. Роль истинного вторичного мессенджера диацилглицерин выполняет лишь при расщеплении

фосфатидилинозитолов (**L2**) фосфолипазой C. Гормон активирует рецепторы, сопряженные с Gq-белком, который в свою очередь активирует фосфолипазу C, продуцирующую вторичные мессенджеры 1,4,5-инозитол-трисфосфат Y и диацилглицерин X.

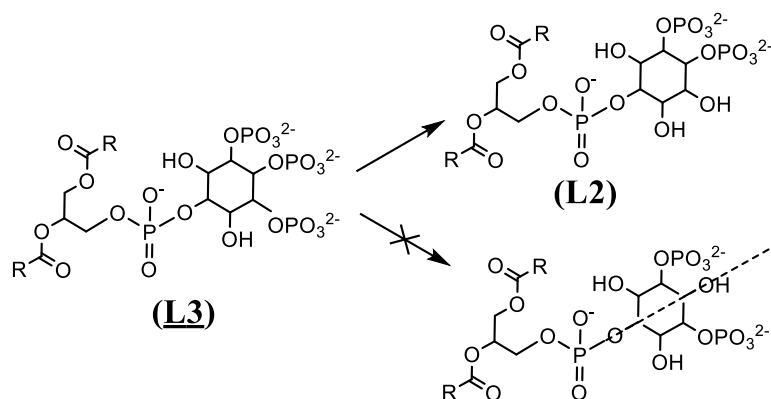
2. Реакция активации лизофосфатидной кислоты путем образования цитидин-дифосфат-диацилглицерина (**X**-CDP) аналогична таковой для глюкозы во время синтеза гликогена – образуется эфирная связь между вторым остатком фосфорной кислоты СТР и свободной от ацильных заместителей гидроксильной группой глицерина. Далее **X**-CDP выступает основой для построения всех глицерофосфолипидов, в том числе и фосфатидилинозитолов (**L2**).



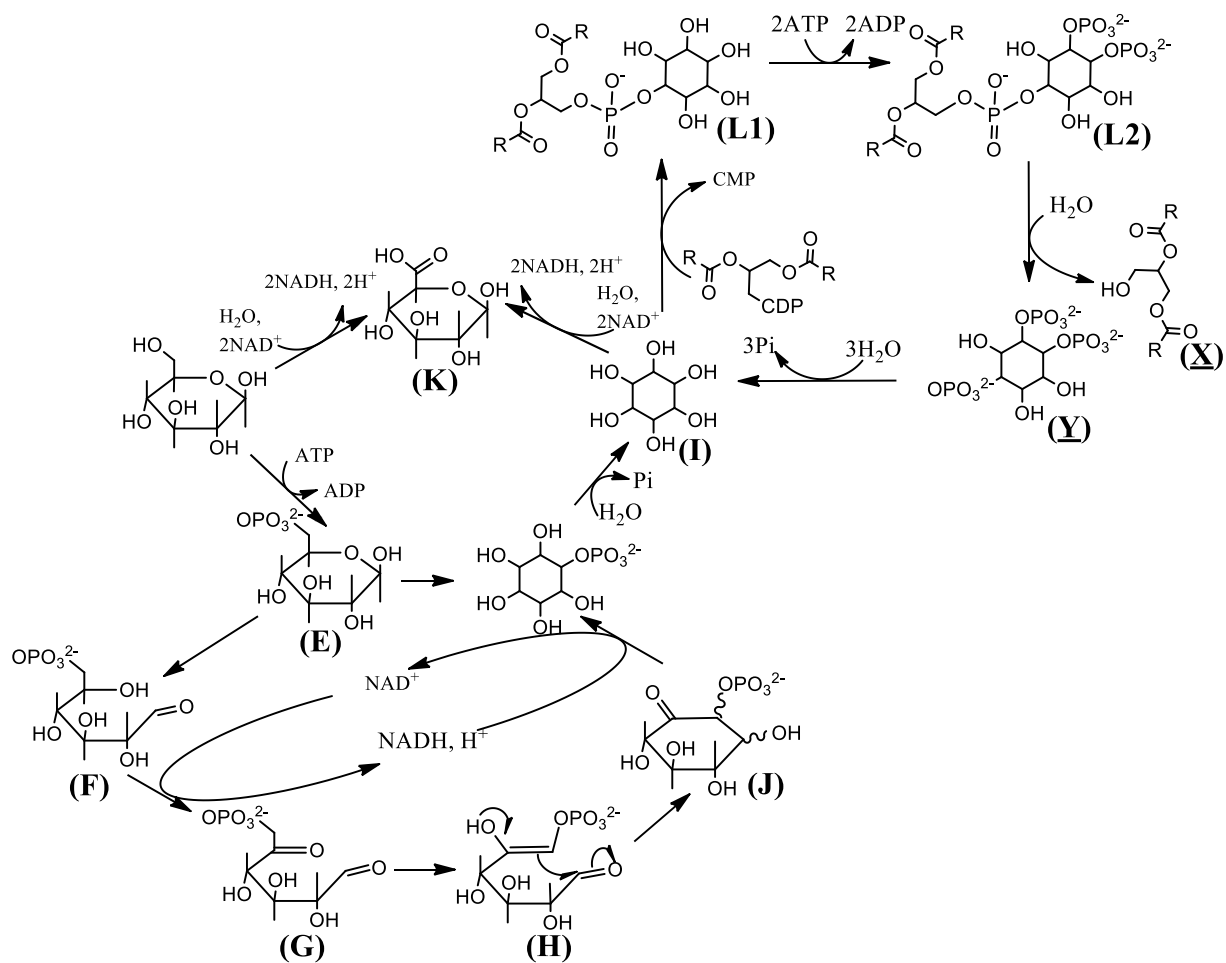
3. Синтез инозитола из глюкозы протекает в несколько стадий. Первая – хорошо известная реакция фосфорилирования глюкозы гексокиназой до глюкозо-6-фосфата (**E**) – положение фосфорилирования можно определить из указания на наибольшую стерическую доступность гидроксильной группы. Во второй реакции глюкозо-6-фосфат изомеризуется в инозитол-фосфат. Механизм изомеризации не так прост – он включает в себя окислительно-восстановительные преобразования субстрата в активном центре фермента. Сначала глюкозо-6-фосфат изомеризуется в свою линейную (ациклическую) форму (**F**), в которой далее происходит окисление одной из гидроксильных групп (структура конечного продукта не дает оснований предполагать окисление альдегидной группы с образованием глюконата). Исходя из указания на то, что **H** является производным 5,6-ендиола, получаем единственно возможный вариант: **G** – 5-кетоглюкозо-6-фосфат, **H** – 5,6-дегидроглюкозо-6-фосфат. Далее замыкается циклогексановое кольцо (**J**) и восстанавливается кето-группа. С другой стороны, структуру **J** можно предположить ретроспективно.

Образование инозитола (**I**) из инозитол-фосфата - тривиальная реакция

гидролиза остатка фосфорной кислоты. Путь катаболизма инозитола достаточно сложен, поэтому вещество **K** можно было определить только исходя из окисления глюкозы двумя эквивалентами NAD^+ до глюкуроновой кислоты. Формирование фосфатидинозитола **L2** происходит в три стадии – на первой инозитол присоединяется к диацилглицерин-CDP (**X**-CDP) и образует фосфатидинозитол **L1** (связь диацилглицерина и инозитола через остаток фосфорной кислоты можно установить при подсчете фосфатов – в **X**-CDP их было 2, в побочном продукте CMP только 1). Далее установим структуру вторичного мессенджера **L3**. Из условия известно, что в **L3** инозитол связан с фосфатами в 1,3,4,5 положениях. Это позволяет установить структуру **L3** – фосфатидинозитол-3,4,5-трисфосфат. Поскольку **L3** получается при фосфорилировании **L2**, то для определения **L2** необходимо убрать один из фосфатов **L3**. Фосфат в 1 положении связан с глицерином – его убрать невозможно. Удаление фосфата в 4 положении приведет к образованию молекулы с симметричным расположением фосфатов, что противоречит условию. Остается единственный вариант - фосфатидинозитол-4,5-бисфосфат **L2**.

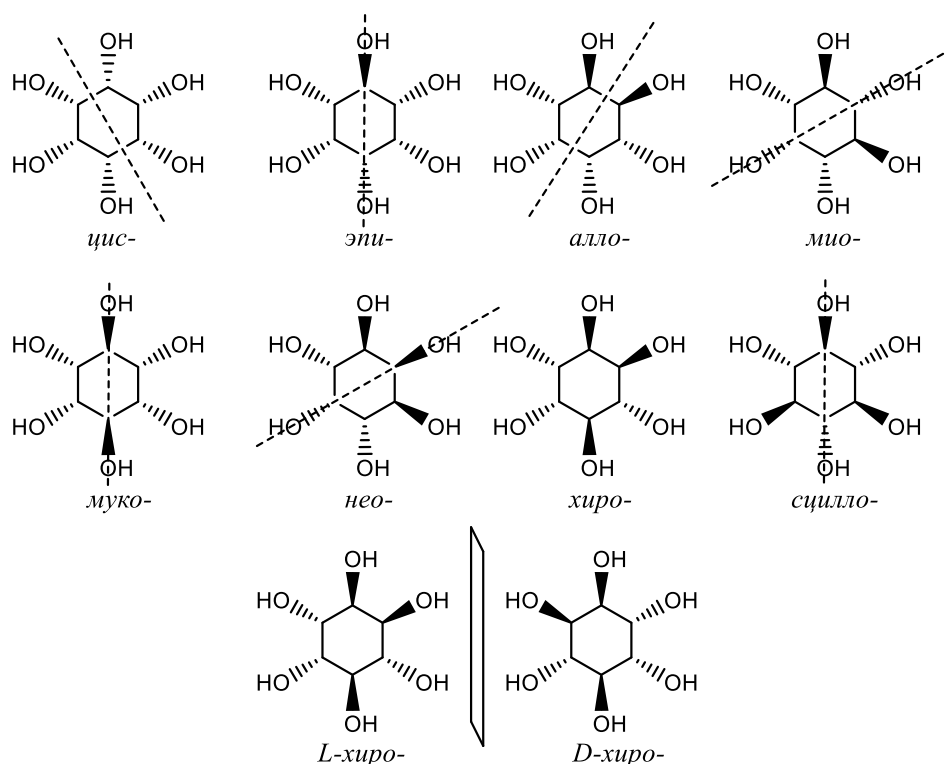


При расщеплении фосфатидинозитол-4,5-бисфосфата фосфолипазой C образуются уже известный диацилглицерин X и 1,4,5-инозитолтрисфосфат Y. Для регуляции сигнальной передачи для вторичных мессенджеров обязательно должна существовать система синтеза и распада. За распад **Y** отвечает система фосфатаз, полностью гидролизующих остатки фосфорной кислоты.



(!) Система вторичных мессенджеров (X+Y) и L3 работают в ответ на разные гормональные сигналы

4. Инозитолы – группа молекул, различающихся ориентацией гидроксильных групп относительно плоскости циклогексанового кольца. Диастереомеров может быть 8 штук. Для определения оптически активных изомеров необходимо найти такие инозитолы, в которых нет ни одной плоскости симметрии (обратите внимание, что наличие осей симметрии не исключает возможность молекулы быть оптически активной). Из 8 изомеров положения лишь один не имеет плоскостей симметрии, а значит он единственный обладает оптической активностью и имеет зеркальный энантиомер. Итого может существовать 9 изомеров инозитола.



5. Из условия понятно, что \underline{Z} является заряженной частицей, так как способен формировать электрический потенциал. Рассчитаем заряд \underline{Z} , исходя из равновесного потенциала:

$$V_m = -\frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) \Rightarrow -0,092 = -\frac{8,314 \cdot 307}{z \cdot 96485} \cdot \ln(10^{-3})$$

$$z = +2$$

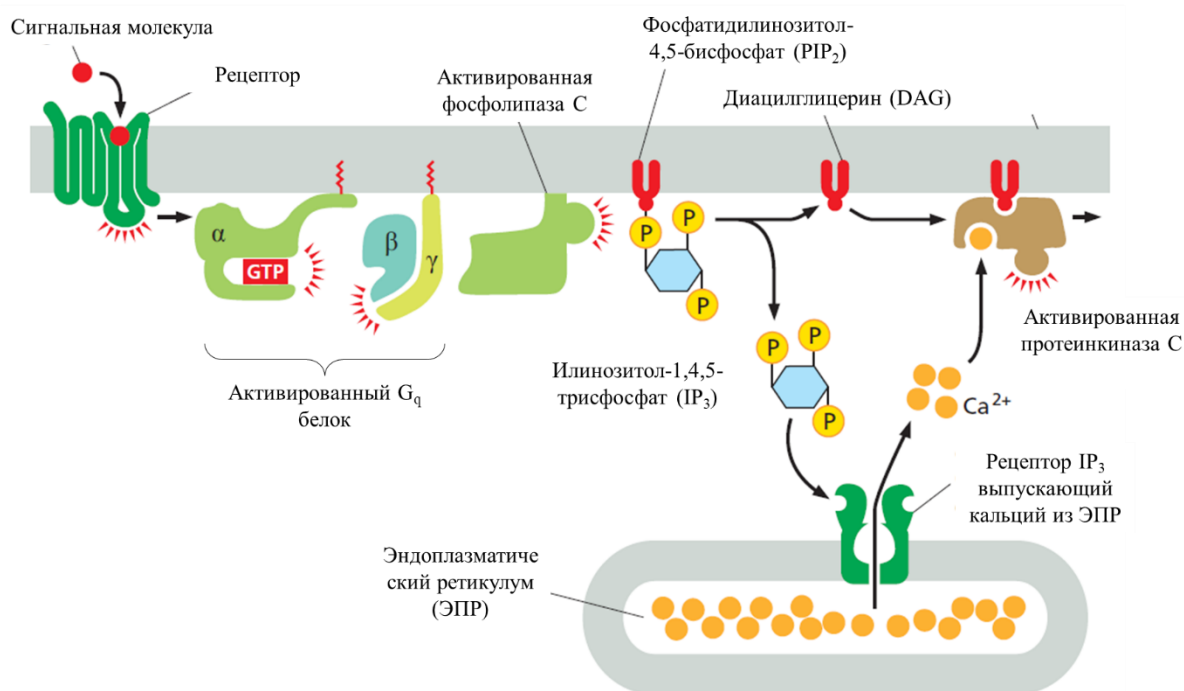
Из всех неорганических катионов наиболее подходящими вариантами являются Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} . Из указания на фосфатную форму депонирования и на участие в процессах минерализации костей предполагаем, что \underline{Z} - Ca^{2+} . Для расчета \mathbf{P} проверим обычный фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Такой вариант не подходит, поэтому вычислим молярную массу на 1 ион Ca^{2+} и определим целое количество фосфатов.

Количество ионов Ca^{2+}	1	2	3	4	5
Мол. масса аниона	60,4	120,8	181,2	241,6	302
Количество фосфатов	-	1	1	2	3
Остаток	60,4	25,8	86,2	51,6	17

Наиболее логичным будет остановиться на $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, что соответствует формуле гидроксиапатита $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 - \mathbf{P}$.

Для суммирования информации про сигнальные каскады ниже приведена таблица рассмотренных вторичных мессенджеров и схема фосфоинозитидного сигналинга.

Вторичный мессенджер	Система синтеза	Система распада	Мишень	Гормон/рецептор
Диацилглицерол DAG	Фосфолипаза C (PLC)	DAG липаза DAG киназа DAG ацилтрансфераза	Протеинкиназа C (PKC)	- Окситоцин - M ₁ и M ₃ холинорецепторы - α ₁ -адренорецепторы и многие другие
Инозитол-1,4,5-трисфосфат IP ₃		Инозитол-фосфатазы	IP ₃ R рецепторы на мембране ЭПР	
Ca ²⁺		IP ₃ R рецепторы на мембране ЭПР	Ca ²⁺ -АТФазы класса SERCA на мембране ЭПР	
Фосфатидилинозитол-3,4,5-трисфосфат PIP ₃	Фосфоинозитид-3-киназа (PI3K)	Фосфатаза PTEN	Протеинкиназа B (Akt)	- Инсулин и его рецептор
Вторичный мессенджер	Система синтеза	Система распада	Мишень	Гормон/рецептор
Диацилглицерол DAG	Фосфолипаза C (PLC)	DAG липаза DAG киназа DAG ацилтрансфераза	Протеинкиназа C (PKC)	- Окситоцин - M ₁ и M ₃ холинорецепторы - α ₁ -адренорецепторы и многие другие
Инозитол-1,4,5-трисфосфат IP ₃		Инозитол-фосфатазы	IP ₃ R рецепторы на мембране ЭПР	
Ca ²⁺		IP ₃ R рецепторы на мембране ЭПР	Ca ²⁺ -АТФазы класса SERCA на мембране ЭПР	
Фосфатидилинозитол-3,4,5-трисфосфат PIP ₃	Фосфоинозитид-3-киназа (PI3K)	Фосфатаза PTEN	Протеинкиназа B (Akt)	- Инсулин и его рецептор



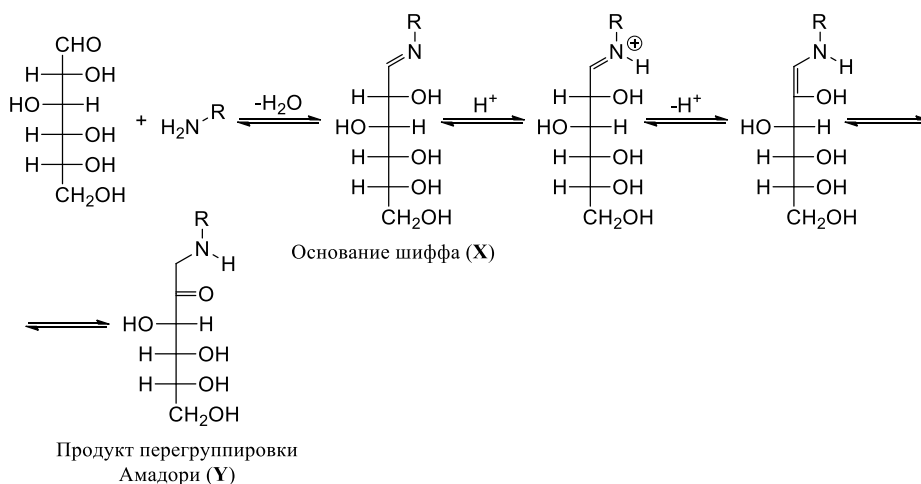
Фосфоинозитидный сигнальный каскад - Alberts 2014 с дополнениями

Система оценивания:

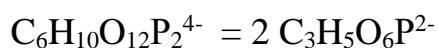
1	Структурные формулы A-D – по 1 баллу Структурная формула X – 2 балла	6 баллов
2	Структурная формула DAG-CDP – 1 балл	1 балл
3	Структурные формулы E-K, L1, L2 – по 1 баллу Структурные формулы L3, Y – по 1,5 балла	12 баллов
4	Определение количества изомеров: - положения гидроксильных групп (8 штук) – 1 балл - с учетом оптических (9 штук) – 1 балл Определение оптически активного изомера – 1 балл	3 балла
5	Определение Z - 1 балл Определение P - 2 балла	3 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Денисов В.С., Ожимальов И.Д.)

1. В общем виде гликирование включает в себя конденсацию карбонильной группы глюкозы (или любой другой альдозы) с аминогруппами боковых заместителей белка - неферментативное образование основания Шиффа (X). В последующем оно претерпевает перегруппировку Амадори через промежуточные катион иминия и енол с образованием конечного продукта гликирования (Y).



2. На первой стадии гликолиза происходит реакция фосфорилирования по гидроксильной группе при шестом атоме углерода, в результате чего образуется продукт А – глюкозо-6-фосфат. Определить положение присоединения остатка фосфорной кислоты можно, исходя из промежуточного продукта фруктозо-1,6-бисфосфата. Из условия известно, что изомеризация глюкозы в фруктозу (альдозы в кетозу) протекает через промежуточный продукт ендиольной природы, а значит в этом интермедиате 1 и 2 атомы углерода содержат свободные гидроксильные группы. Отсюда становится очевидно, что фосфат в 1 положении у фруктозо-1,6-бисфосфата появляется после изомеризации (иначе она была бы невозможна), следовательно первое фосфорилирование затрагивает С6 гидроксильную группу. Далее глюкозо-6-фосфат изомеризуется в фруктозо-6-фосфат (В). Фруктозо-6-фосфат вновь фосфорилируется по С1 гидроксильной группе, образуя фруктозо-1,6-бисфосфат. Далее происходит расщепление на 2 изомерные триозы, что означает, что С и D содержат по 3 атома углерода. Также можно вычислить их брутто-формулу:

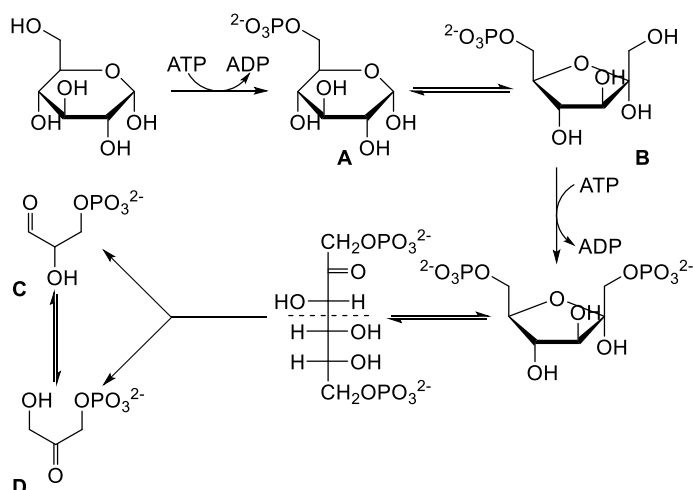


Брутто-формула триоз в основе **C** и **D** вычисляется либо как $(\text{CH}_2\text{O})_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, либо как $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{P}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{HPO}_4^{2-}$. Существует только две структурно изомерные триозы, удовлетворяющие этой брутто-формуле – глицеральдегид, и дигидроксиацетон.



Исходя из того, что **D** не реагирует с реактивом Толленса, можно однозначно определить **D** – дигидроксиацетон-фосфат. Следовательно, **C** – производное глицеральдегида, однако для него возможно два фосфата – глицеральдегид-2-фосфат и глицеральдегид-3-фосфат. Первый вариант можно отбросить, поскольку изомеризация **C** в **D** происходит аналогично реакции **A**→**B** через эндиол.

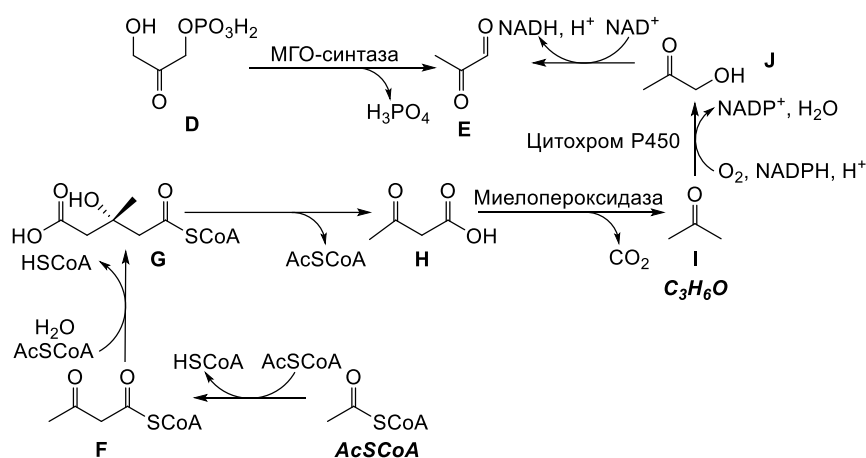
Другой способ определить **C** – изобразить фруктозо-1,6-бисфосфат в проекции Фишера и расщепить ее на два трехуглеродных фрагмента — глицеральдегид-3-фосфат (**C**) (альдегиды реагируют с реактивом Толленса в отличие от кетонов) и дигидроксиацетонфосфат (**D**), являющиеся изомерами.



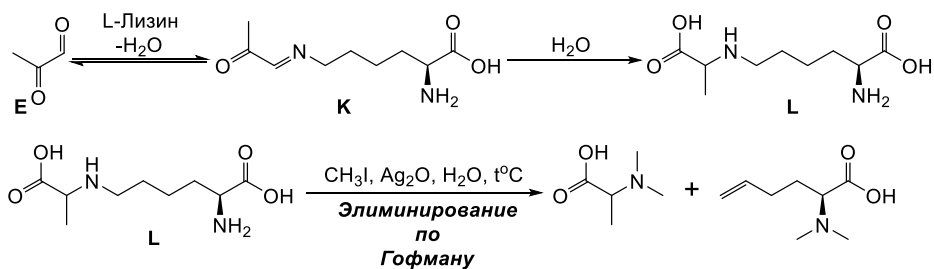
3. Дигидроксиацетонфосфат (**D**) может превращаться в метилглиоксаль (**E**) за счет отщепления фосфатной группы.

Другой метаболический путь образования метилглиоксаля – через кетоновые тела. Синтез кетоновых тел начинается с конденсации двух эквивалентов

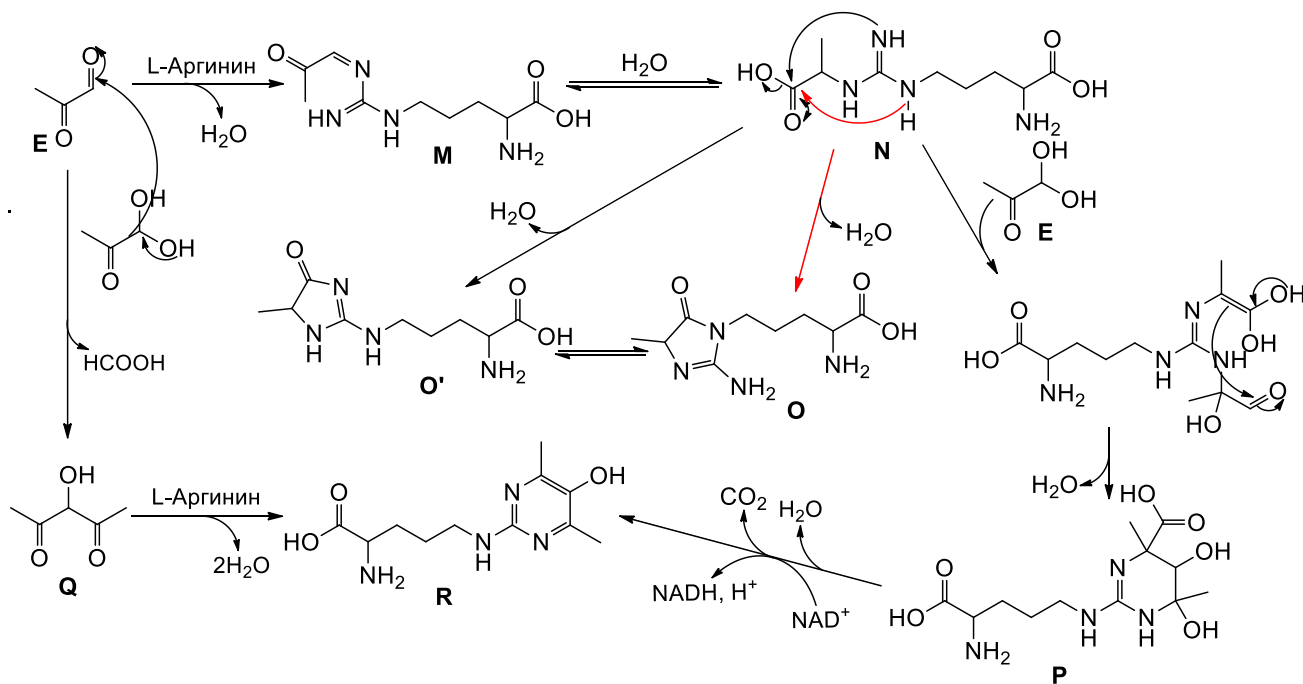
ацетилкофермента **A** с образованием ацетоацетилкофермента (**F**). В последующем он превращается в гидроксиметилглутарил-кофермент **A** (**G**) по реакции альдольной конденсации. При отщеплении от **G** ацетилкофермента **A** образуется первое кетоновое тело ацетоацетат (**H**). При его декарбоксилировании под действием фермента миелопероксидазы (или неферментативно) получается второе кетоновое тело с брутто-формулой C_3H_6O – ацетон (**I**), который может быть гидроксильирован цитохром P450 комплексом с образованием ацетола (**J**). Дальнейшее окисление ацетола приводит к метилглиоксалу (**E**).



4. Гликирование L-лизина метилглиоксалем (**E**) происходит по его наиболее доступному нуклеофильному центру - ε-аминогруппе. Со стороны метилглиоксала в реакцию вступает альдегидная группа вследствие большей реакционной способности относительно кетона. При этом образуется основание Шиффа **K** согласно механизму из пункта 1, которое затем преобразуется в конечный продукт N(6)-карбоксиэтиллизин (**L**) путём присоединения молекулы воды. Однозначно установить структуру **L**, а именно наличие метильной группы на альфа атоме углерода, позволяет информация, что при элиминировании по Гофману образуется производная аланина.



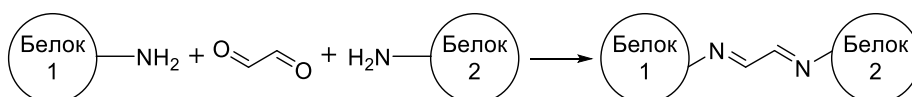
5. Гликирование L-аргинина метилглиоксалем (**E**) по аналогии с лизином сначала приводит к образованию альдимины **M**, который затем превращается в дикарбоновую кислоту **N** аналогичную по строению **L**. Далее продукт **N** может циклизоваться при дегидратации и формировать два циклических изомера **O** и **O'**, причем **O**, согласно условию, содержит третичную аминогруппу.



6. Однако, возможен и другой путь протекания реакции, если метилглиоксаль **E** находится в избытке. Тогда **N** в енольной форме способен взаимодействовать с гидратированной формой метилглиоксаля. Промежуточный продукт может преобразовываться в **P** согласно механизму, показанному стрелками на схеме, причем в основе **P** лежит тетрагидропиримидиновое кольцо. При этом сам метилглиоксаль сначала может вступить в реакцию со своей гидратированной формой с образованием соединения **Q**, которое при взаимодействии с аминокислотой даёт продукт конденсации **R**, который содержит в своем составе пиримидиновое кольцо. Тетрагидропиримидин **P** может преобразовываться в пиримидин **R** в результате окислительного декарбоксилирования, сопряженного с дегидратацией.

7. Боковые заместители L-аргинина и L-лизина обладают нуклеофильными свойствами и легко атакуют карбонильную группу углевода.

8. Реакции дикарбонильных соединений с пептидами могут приводить не только к модификации боковых остатков отдельных аминокислот, когда обе карбонильные группы взаимодействуют с одной молекулой белка, но и, что имеет наибольшее значение, образовывать межмолекулярные ковалентные сшивки. При сшивании белков межклеточного матрикса между собой происходит уменьшение эластических свойств сосудистой стенки, поскольку такие сшивки увеличивают жесткость белкового каркаса.



Литература:

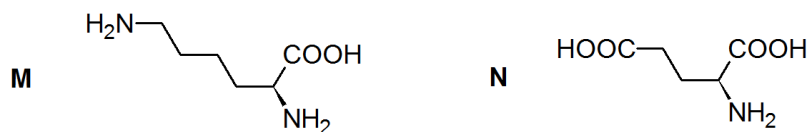
- 1) Vistoli, G.; De Maddis, D.; Cipak, A.; Zarkovic, N.; Carini, M.; Aldini, G. (2013). Advanced glycoxidation and lipoxidation end products (AGEs and ALEs): an overview of their mechanisms of formation. Free Radical Research, 47(S1), 3–27.
- 2) Oya T , Hattori N , Mizuno Y , Miyata S , Maeda S , Osawa T , Uchida K . Methylglyoxal modification of protein – Chemical and immunochemical characterization of methylglyoxalarginine adducts . J Biol Chem **1999** ; 274 : 18492 – 18502 .

Система оценивания:

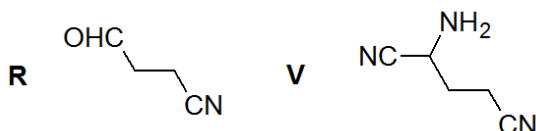
1.	Структурные формулы веществ X, Y – по 1,5 балла	3 балла
2.	Структурные формулы веществ A–D – по 1 баллу	4 балла
3.	Структурные формулы веществ E–J – по 1 баллу	6 баллов
4.	Структурные формулы веществ K, L – по 1 баллу	2 балла
5.	Структурные формулы веществ M, N – по 1 баллу Структурные формулы веществ O, O' – по 1,5 балла	5 баллов
6.	Структурные формулы веществ P, Q, R – по 1 баллу	3 балла
7.	Правильный ответ на вопрос	1 балл
8.	Верное аргументированное объяснение	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Ведынский В.А.)

1) Все протеиногенные аминокислоты являются α -аминокислотами, это значит, что по структуре открытых соединений можно четко идентифицировать глутаминовую кислоту **N** (верхняя часть синтеза) и лизин **M** (нижняя часть синтеза). Кроме того, из схемы образования соединений **X** и **X'** можно однозначно увидеть, что амин **W** представляет собой защищенное производное лизина, а единственной аминокислотой, отличающейся от лизина по массе на 1 Да, является глутаминовая кислота.

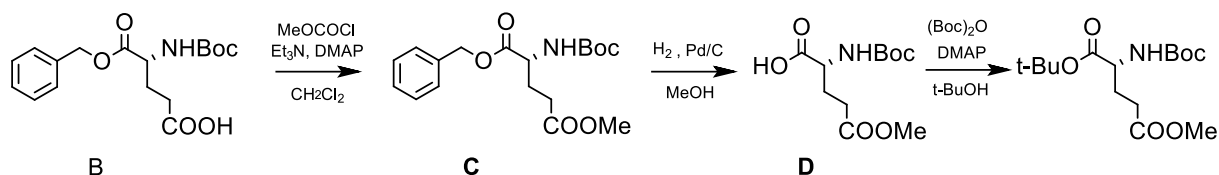


2) Зная структуру **N**, можно расшифровать эту несложную цепочку. Реакция с цианидом аммония, скорее всего, является реакцией присоединения цианидов к карбонильным соединениям, а CO и H_2 – типичная смесь для проведения реакции гидроформилирования, т.е. присоединения к алкену атома водорода и формильной группы. Нужно отметить, что на первой стадии получается около 10% изомерного продукта гидроформилирования. Таким образом, имеем следующие формулы **R** и **V**:

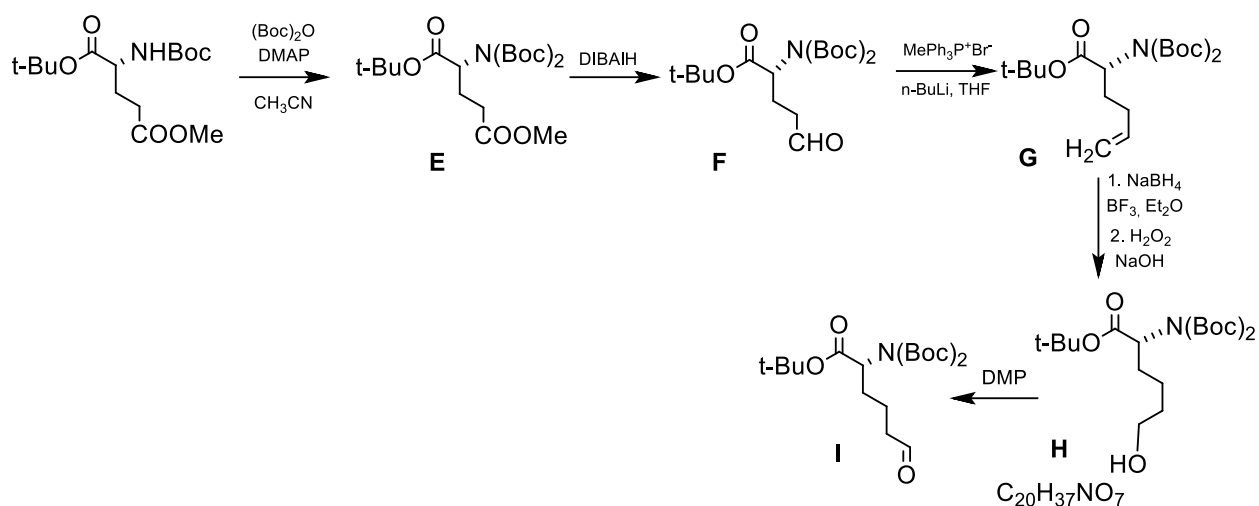


3) Итак, для синтеза **X** и **X'** было использовано производное лизина. Значит, соединение **B** – производное глутаминовой кислоты. На первой стадии этого процесса происходит образование метилового сложного эфира, это видно по открытой структуре. На самом деле процесс протекает в две стадии: сначала при взаимодействии карбоксильной группы с метилхлорформиатом в присутствии триэтиламина образуется метиловый эфир смешанного ангидрида вида R-C(O)OC(O)Me , а добавление каталитических количеств DMAP приводит к образованию сложного эфира **C** с высоким выходом. Далее происходит снятие

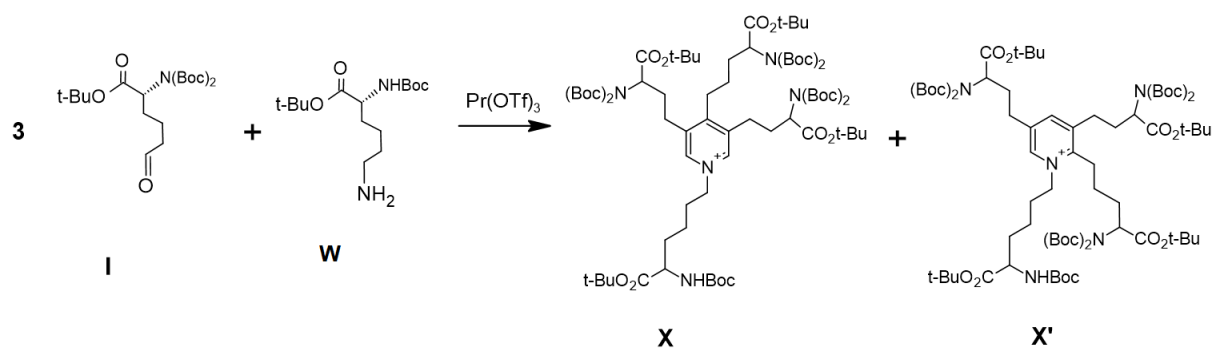
бензильной защиты водородом на палладии (образование соединения **D**) и образование устойчивого к действию щелочей трет-бутилового эфира.



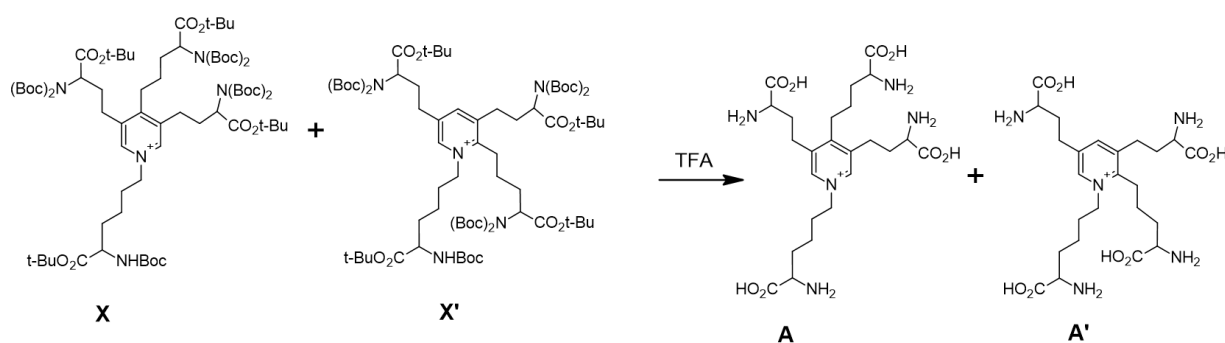
На следующей стадии происходит присоединение *tert*-бутоксикарбонильной группы (Boc-защита) к атому азота с образованием полностью защищенного амина $-N(\text{Boc})_2$. DIBALH – мягкий восстановитель, способный восстанавливать метиловый сложный эфир до альдегида ($-\text{COOtBu}$ из-за стерических затруднений в таких условиях не восстановится), который впоследствии в этом синтезе вступает в реакцию Виттига с образованием соединения **G**. Соединение **G** далее обрабатывается смесью боргидрида натрия и фторидом бора, которые *in situ* превращаются в диборан B_2H_6 и присоединяются против правила Марковникова к терминальному алкену, который затем гидроксигируется до спирта. Последней стадией синтеза является селективное окисление спиртовой группы до альдегидной с помощью периодинана Десс-Мартина.



Далее при взаимодействии трех молекул защищенного альлизина (**I**) и одной молекулы защищенного лизина **W** в присутствии солей лантанидов в качестве кислот Льюиса протекает реакция циклообразования, в которой получается пиридиновое кольцо. Данная реакция носит имя её открывателя – Чичибабина.



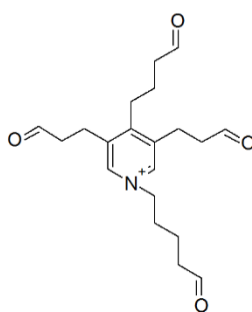
Финальная обработка соединений **X** и **X'** приводит к снятию трет-бутоксикарбонильной защиты с атома азота и гидролиз трет-бутилового эфира с образованием конечных соединений **A** и **A'**. Эти аминокислоты называются десмозин (**A**) и изодесмозин (**A'**), соответственно.



4) Аминокислоты **A** и **A'** входят в состав эластина благодаря своему свойству входить в состав сразу четырех полипептидных цепей (четыре свободных α -аминогруппы и α -карбоксильных группы). Таким образом, своей подвижной структурой ветвей он придает эластину его эластические свойства.

5) Для начала следует идентифицировать молекулярную массу итоговой частицы, чтобы выяснить, какая суммарная молекулярная масса у отщепляющихся фрагментов. Увеличение массовой доли углерода составляет 14,611%. В десмозине и изодесмозине массовая доля углерода составляет 54,753%, значит в **O** она равна 69,364%. Массовая доля азота, соответственно, равна 4,046%. Так как в результате электронного удара происходит четырехкратное отщепление одинаковых фрагментов **Y** и **Z**, то можно предположить, что происходит потеря количества атомов углерода, кратное четырем. Путем расчета брутто-формулы можно прийти к выводу, что и атомов углерода, и атомов азота отщепилось четыре, а формула соединения **O** -

$C_{20}H_{28}NO_4$. Углерод может отщепляться в виде CO или CO_2 (при масс-спектрометрии происходит отщепление сначала малых молекул), однако все говорит в пользу CO, так как углекислый газ не подходит по количеству потерянных атомов кислорода. Тогда, если допустить, что в процессе отщепилось четыре молекулы CO, а суммарно на каждом этапе произошла потеря массы 180 г/моль ($526 - 346$ г/моль), то масса второй молекулы составляет $(180/4-28)$ г/моль = 17 г/моль, что соответствует молекуле NH_3 . Значит, на каждом этапе произошло отщепление CO и NH_3 и итоговый продукт имеет следующую формулу:



Использованная литература:

- 1) Tetrahedron Letters, 1983, Vol.24, No.32, 3365-3368
- 2) Org. Lett. 2014, 16, 1672-1675

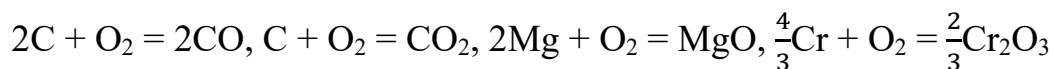
Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ M, N – по 1,5 балла	3 балла
2.	Структурные формулы веществ R, V – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы веществ B, C, D, E, F, G, H, I, X, X' – по 1 баллу (10 баллов) Структурные формулы веществ A, A' – по 1,5 балла <i>(за неверное количество атомов углерода в заместителях или любое другое несоответствие брутто-формуле, но с верной логикой образования гетероцикла – минус 0,5 балла за каждое соединение)</i>	13 баллов
4.	Верный ответ на вопрос с указанием на четыре полипептидные цепи	2 балла
5.	Формулы Y и Z – по 1,5 балла, Структурная формула O – 2 балла	5 баллов
ИТОГО:		25 баллов

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Жомин Г.М.):

1. Учитывая то, что энергии Гиббса приводятся на 1 моль O_2 :



2. Для начала выясним связь между характером зависимости и параметрами реакции. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, значит, коэффициент наклона прямой равен $-\Delta S^\circ$, пересечение с осью ординат ΔH° .

Для реакции образования CO $\Delta S^\circ > 0$, так как из 1 моль газа образуется 2 моль. Для реакции образования CO_2 ΔS° должно быть близко к нулю, так как из 1 моль газа образуется 1 моль. Для реакций образования MgO и Cr_2O_3 $\Delta S^\circ < 0$, так как в реакции расходуется 1 моль газа.

Таким образом, прямой 1 с отрицательным коэффициентом наклона соответствует реакция образования CO , прямой 2 с практически нулевым коэффициентом наклона соответствует реакция образования CO_2 .

Осталось соотнести реакции образования MgO и Cr_2O_3 с прямой 3 и кривой 4. Можно заметить, что кривую 4 отличает от остальных наличие точки излома около 1400 К, при этом коэффициент наклона линейного участка до 1400 К значительно меньше, чем линейного после 1400 К. Это говорит о том, что при данной температуре происходит кипение металла, что увеличивает количество газов в левой части уравнения, уменьшая энтропию реакции, а значит и коэффициент наклона. Известно, что температура кипения хрома лежит значительно выше температуры кипения магния, из чего можно сделать вывод, что прямая 3 соответствует образованию Cr_2O_3 , а кривая 4 – MgO .

3. Рассмотрим элементы X и Y , образующие оксиды X_aO_b и Y_cO_d . Тогда уравнения реакций, соответствующие кривым на диаграмме Эллингема, записываются следующим образом: $\frac{2a}{b}X + O_2 = \frac{2}{b}X_aO_b$, $\frac{2c}{d}Y + O_2 = \frac{2}{d}Y_cO_d$.

Будем считать стандартные энергии Гиббса этих реакций равными ΔG_X° и ΔG_Y° . В таком случае стандартная энергия Гиббса реакции восстановления $\frac{2}{d}Y_cO_d + \frac{2a}{b}X = \frac{2c}{d}Y + \frac{2}{b}X_aO_b$ равна $\Delta G_X^\circ - \Delta G_Y^\circ$. Процесс будет идти в прямую сторону при

условии $\Delta G_X^\circ - \Delta G_Y^\circ < 0$, что равносильно $\Delta G_X^\circ < \Delta G_Y^\circ$. То есть восстановление оксида Y простым веществом X возможно, если кривая, соответствующая Y, лежит выше аналогичной для X. Заметим, что если бы коэффициенты в уравнениях реакции перед кислородом не были бы равны 1, то энергия Гиббса желаемого процесса восстановления получалась бы вычитанием одной энергии Гиббса из другой с некоторыми неединичными коэффициентами, что сделало бы невозможным графическое определение возможности протекания процесса.

Реакциям окисления углерода на диаграмме соответствуют две прямых – 1 и 2. Для восстановления оксида хрома достаточно, чтобы прямая 3 оказалась выше любой из них. Это происходит правее точки пересечения прямых 1 и 3, то есть при $T > 1500$ К. Это и есть искомый температурный диапазон.

4. В уравнении прямой $y = kx + b$ коэффициент b равен ординате пересечения прямой с осью OY, k – коэффициент наклона прямой. Зная абсциссу точки пересечения прямых 1 и 2, а также уравнение прямой 2, можно найти ординату точки пересечения.

$$y_{12} = k_2 x_{12} + b_2 = -396.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Теперь остаётся выразить b_1 , исходя из k_1 и координат точки пересечения: $b_1 = y_{12} - k_1 x_{12} = -221.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Далее найдём ординату точки пересечения прямых 1 и 3, исходя из уравнения прямой 1: $y_{31} = k_1 x_{31} + b_1 = -487.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Затем выразим коэффициент наклона прямой 3, исходя из b_3 и координат точки пересечения: $k_3 = \frac{y_{31} - b_3}{x_{31}} = 182.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Остаётся рассчитать абсциссу точки пересечения прямых 2 и 3, исходя из системы уравнений:

$$\begin{cases} y_{23} = k_2 x_{23} + b_2 \\ y_{23} = k_3 x_{23} + b_3 \end{cases}$$

Решением системы будет точка $\left(1979.4 \text{ К}, -399.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right)$.

5. Используя данные из заполненной таблицы, можно получить значения энтальпий и энтропий реакций $2C + O_2 = 2CO$ и $C + O_2 = CO_2$:

$$\Delta H_{CO}^{\circ} = -221.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{CO}^{\circ} = 178.6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$\Delta H_{CO_2}^{\circ} = -393.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{CO_2}^{\circ} = 2.9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

В таком случае энтальпию и энтропию реакции $2CO = C + CO_2$ можно вычислить следующим образом:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{CO_2}^{\circ} - \Delta H_{CO}^{\circ} = -172.4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_{CO_2}^{\circ} - \Delta S_{CO}^{\circ} = -175.7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Константу равновесия можно рассчитать следующим образом:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}} = 6.96 \cdot 10^{-2}$$

Заметим, что знак десятичного логарифма совпадает со знаком натурального, а знак натурального логарифма противоположен знаку стандартной энергии Гиббса реакции в силу равенства $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$, при этом $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{CO_2}^{\circ} - \Delta G_{CO}^{\circ}$. Поскольку при 850°C прямая 2 лежит выше прямой 1, $\Delta G^{\circ} > 0$ и $\lg K < 0$.

6. Как обсуждалось при решении пункта 2, точки излома на кривой соответствуют фазовым переходам участников реакции, в данном случае плавлению и кипению магния соответственно. Фазовые переходы участников других реакций в рассматриваемом температурном диапазоне не наблюдаются, поэтому точки излома на других кривых отсутствуют. При этом первая точка излома на кривой 4 незаметна, так как энтропия плавления магния мала, а значит коэффициент наклона прямой при переходе через температуру плавления практически не меняется.

Система оценивания:

1	4 реакции – по 1 баллу Если не на 1 моль O ₂ – по 0.5 балла	4 балла
2	Каждое верное соотношение – по 1 баллу	4 балла
3	Формулировка критерия – 1.5 балла Температурный диапазон – 1 балл Ответ на вопрос об 1 моль O ₂ – 1 балл	3.5 балла
4	Заполнение каждого пропуска – 1.5 балла	4.5 балла
5	Энтальпия, энтропия – по 1.5 балла Константа равновесия – 2 балла Знак логарифма – 1 балл	6 баллов
6	Обоснование наличия точек излома – 2 балла Обоснование незаметности первого излома – 1 балл	3 балла
		Итого: 25 баллов

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

1. Для реакции $I_{2(тв)} = I_{2(газ)}$ константа равновесия $K = P(I_{2(г)})$ численно совпадает с парциальным давлением молекулярного иода в газовой фазе, выраженным в барах. Записав систему уравнений

$$\Delta_r G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1 = \Delta_r H^\circ - T_1 \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -RT_2 \ln K_2 = \Delta_r H^\circ - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ,$$

получим для энтальпии фазового перехода выражение:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

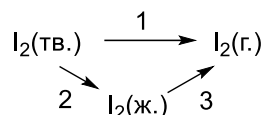
Первые два значения в таблице соответствуют сублимации, оставшиеся два – испарению. Тогда:

$$\Delta_{субл.} H^\circ = \frac{8.314 \cdot 306 \cdot 340}{306 - 340} \cdot \ln \left(\frac{10^{-3}}{10^{-2}} \right) = 58600 \text{ Дж/моль} = 58.6 \text{ кДж/моль}$$

Аналогично вычислим энтальпию испарения:

$$\Delta_{исп.} H^\circ = \frac{8.314 \cdot 401 \cdot 455}{401 - 455} \cdot \ln \left(\frac{0.2}{1} \right) = 45200 \text{ Дж/моль} = 45.2 \text{ кДж/моль}$$

2. Применим закон Гесса к фазовым переходам иода:



Видно, что переход (1) – сублимация – эквивалентен сумме переходов (2) и (3). Отсюда получаем, что энтальпия плавления равна разности энтальпий сублимации и испарения:

$$\Delta_{\text{плав.}} H^\circ = \Delta_{\text{субл.}} H^\circ - \Delta_{\text{исп.}} H^\circ = 58.6 - 45.2 = 13.4 \text{ кДж/моль}$$

Для определения температуры плавления иода воспользуемся равенством

$$\Delta_{\text{плав.}} H^\circ = \Delta_{\text{плав.}} S^\circ \cdot T_{\text{плав.}},$$

которое вытекает из условия равновесия жидкой и твёрдой фаз при температуре плавления.

Для определения энтропии плавления вычислим энтропии испарения и сублимации, используя приведённые в условии формулы и известные величины энтальпий испарения и сублимации:

$$\Delta_{\text{субл.}} G^\circ = -RT \ln P = \Delta_{\text{субл.}} H^\circ - T \Delta_{\text{субл.}} S^\circ$$

Для температуры 33 °С, или 306 К:

$$\Delta_{\text{субл.}} G^\circ = -8.314 \cdot 306 \cdot \ln 10^{-3} = 17600 = 58600 - 306 \cdot \Delta_{\text{субл.}} S^\circ$$

Откуда $\Delta_{\text{субл.}} S^\circ = 134.0 \text{ Дж/моль/К}$.

Аналогично вычислим изменение энтропии при испарении. Здесь удобно воспользоваться температурой 455 К вследствие равенства нулю свободной энергии Гиббса испарения:

$$\Delta_{\text{исп.}} G^\circ = -8.314 \cdot 455 \cdot \ln 1 = 0 = 45200 - 455 \cdot \Delta_{\text{исп.}} S^\circ$$

Откуда $\Delta_{\text{исп.}} S^\circ = 99.3 \text{ Дж/моль/К}$

Тогда $\Delta_{\text{плав.}} S^\circ = \Delta_{\text{субл.}} S^\circ - \Delta_{\text{исп.}} S^\circ = 134.0 - 99.3 = 34.7 \text{ Дж/моль/К}$, а

$$T_{\text{плав.}} = \frac{\Delta_{\text{плав.}} H^\circ}{\Delta_{\text{плав.}} S^\circ} = \frac{13400}{34.7} = 386.2 \text{ К} = 113 \text{ °С}$$

3. Объединив записанные выше уравнения, получим, что давление пара (в барах) над жидким иодом в сосуде описывается уравнением:

$$\ln P = \frac{-\Delta_{\text{исн}}G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{исн}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}}S^\circ}{RT}$$

Причём параметры этого уравнения уже были вычислены ранее.

Это уравнение будет справедливо до тех пор, пока в сосуде будет оставаться жидкий иод. В момент, когда весь иод испарится, его давление может быть найдено с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

И давления, задаваемые двумя этими уравнениями, совпадут:

$$P = \exp\left[\frac{-\Delta_{\text{исн}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}}S^\circ}{RT}\right] = \frac{nRT}{V}$$

Данное уравнение не имеет аналитического решения, однако мы можем приближённо оценить величину T , соответствующую равенству. Воспользуемся тем фактом, что левая часть – экспонента – растёт с температурой значительно быстрее правой части, и рассчитаем значение правой части при температуре 200 °С, указанной в качестве стартовой точки (в барах). Количество вещества иода $2.54/254 = 0.01$ моль, объём сосуда 0.2 л:

$$P = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 473}{0.2} = 197 \text{ кПа} = 1.97 \text{ бар}$$

Подставим это давление в зависимость

$$\ln P = \frac{-\Delta_{\text{исн}}G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{исн}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}}S^\circ}{RT}$$

и найдём температуру:

$$T = \frac{\Delta_{\text{исн}}H^\circ}{\Delta_{\text{исн}}S^\circ - R \ln P} = \frac{45200}{99.3 - 8.314 \cdot \ln(1.97)} = 483 \text{ К} \approx 210 \text{ °С}$$

(точное решение даёт величину лишь незначительно выше).

4. Давление иода при температуре 850 °С в отсутствие диссоциации может быть найдено с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$P = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 1123}{0.2} = 467 \text{ кПа} = 4.67 \text{ бар}$$

5. В ходе протекания реакции $\text{I}_2 (\text{газ}) = 2\text{I} (\text{газ})$ давления молекулярного иода уменьшилось на величину x , что привело к образованию атомарного иода с

давлением $2x$. Общее давление составило $4.67 - x + 2x = 4.81$ бар, откуда $x = 0.14$ бар. Тогда константа равновесия при температуре 1123 К равна:

$$K(1123) = \frac{P_I^2}{P_{I_2}} = \frac{0.28^2}{4.67 - 0.14} = 0.0173$$

6. Энергия связи в молекуле иода – это энтальпия реакции диссоциации. Выше для взаимосвязи энтальпии с константами равновесия при двух разных температурах уже была получена формула:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

Вспользуемся ей, чтобы найти неизвестную температуру:

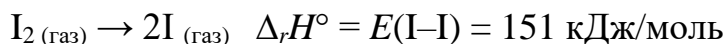
$$151000 = \frac{8.314 \cdot 1123 \cdot T}{1123 - T} \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \right)$$

Решением данного уравнения является $T = 1173$ К = 900 °С.

7. Необходимо установить энтальпию реакции



При этом известны энтальпии процессов:



Энтальпия искомого процесса будет суммой энтальпий всех приведённых реакций за вычетом энтальпии кристаллической решётки:

$$\Delta_r H^\circ (?) = 58.6 + 151 + 1008 - 295 - 837 = 85.6 \text{ кДж/моль.}$$

Экзотермическая величина энтальпии говорит, что превращение является термодинамически невыгодным (если принять, что энтропии в обоих состояниях близки).

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону были переведены из эВ в Дж/моль умножением на величину $1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж и число Авогадро $6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Система оценивания:

1	Расчёт энтальпий испарения и сублимации	По 2 балла
2	Расчёт энтальпии плавления	2 балла
	Расчёт температуры плавления	3 балла
3	Условие равенства давлений	2 балла
	Величина температуры	2 балла
4	Расчёт давления	2 балла
5	Расчёт константы равновесия	3 балла
6	Расчёт температуры	3 балла
7	Расчёт энтальпии процесса	3 балла
	Вывод о термодинамической возможности протекания процесса	1 балл
		Итого 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Жомин Г. М.):

1. Для реакции диспропорционирования $2\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}^{2+} + \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$
 $\Delta G^\circ = -F(E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ)$. Ti^{3+} устойчив к диспропорционированию, если $\Delta G^\circ > 0$, что равносильно условию $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ < E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ$. Значит, если на диаграмме Латимера правый потенциал меньше левого, то форма устойчива к диспропорционированию в стандартных условиях. Для Ti^{3+} данное условие выполнено.

2. Для начала рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta G^\circ = -F(E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ) = 45.35 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Рассчитаем константу равновесия реакции $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 1.136 \cdot 10^{-8}$. Предположим, что начальная концентрация ионов Ti^{3+} в растворе равна c_0 , степень диспропорционирования Ti^{3+} равна α . Тогда

$$K = \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{Ti}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]^2} = \frac{\left(\frac{\alpha c_0}{2}\right)^2}{((1-\alpha)c_0)^2} [\text{H}^+]^2 = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)} [\text{H}^+]\right)^2$$

$$[H^+] \alpha = 2(1 - \alpha) \sqrt{K} \Leftrightarrow \alpha = \frac{2\sqrt{K}}{[H^+] + 2\sqrt{K}} = 2.09\%$$

3. Выразим стандартный потенциал пары TiO^{2+}/Ti^{2+} :

$$E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ} = \frac{E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} + E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ}}{2}$$

Теперь запишем уравнения Нернста для пар TiO^{2+}/Ti^{2+} и Ti^{3+}/Ti^{2+} :

$$E = E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[TiO^{2+}]}{[Ti^{2+}]}, \quad E = E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}$$

$$[TiO^{2+}] = [Ti^{2+}] \cdot e^{\frac{2F}{RT}(E - E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ})}, \quad [Ti^{3+}] = [Ti^{2+}] \cdot e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{Ti^{2+}} = \frac{[Ti^{2+}]}{[Ti^{2+}] + [Ti^{3+}] + [TiO^{2+}]}$$

$$= \frac{[Ti^{2+}]}{[Ti^{2+}] + [Ti^{2+}] \cdot e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + [Ti^{2+}] \cdot e^{\frac{2F}{RT}(E - E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ})}}$$

$$\alpha_{Ti^{2+}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})}}$$

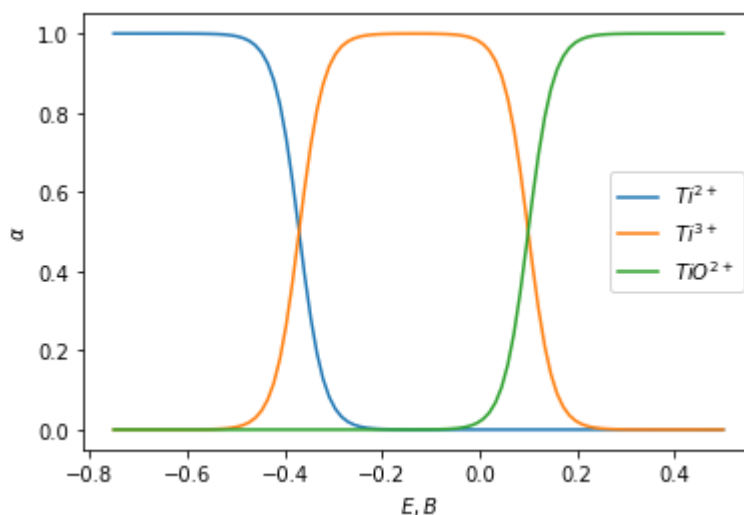
$$e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{Ti^{3+}} = \frac{e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})}}$$

$$e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{TiO^{2+}} = \frac{e^{\frac{2F}{RT}(E - E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ})}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})}}$$

Можно заметить, что мольная доля Ti^{2+} – убывающая функция от E , так как знаменатель возрастает при увеличении E . Если разделить числитель и знаменатель выражения для мольной доли TiO^{2+} на $e^{\frac{2FE}{RT}}$, то в числителе окажется постоянное значение, а в знаменателе – убывающая функция. То есть мольная доля TiO^{2+} возрастает с увеличением E . Таким образом можно схематично изобразить мольные доли Ti^{2+} и TiO^{2+} , а мольную долю Ti^{3+} дорисовать таким образом, чтобы в сумме все три кривые давали прямую $\alpha = 1$.



Координаты точек пересечения можно найти, попарно приравнявая выражения для мольных долей между собой. В таком случае приходим к абсциссам точек пересечения $E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} = -0.37$ В, $E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ} = -0.135$ В и $E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} = 0.10$ В для пар кривых Ti^{3+} и Ti^{2+} , TiO^{2+} и Ti^{2+} , TiO^{2+} и Ti^{3+} соответственно. Ординаты можно найти подстановкой полученных потенциалов в выражения для мольных долей. Они равны 50%, 0.011% и 50% соответственно. При $E = -0.15$ В мольные доли Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} равны соответственно 0.02%, 100%, 0.006%

4. Пусть концентрация $TiOSO_4$ равна c_0 , тогда концентрация $Ti_2(SO_4)_3$ также равна c_0 . При этом общая концентрация всех форм титана будет равна $3c_0$. Баланс запишется следующим образом:

$$4[TiO^{2+}] + 3[Ti^{3+}] + 2[Ti^{2+}] = 4[TiO^{2+}]_0 + 3[Ti^{3+}]_0 + 2[Ti^{2+}]_0$$

Вычитая из него два уравнения

$$[TiO^{2+}] + [Ti^{3+}] + [Ti^{2+}] = [TiO^{2+}]_0 + [Ti^{3+}]_0 + [Ti^{2+}]_0$$

и выражая концентрации через мольные доли, получим

$$2\alpha_{TiO^{2+}} \cdot 3c_0 + \alpha_{Ti^{3+}} \cdot 3c_0 = 4c_0$$

$$6e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} + 3e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})}$$

$$= 4 \left(1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} \right)$$

$$2e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} - e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} - 4 = 0$$

Сделаем замену $e^{\frac{FE}{RT}} = x$. Тогда уравнение примет вид

$$2x^2 e^{-\frac{F}{RT}(E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} + E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} - x e^{-\frac{FE_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ}}{RT}} - 4 = 0$$

Данное квадратное уравнение имеет единственный положительный корень $x = 24.51$, откуда $E = 0.082$ В.

Система оценивания:

1	Обоснованная формулировка правила и применение его к Ti^{3+} – 2 балла	2 балла
2	Константа диспропорционирования – 2 балла Степень диспропорционирования – 3 балла	5 баллов
3	Мольные доли – 4 балла График – 2 балла Точки пересечения – 3 балла Значения при -0.15 В – 2 балла	11 баллов
4	Баланс – 2 балла Концентрации через мольные доли – 2 балла Значение потенциала – 3 балла	7 баллов
Итого: 25 баллов		

Решение задачи 4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. По определению конверсия α_t – доля вещества, прореагировавшего к моменту времени t . Изменение концентрации реагента к моменту времени t равно $C_0 - C$, тогда конверсия равна

$$\alpha_t = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0}.$$

2. Для того, чтобы связать между собой два способа представления скорости реакции, необходимо продифференцировать полученное выше выражение по времени (C_0 – константа):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{d(C_0 - C)}{dt} = -\frac{dC}{C_0 dt}.$$

3. Из выражения, полученного в п. 1, выразим концентрацию через конверсию:

$$C = C_0 - \alpha C_0 = C_0 \cdot (1 - \alpha),$$

следовательно

$$C^2 = C_0^2 \cdot (1 - \alpha)^2.$$

Комбинируя два варианта закона действующих масс, можно получить тождество

$$k'(T) \cdot f(\alpha) = \frac{k(T) \cdot C^2}{C_0}$$

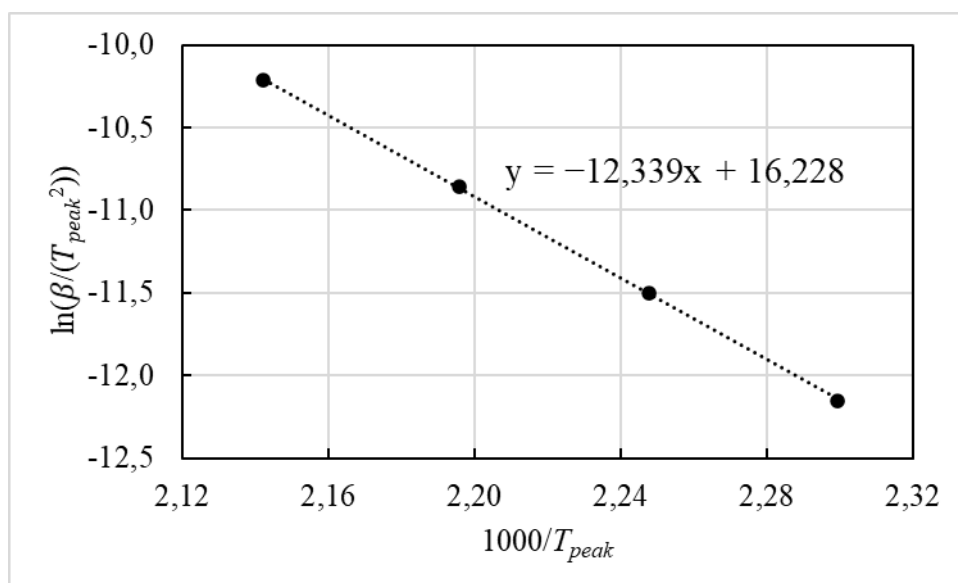
Следовательно,

$$k'(T) \cdot f(\alpha) = \frac{k(T) \cdot C_0^2 \cdot (1 - \alpha)^2}{C_0} = k(T) \cdot C_0 \cdot (1 - \alpha)^2,$$

откуда получаем, что

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2.$$

4. Строим график функции в координатах $\ln\left(\frac{\beta}{T_{peak}^2}\right) - \frac{1000}{T_{peak}}$:



Угловой коэффициент соответствует множителю $-\frac{E_{eff}}{1000R}$, свободный член

соответствует слагаемому $\ln\left(\frac{A_{eff}R}{E_{eff}}\right)$. Получаем, что

$$E_{eff} = 12339 \cdot R = 12339 \cdot 8.314 = 102586 \text{ Дж/моль} \approx 102.6 \text{ кДж/моль},$$

$$\begin{aligned} \ln(A_{eff}) &= 16.228 - \ln R + \ln(E_{eff}) = 16.228 \\ &\quad - \ln(8.314) + \ln(102586) = 25.65. \end{aligned}$$

5. Для того, чтобы найти скорость нагрева, необходимо решить уравнение

$$\ln\left(\frac{\beta}{473.43^2}\right) = 16.228 - \frac{12339}{473.43},$$

откуда

$$\ln \beta = 16.228 - \frac{12339}{473.43} + \ln(473.43^2) = 2.485,$$

следовательно, $\beta = 12 \text{ К/мин}$.

6. Примеры сложных реакций – параллельные, автокаталитические, цепные.

7. Для того, чтобы провести линеаризацию, уравнение необходимо прологарифмировать:

$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) = \ln A_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} + \ln\left((f(\alpha))_\alpha\right).$$

Группируя члены уравнения, получаем:

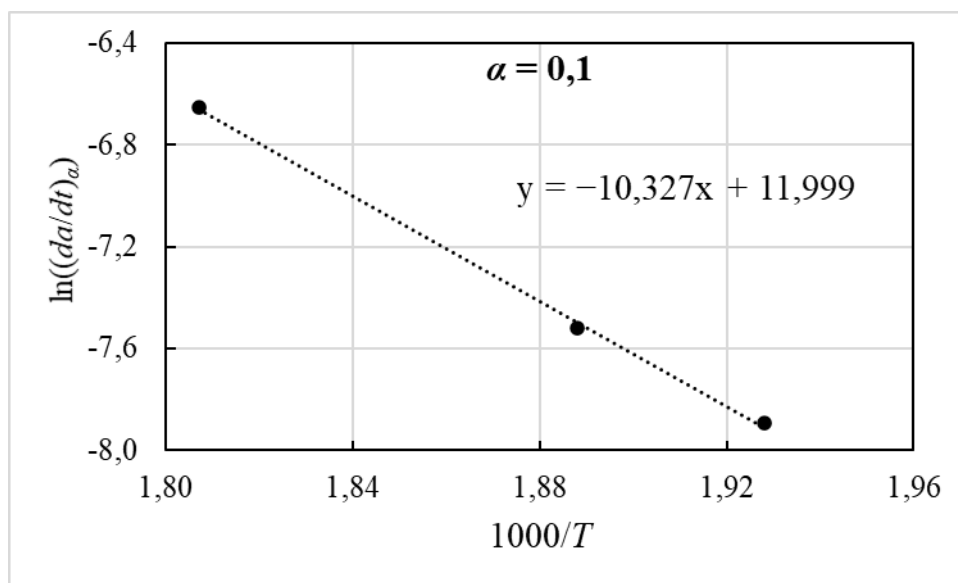
$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) = \ln\left(A_\alpha \cdot (f(\alpha))_\alpha\right) - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T_\alpha},$$

откуда видно, что линеаризацию необходимо проводить в координатах

$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1}{T_\alpha}.$$

8. Пропущенное значение энергии активации, соответствующее конверсии $\alpha = 0.1$ находится в соответствии со способом, указанным выше. Строим график в

координатах $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1000}{T_\alpha}$:

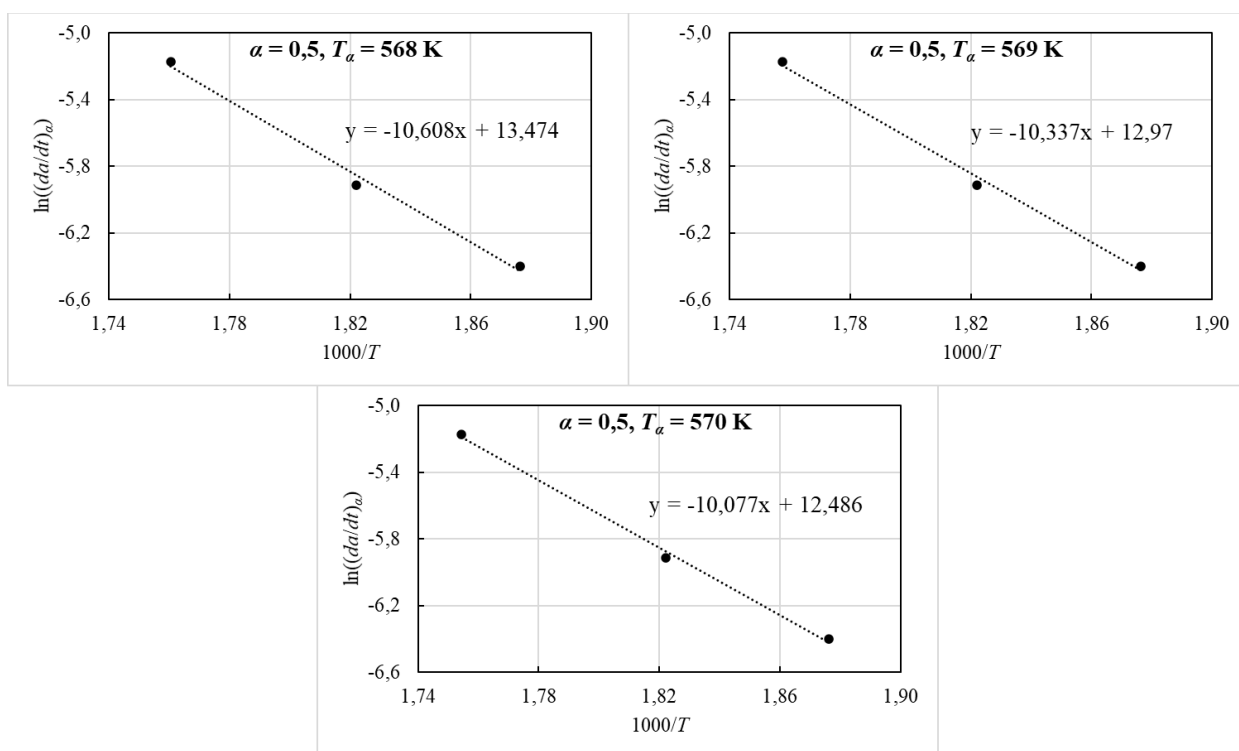


В соответствии с полученным графиком получаем, что $E_{0,1} = 10327 \cdot 8.314 = 85859$ Дж/моль ≈ 85.86 кДж/моль.

Заполнение оставшихся пропусков в таблице можно произвести с помощью метода итераций. Зная значения энергий активации, можем рассчитать угловые коэффициенты (а) зависимостей $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1000}{T_\alpha}$ вида $y = ax + b$ путем деления на универсальную газовую постоянную:

α	E_{α} , Дж/моль	a
0.5	83920	10.0938
0.9	82460	9.91821

Начнем с первой конверсии $\alpha = 0.5$, где недостающей является температура, полученная при скорости нагрева $\beta = 8$ К/мин. Можно заметить, что температура T_{α} увеличивается при увеличении конверсии, следовательно, искомая температура должна лежать в интервале от 564.5 К до 574.7 К. Проверим три значения: 568, 569 и 570 К; для этого построим три графика зависимости $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}\right) - \frac{1000}{T_{\alpha}}$ с двумя известными и одной «плавающей» точкой:



Из приведенных графиков видно, что ближе всего к истинному значению находится температура $T_{\alpha} = 570$ К, причем угловой коэффициент уменьшается при увеличении температуры, значит, истинное значение T_{α} должно быть немного меньше 570 К. Подобным образом при желании можно уточнить искомое значение T_{α} (точное значение соответствует температуре 569.93 К).

Аналогичным образом заполняем оставшийся пропуск. При анализе таблицы можно заметить, что при переходе от скорости нагрева $\beta = 2$ К/мин к скорости $\beta = 4$ К/мин скорость реакции увеличивается в среднем приблизительно в 1.6 раза, а при увеличении скорости нагрева с 4 до 8 К/мин – приблизительно в 2.2 раза,

поэтому подбор разумно начать со значений $8 \cdot 10^{-4}$, $9 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Полностью завершенная таблица имеет следующий вид:

α	$\beta = 2 \text{ К/мин}$		$\beta = 4 \text{ К/мин}$		$\beta = 8 \text{ К/мин}$		E_{α} , кДж/моль
	T_{α} , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$, с^{-1}	T_{α} , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$, с^{-1}	T_{α} , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$, с^{-1}	
0.1	518.67	0.0003728	529.64	0.0005409	553.38	0.0012888	85.86
0.3	528.29	0.0011459	542.81	0.0017224	564.54	0.0039560	85.60
0.5	532.97	0.0016641	548.85	0.0027020	569.93	0.0056584	83.92
0.7	537.00	0.0015042	553.64	0.0025804	574.71	0.0051099	83.29
0.9	543.67	0.0005531	561.59	0.0009220	582.72	0.0018739	82.46

Система оценивания:

1	Выражение конверсии через начальную и текущую концентрации – 2 балла	2 балла
2	Выражение, связывающее две разновидности скорости реакции – 2 балла	2 балла
3	Выражение для модели реакции через конверсию – 3 балла	3 балла
4	Значения $E_{eff} = 102.6 \pm 2.0$ кДж/моль и $\ln(A_{eff}) = 25.65 \pm 0.50$ – по 1 баллу Значения $E_{eff} = 102.6 \pm 3.0$ кДж/моль и $\ln(A_{eff}) = 25.65 \pm 0.75$ – по 0.75 балла Краткое описание процедуры решения (построение графика или использование статистической обработки) – 1 балл Поиск значений путем решения системы из двух уравнений с двумя неизвестными – 0 баллов	3 балла
5	Составление уравнения – 0.5 балла Значение скорости нагрева – 1 балл	1.5 балла
6	За каждый верный тип сложной реакции – по 0.5 балла	1.5 балла
7	Идея о логарифмировании выражения – 1.5 балла Верно указанные координаты – 1.5 балла	3 балла
8	Три верно заполненных пропуска – по 3 балла При определении E_{α} допускается погрешность не более чем на 1 кДж/моль, при определении T_{α} – не более чем на 1 К, при определении скорости – не более, чем на $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ Ответы без способа решения – по 1.5 балла	9 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

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 M) H – нерастворимо (< 10⁻³ M) – – не может быть выделено из воды или данные отсутствуют