

Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль $^{-1}$
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	$96\,485$ Кл моль $^{-1}$
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{^\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1													18				
¹ H 1.008													² He 4.003				
³ Li 6.94	⁴ Be 9.01																
¹¹ Na 22.99	¹² Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	¹³ Al 26.98	¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.97	¹⁶ S 32.06	¹⁷ Cl 35.45	¹⁸ Ar 39.95
¹⁹ K 39.10	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 44.96	²² Ti 47.87	²³ V 50.94	²⁴ Cr 52.00	²⁵ Mn 54.94	²⁶ Fe 55.85	²⁷ Co 58.93	²⁸ Ni 58.69	²⁹ Cu 63.55	³⁰ Zn 65.38	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.63	³³ As 74.92	³⁴ Se 78.97	³⁵ Br 79.90	³⁶ Kr 83.80
³⁷ Rb 85.47	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.91	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.95	⁴³ Tc -	⁴⁴ Ru 101.1	⁴⁵ Rh 102.9	⁴⁶ Pd 106.4	⁴⁷ Ag 107.9	⁴⁸ Cd 112.4	⁴⁹ In 114.8	⁵⁰ Sn 118.7	⁵¹ Sb 121.8	⁵² Te 127.6	⁵³ I 126.9	⁵⁴ Xe 131.3
⁵⁵ Cs 132.9	⁵⁶ Ba 137.3	⁵⁷⁻ ⁷¹	⁷² Hf 178.5	⁷³ Ta 180.9	⁷⁴ W 183.8	⁷⁵ Re 186.2	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.2	⁷⁸ Pt 195.1	⁷⁹ Au 197.0	⁸⁰ Hg 200.6	⁸¹ Tl 204.4	⁸² Pb 207.2	⁸³ Bi 209.0	⁸⁴ Po -	⁸⁵ At -	⁸⁶ Rn -
⁸⁷ Fr -	⁸⁸ Ra -	⁸⁹⁻ ¹⁰³	¹⁰⁴ Rf -	¹⁰⁵ Db -	¹⁰⁶ Sg -	¹⁰⁷ Bh -	¹⁰⁸ Hs -	¹⁰⁹ Mt -	¹¹⁰ Ds -	¹¹¹ Rg -	¹¹² Cn -	¹¹³ Nh -	¹¹⁴ Fl -	¹¹⁵ Mc -	¹¹⁶ Lv -	¹¹⁷ Ts -	¹¹⁸ Og -

⁵⁷ La 138.9	⁵⁸ Ce 140.1	⁵⁹ Pr 140.9	⁶⁰ Nd 144.2	⁶¹ Pm -	⁶² Sm 150.4	⁶³ Eu 152.0	⁶⁴ Gd 157.3	⁶⁵ Tb 158.9	⁶⁶ Dy 162.5	⁶⁷ Ho 164.9	⁶⁸ Er 167.3	⁶⁹ Tm 168.9	⁷⁰ Yb 173.0	⁷¹ Lu 175.0
⁸⁹ Ac -	⁹⁰ Th 232.0	⁹¹ Pa 231.0	⁹² U 238.0	⁹³ Np -	⁹⁴ Pu -	⁹⁵ Am -	⁹⁶ Cm -	⁹⁷ Bk -	⁹⁸ Cf -	⁹⁹ Es -	¹⁰⁰ Fm -	¹⁰¹ Md -	¹⁰² No -	¹⁰³ Lr -



Содержание

Предисловие	3
Задача №1. Разогрев (5%)	4
Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы (8%)	6
Задача №3. Блиц физхимика (5%)	9
Задача №4. Намешали (9%)	10
Задача №5. Геометрия Нобелевской премии (9%)	13
Задача №6. Кинетические модели (11%)	15
Задача №7. Титруй железо пока ...(12%)	17
Задача №8. Что убило Александра Македонского? (11%)	22

Обращение председателя:

Уважаемые участники заключительного этапа!

Поздравляю вас с завершением очередного цикла республиканских олимпиад по химии! Впервые за три года вы вновь смогли собраться в одном месте, попробовать свои силы в решении нестандартных и сложных задач и познакомиться с другими школьниками, которые точно так же любят химию и готовы уделять ей свое свободное время. Уверен, многие из вас приехали с боевым настроем, нацелившись на получение золотой медали или проход в сборную РК. Хотел напомнить, что все туры прошли, надеюсь вы смогли показать все, что знаете (а ведь это самое главное, ваша медаль - побочный эффект), а значит сейчас самое время оглянуться и лучше познакомиться с теми, кто так же как и вы, нервно, ждет своих результатов. Другие участники должны быть соперниками только во время турнира, в остальное время - это ваши близайшие единомышленники. Надеюсь вы сможете создать крепкие товарищеские связи, которые сохраните и после выпуска из школы.

Искренне надеюсь, что вам понравились задания республиканских олимпиад в этом году. Как вы могли заметить, мы старались делать комплекты более сбалансированными, что, на практике, подразумевало присутствие и легких задач, и задач средней сложности и задач, которые будут дифференцировать лучших и самых лучших. В этом году мы хотели особенно отметить вашу способность читать, воспринимать и анализировать графическую информацию. Надеюсь нам удалось сделать комплект достаточно легким, чтобы вы не боялись взяться за решение задач, но достаточно сложным, чтобы вызвать у вас интерес и заставить напрячь извилины. Как и на районном и областном этапе, у нас действует форма обратной связи opros.qazcho.kz - пожалуйста заполните ее. В ближайшее время я проведу совокупный анализ результатов по всем трем этапам и опубликую интересные наблюдения.

Позвольте отдельно отметить всю команду Коллегии QazChO, которая работала над комплектами заданий и решений в этом году. Особенная благодарность заместителю председателя Коллегии Молдагулову Галымжану за то, что он педантично вычитывал все комплекты на ошибки и опечатки (может быть такие остались, но их было гораздо больше). Спасибо Жаксылыкову Азамату за то, что создал шаблон ИТех для наших комплектов - надеюсь, что вы получаете такое же эстетическое удовольствие от наших комплектов, какое получаю я. Спасибо Жумагулову Нурболату и Торебеккызы Аяулым за перевод заданий и решений на казахский язык. И конечно же спасибо всем 13 составителям этого цикла (над заданиями заключительного этапа работали рекордные 11 человек!).

Составители заданий в цикле РО 2022-2023:

Аманжолов Азим	Жаксылыков Азамат	Курамшин Болат	Молдагулов Галымжан
Бегдаир Санжар	Загрибельный Богдан	Мадиева Малена	Мужубаев Абильмансур
Бекхожин Жанибек	Касьянов Артем	Мельниченко Даниил	Тайшыбай Айдын
Галикберова Милана			

Конечно, всегда есть что-то, что можно улучшить. Именно это постоянное ощущение того, что ты сделал не все, что мог и двигало мной последние 4 года. Я хотел сохранить (и улучшить) те олимпиады по химии, которые дали старт моей карьере и помогли поступить в МИТ. Несмотря на то, что я всегда старался поступать наиболее правильно (насколько я это понимал в любой отдельно взятый момент времени), оглядываясь назад, нельзя не ужаснуться количеству ошибок, которые были сделаны на моем пути. И я всегда понимал, что каждая такая ошибка могла стать школьнику шанса поступить в хороший вуз. Поэтому хочется воспользоваться моментом и попросить прощения у всех, кто ощущил эти ошибки на себе.

К сожалению, на этом подходит к концу мое участие в олимпийском движении и исполнение обязанностей председателя QazChO. Надеюсь, что вы свяжете свою дальнейшую жизнь с наукой (и может даже химией) и желаю вам удачи в процессе поступления в вузы. Если вы захотите обсудить химию как науку или попросить совета с после-олимпиадной жизнью, вы всегда сможете найти меня на форуме Спроси (ask.bc-pf.org). Продолжайте стремиться к звездам!

Моргунов Антон, председатель Коллегии QazChO

Задача №1. Разогрев

Автор: Молдагулов Г.

1.1 (1 балл)

Для начала определим молекулярную массу газа исходя из его упомянутой плотности: $M_w = \rho(\text{газ}) \cdot V_m = 1.339 \text{ г л}^{-1} \cdot 22.4 \text{ л моль}^{-1} = 30 \text{ г моль}^{-1}$, что соответствует моноксиду азота – NO. Теперь запишем реакции растворения сплава в кислоте:



Несложно составить уравнение для расчёта объёма выделевшегося газа:

$$v(\text{NO}) = \frac{2}{3} \cdot x + \frac{1}{3} \cdot y = \frac{V(\text{газ})}{V_m}$$

$$\frac{1}{3}(2x + y) = \frac{784 \text{ мл}}{1000 \text{ мл л}^{-1} \cdot 22.4 \text{ л моль}^{-1}}$$

$$2x + y = 0.105 \quad (1)$$

В добавок к выводу предыдущего уравнения проверим полностью ли прореагировала азотная кислота или же осталась в избытке:

$$v(\text{HNO}_3 \text{ прореагировало}) = \left(\frac{8}{3}x + \frac{4}{3}y \right) \text{ моль} = \frac{4}{3}(2x + y)$$

$$\begin{aligned} v(\text{HNO}_3 \text{ было}) &= \frac{V(p-p) \cdot \rho(p-p)}{M_w(\text{HNO}_3)} \cdot \omega(\text{HNO}_3) \\ &= \frac{64 \text{ мл} \cdot 1.083 \text{ г мл}^{-1}}{63.018 \text{ г моль}^{-1}} \cdot \frac{15\%}{100\%} = 0.1650 \text{ моль} \end{aligned}$$

Очевидно что кислота была в избытке, так как:

$$\frac{4}{3}(2x + y) = \frac{4}{3} \cdot 0.105 = 0.14 \text{ моль} < 0.1650 \text{ моль}$$

$$v(\text{HNO}_3 \text{ прореагировало}) < v(\text{HNO}_3 \text{ было})$$

В добавок к этому, можно заметить разницу между $\Delta m(\text{пластиинка})$ и $\Delta m(p-p)$. Данный факт свидетельствует о том что цинк подвергся не только замещению на медь и серебро, но и растворению в азотной кислоте с попутным выделением моноксида азота.

Теперь запишем все три реакции взаимодействия пластиинки с раствором:



$$\begin{aligned} \Delta m(\text{пластиинка}) &= -M_w(\text{Zn}) \cdot (v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) + \frac{v(\text{AgNO}_3)}{2} + \frac{v(\text{HNO}_3) \cdot 3}{8}) \\ &\quad + M_w(\text{Cu}) \cdot v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) + M_w(\text{Ag}) \cdot v(\text{AgNO}_3) \\ &= -65.38 \cdot (x + \frac{y}{2} + \frac{3}{8} \cdot (0.1650 - 0.14)) \\ &\quad + 63.55x + 107.9y = 1.955 \text{ г} \end{aligned}$$

Упростили уравнение выше получим следующее:

$$-1.83x + 75.21y = 2.568 \quad (2)$$

В итоге мы имеем дело с системой двух линейных уравнений (1) и (2) с двумя переменными:

$$\begin{cases} 2x + y = 0.105 \\ -1.83x + 75.21y = 2.568 \end{cases}$$

решив которое получим $x = y = 0.035$ моль. Тогда:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{63.55 \text{ г моль}^{-1} \cdot 0.035 \text{ моль}}{63.55 \text{ г моль}^{-1} \cdot 0.035 \text{ моль} + 107.9 \text{ г моль}^{-1} \cdot 0.035 \text{ моль}} \cdot 100\% = 37.07\%$$
$$\omega(\text{Ag}) = 100\% - 37.07\% = 62.93\%$$

За расчёт и определение газа исходя из его плотности присуждается **1 балл**.

За каждую правильную и сбалансированную реакцию присуждается по **1 баллу**. Всего **5 реакций и 5 баллов**.

За составление первого линейного уравнения (1) с двумя переменными присуждается **2 балла**.

За верный расчёт и вывод об избытке азотной кислоты присуждается **2 балла**. В случае если участник только указал свой логический вывод без соответствующих расчётов присуждается **1 балл**.

За составление второго линейного уравнения (2) с двумя переменными присуждается **4 балла**. В случае если участник не учёл тот факт что кислота была в избытке и составил уравнение основываясь только на реакциях замещения цинка медью и серебром присуждается **1 балл**.

За верное решение системы уравнений присуждается **2 балла**. Если участник в своих расчётах не учитывал избыток кислоты, но при этом без ошибок решил составленную им систему уравнений, присуждается **1 балл**.

За верный расчёт массовых долей меди и серебра в сплаве присуждается **1 балл**. Если участник в своих расчётах не учитывал избыток кислоты, но при этом без ошибок определил состав сплава исходя из составленной им системы уравнений, присуждается **1 балл**.

Итого 17 баллов.

Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы

Автор: Курамшин Б.

2.1 (8 баллов)

Соль **Б** – соль аммония, так как разлагается без твердого остатка. Судя по белому осадку с баритовой водой, это карбонат или сульфит аммония (или соответствующие кислые соли). Перебором продуктов разложения видим, что смесь $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеет указанную в условии среднюю молярную массу $0.828 \cdot 29 = 24.0 \text{ г моль}^{-1}$. **Б** – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Из массовых долей указанных элементов можно рассчитать соотношение числа их атомов в **В**:

$$v(\text{N}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) : v(\text{Cl}) = 4 : 12 : 3 : 1$$

то есть в формуле есть фрагмент $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}$. Рассчитаем молярную массу в расчете на этот фрагмент, например, используя массовую долю азота: $4 \cdot 14 / 0.2518 = 222.4 \text{ г моль}^{-1}$. За вычетом фрагмента $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}$ остается 70.9 г моль^{-1} . Логично предположить, что **В** содержит металл, так как образует какой-то комплекс при взаимодействии с кислотой, и что **В** содержит карбонат-ионы (получен взаимодействием с карбонатом аммония). Тогда вычтем 1 атом углерода, в остатке получим 58.9 г моль^{-1} , что точно соответствует кобальту. Итак, молекулярная формула **В** – $\text{CoN}_4\text{H}_{12}\text{CO}_3\text{Cl}$. Видно, что азот и водород легко группируются в молекулы аммиака: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{Cl}$. Это комплекс кобальта(III), для него типично КЧ = 6, поэтому во внутренней сфере кроме аммиака должен быть бидентантный карбонат-ион: **В** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$.

Белый осадок, растворимый в аммиаке – очевидно, хлорид серебра. Значит, **А** – это хлорид кобальта, причем в степени окисления +2 (+3 – сильный окислитель, к тому же при реакции продувался воздух, способствующий окислению). Расчет показывает, что CoCl_2 не подходит по данным о массе осадка, значит, **А** – это $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$$v(\text{AgCl}) = 0.1728 / 143.22 = 1.206 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{CoCl}_2) = 0.5v(\text{AgCl}) = 6.028 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

$$M(\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.1 / (6.028 \cdot 10^{-4}) = 165.9 = 58.9 + 35.45 \cdot 2 + 18n \implies n = 2$$

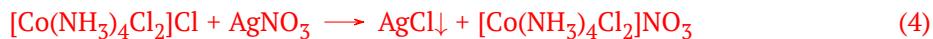
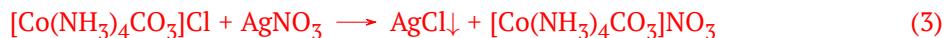
А – $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Удобство комплекса **В** в качестве источника комплексов, имеющих два изомера, при взаимодействии с кислотами, намекает на то, что в кислотах разлагается только карбонат, и этот путь приводит к комплексам типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, которые могут иметь цис- и транс-изомеры. Значит, **Г** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Формулы веществ **А** – **Г** – по 2 балла. Всего 8 баллов

2.2 (4 балла)

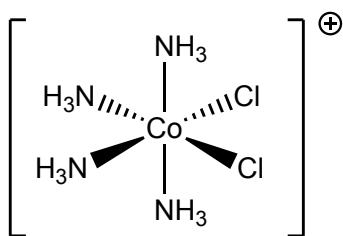
Уравнения реакций:



2 уравнения реакций по 2 балла. Всего 4 балла

2.3 (2 балла)

Поскольку замещению подвергся карбонат-ион, который может занимать только 2 соседние позиции в октаэдре, то образуется цис-изомер комплекса (2 балла):



2.4 (4 балла)

Рассчитаем молярную массу Δ :

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3} \implies M = \frac{1}{2} \rho N_A a^3 = 0.5 \times 2.123 \times 6.02 \times 10^{23} \times 624.71 \times 10^{-24} = 399.2 \text{ г моль}^{-1}$$

По условию, Δ также содержит 4 молекулы аммиака, то есть фрагмент $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$. Из степеней окисления фосфора (+5) и кислорода (-2) следует, что в формуле $\text{H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$:

$$= 2(3n + 1)5n = n + 2$$

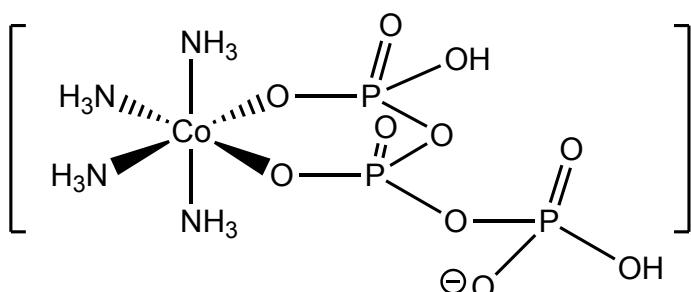
Полифосфат должен иметь заряд -3, так как комплекс нейтральный, а значит, общая формула $\Delta = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_{n-1}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

$$399.2 = 58.9 + 174 + (n - 1) + 31n + 16(3n + 1) + 18m$$

Наиболее близкое решение в целых числах – $n = 3$, $m = 1$. Формула $\Delta = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установление формулы фосфатного лиганда – 2 балла. Верная формула комплекса – 2 балла. Всего за п.4 – 4 балла.

2.5 (3 балла)

Структура дигидротрифосфат-иона ($\text{HOP(O)}_2-\text{O}-\text{P(O)}_2-\text{P(O)}_2(\text{OH})^3-$) позволяет сформировать шестичленный цикл с участием атомов фосфора, кислорода и кобальта, если координируется концевой атом кислорода и атом кислорода при центральном атоме фосфора (структура – 3 балла):



2.6 (2 балла)

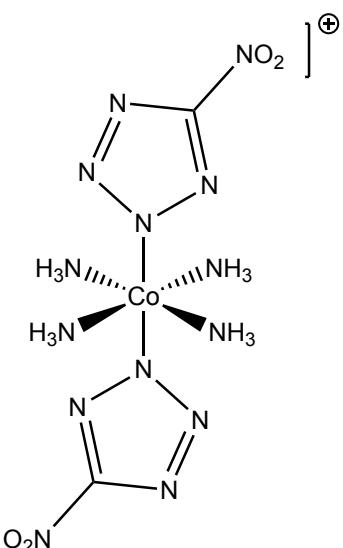
В структуре комплекса содержится асимметрический атом фосфора: в нем 4 разных заместителя. Возможна оптическая изомерия. (2 балла)

2.7 (5 баллов)

При замещении карбоната в кислой среде вместо 1 карбонат-иона в координационной сфере будет 2 молекулы воды, что связано с тем, что перхлорат-ионы – слабокоординирующие. Е – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Если в этом катионе на анион 5-нитротетразола (CN_5O_2^-) заместились обе молекулы воды, то Ж содержит фрагмент $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CN}_5\text{O}_2)_2]$, в котором содержится 14 атомов азота. Значит, молярная масса Ж равна $14 \cdot 14 / 0.4314 = 454.3$. За вычетом молярной массы известного фрагмента, остается 99.4 г/моль, что соответствует молярной массе перхлорат-иона. Ж – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CN}_5\text{O}_2)_2]\text{ClO}_4$. Формула Е – 2 балла. Формула Ж – 3 балла. Всего за п. 7 – 5 баллов

2.8 (3 балла)

Стерическое напряжение меньше в транс-изомере (3 балла)



Задача №3. Блиц физхимика

Автор: Моргунов А.

3.1 (4 балла)

Диаграммы 1 и 2 отличаются только знаком наклона кривой, соответствующей переходу из твердого в жидкое агрегатное состояние. Плавление всегда сопровождается поглощением энергии, значит $\Delta H > 0$. Таким образом, знак кривой фазового перехода определяется знаком ΔV (2 балла за аргументацию через знак ΔV). Из повседневной жизни известно, что при замерзании объем воды увеличивается, значит для плавления льда $\Delta V < 0$, и таким образом $\frac{dp}{dT} < 0$. Значит воде соответствует диаграмма 2 (2 балла за соотнесение при наличии корректного рассуждения. Без рассуждений 0 баллов). Большинству других веществ соответствует диаграмма 1, т.к. для большинства веществ объем твердой фазы меньше объема жидкой фазы.

3.2 (2 балла)

Температуры кипения чистых веществ соответствуют точкам пересечения с вертикальными осями. Поскольку T при $x_A = 0$ выше, чем при $x_A = 1$, вещество Б обладает более высокой температурой кипения (1 балл). По графику заметно, что при испарении, мольная доля А значительно повышается - значит вещества Б больше в жидкой фазе (1 балл).

3.3 (4 балла)

Из диаграммы 4 заметно, что этанол обладает более низкой температурой кипения, чем вода, а значит он кипит при температуре ниже 100 °C (1 балл). Если попробовать нарисовать горизонтальные линии, соответствующие испарению жидкости с $x_E = 0.8$ (как это сделано на диаграмме 3), можно заметить, что рано или поздно мы окажемся в точке с $x = 0.956$, в которой мольные доли этанола в жидкой и газообразной фазах равны. Таким образом, дальнейшая дистилляция невозможна (3 балла). Примечание: когда смесь веществ кипит без изменения состава, мы называем такую смесь азеотропной. Этанол и вода образуют азеотропную смесь при 95.6% содержании этанола. Именно поэтому вы не найдете в магазине 100% спирт!

Задача №4. Намешали

Автор: Моргунов А.

4.1 (2 балла)

$$\Delta_{mix}S = -4 \text{ моль} \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times (0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75) \quad (1)$$

$$\approx 18.7 \text{ Дж К}^{-1} \quad (2)$$

1 балл за расчет. Изменение энтропии не зависит от природы смешиваемых веществ, а поэтому изменение энтропии для смешения 1 моль метанола с 3 моль дихлорметана будет таким же, как и для смешения 1 моль этанола с 3 моль воды (1 балл).

4.2 (3 балла)

Для определения оптимального соотношения А и В нужно найти критическую точку функции $\Delta S_{mix}(\chi_A)$. Вспомним, что $\chi_B = 1 - \chi_A$ и продифференцируем:

$$\Delta_{mix}S = -nR (\chi_A \ln \chi_A + (1 - \chi_A) \ln(1 - \chi_A)) \quad (3)$$

$$\frac{d\Delta_{mix}S}{d\chi_A} = -nR (\ln \chi_A + 1 - \ln(1 - \chi_A) - 1) = -nR \ln \left(\frac{\chi_A}{1 - \chi_A} \right) = 0 \quad (4)$$

$$\ln \frac{\chi_A}{1 - \chi_A} = 0 \implies \frac{\chi_A}{1 - \chi_A} = 1 \implies \chi_A = \frac{1}{2} \quad (5)$$

Таким образом, для максимизации энтропии А и В надо смешивать в пропорции 1:1 (3 балла за вывод конечной пропорции через дифференцирование).

4.3 (1 балл)

$$\Delta_{mix}G = -T\Delta_{mix}S = -298 \text{ К} \times 18.7 \text{ Дж К}^{-1} \approx -5.57 \text{ кДж}$$

1 балл за ответ с расчетом.

4.4 (2 балла)

Заметим, что $n_A = n_B = n$ (каждой молекулы по 14 штук, 1 балл за это наблюдение). Тогда:

$$\Delta_{mix}G = -T(\Delta_{mix}S(\text{смеш.}) - \Delta_{mix}S(\text{разд.})) \quad (6)$$

$$= RT (4n \times 0.5 \ln 0.5 - 2n \times 0.07 \ln 0.07 - 2n \times 0.93 \ln 0.93) \quad (7)$$

$$\approx -0.879nRT \quad (8)$$

Поскольку $\Delta_{mix}G < 0$ процесс является спонтанным (1 балл).

4.5 (1 балл)

Если А-В взаимодействия предпочтительнее А-А и В-В взаимодействий, процесс смешения должен быть экзотермичным. Значит $\xi < 0$ (1 балл).

4.6 (3 балла)

$$\Delta_{mix}G = nRT [\chi_A \ln \chi_A + (1 - \chi_A) \ln(1 - \chi_A) + \xi \chi_A (1 - \chi_A)] \quad (9)$$

$$\frac{d\Delta_{mix}G}{d\chi_A} = nRT [\ln \chi_A + 1 - \ln(1 - \chi_A) - 1 + \xi(1 - \chi_A) - \xi \chi_A] = \quad (10)$$

$$= nRT \left[\ln \frac{\chi_A}{1 - \chi_A} + \xi(1 - 2\chi_A) \right] = 0 \implies \ln \frac{\chi_A}{1 - \chi_A} = -\xi(1 - 2\chi_A) \quad (11)$$

2 балла за вывод через дифференцирование. Для проверки $\chi_A = 0$ подставим его в обе части уравнения:

$$\ln \frac{0.5}{0.5} = -\xi \times 0 \quad (12)$$

$$0 = 0 \quad (13)$$

1 балл за проверку через подстановку.

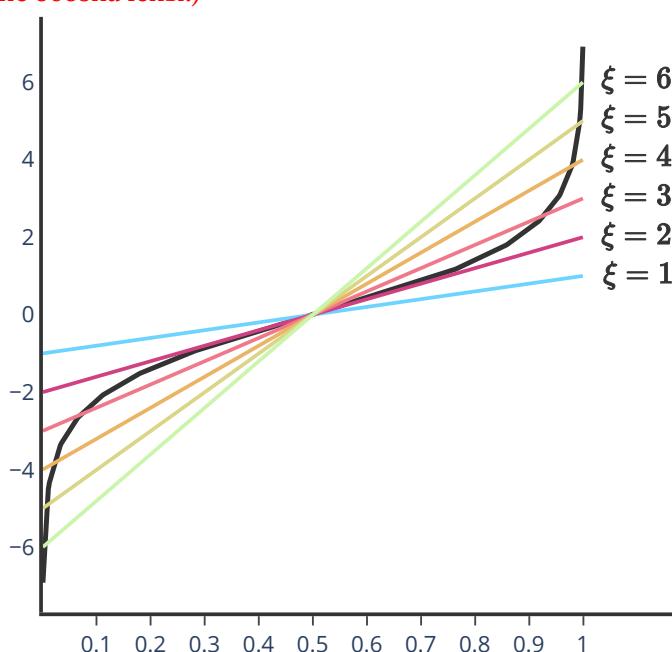
4.7 (4 балла)

- Кривой А соответствует $y = \ln \chi_A / (1 - \chi_A)$ (0.25 балла).
- Прямой В соответствует $y = -3(1 - 2\chi_A)$ (0.25 балла)
- Прямой С - $y = -2(1 - 2\chi_A)$
- Прямой D - $y = -(1 - 2\chi_A)$ (0.25 балла).

При $\xi = 3$, у уравнения 3 есть три корня:

1. $\chi_A^* \approx 0.071$ (0.5 балла за значение в диапазоне 0.05-0.15)
2. $\chi_A^* = 0.5$ (0.5 балла)
3. $\chi_A^* \approx 0.929$ (0.5 балла за значение в диапазоне 0.85-0.97)

С ростом ξ увеличивается угол наклона прямых, поэтому график должен выглядеть так (1.5 балла за правильное построение прямых при $\xi = 4, 5, 6$ с их обозначением. 0 баллов если прямые не обозначены.)



4.8 (4 балла)

Заметим, что нетривиальные корни уравнения (3) появляются при $\xi > 2$ (при $\xi = 2$ прямая является касательной к кривой A). 1 балл за наблюдение. Тогда:

$$2 \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times 310 \text{ К} = 5.15 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(1 балл за расчет). Полученное значение в 4 раза слабее водородной связи - таким образом, наличие водородных связей между молекулами A и B (и их отсутствие между молекулами A и A или B и B) достаточно для разделения фаз (2 балла за вывод).

Примечание: тема безмембранных органелл является одной из «горячих» тем современной биологии. Заинтересованные участники могут начать знакомство с обзорной статьи в Nature или сделав поисковый запрос по ключевым словам "liquid-liquid phase separation" "membraneless organelles".

Задача №5. Геометрия Нобелевской премии

Автор: Моргунов А.

5.1 (1 балл)

$$y = (x - a)^2 + b \text{ (1 балл)}$$

5.2 (2 балла)

Две функции $f(x)$ и $g(x)$ пересекаются при x^* таком, что $f(x^*) = g(x^*)$.

$$x^2 = (x - a)^2 + b \quad (1)$$

$$x^2 = x^2 - 2ax + a^2 + b \quad (2)$$

$$2ax = a^2 + b \quad (3)$$

$$x = \frac{a^2 + b}{2a} \quad (4)$$

Таким образом, точка пересечения двух парабол: $\left(\frac{a^2 + b}{2a}, \frac{(a^2 + b)^2}{4a^2} \right)$ (по 1 баллу за значение x^* и y^* . всего 2 балла)

5.3 (3 балла)

По графику видно, что $b = \Delta G^\circ$ (0.5 балла). Заметим, что λ соответствует значению второй параболы при $x = 0$. Тогда:

$$\lambda = (-a)^2 + b \implies \lambda = a^2 + b \implies a = \sqrt{\lambda - b} = \sqrt{\lambda - \Delta G^\circ} \quad (5)$$

1.5 балла за выражение a . ΔG^\ddagger это у-координата точки пересечения, найденной в п. 2. Таким образом (1 балл за ответ).

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda^2}{4(\lambda - \Delta G^\circ)}$$

5.4 (3 балла)

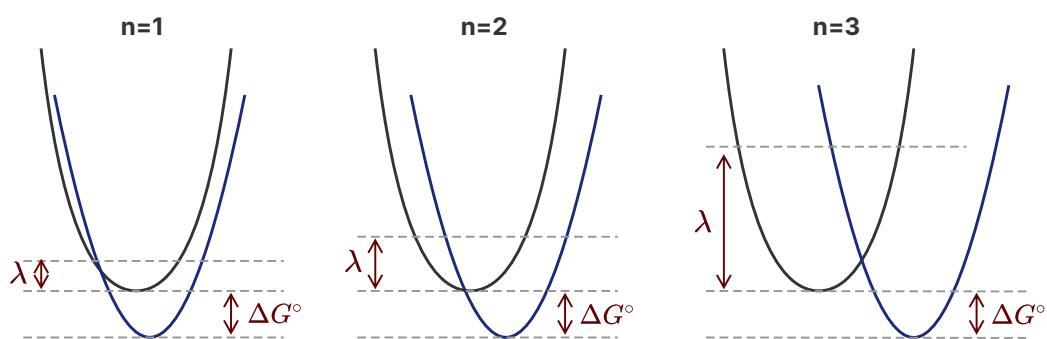
Чем лучше акцептор стабилизирует электроны, тем более отрицательная ΔG° . Правильный ряд:



1 балл если $A1 > A3$. 1 балл если $A4 > A2$. 1 балл если $A5 > A4$.

5.5 (6 баллов)

Поскольку ΔG^\ddagger зависит только от ΔG° и λ , график 8 нужно объяснять с точки зрения λ . Поскольку процесс трансфера электрона протекает в растворе, λ описывает реорганизацию молекул растворителя вокруг нашей системы (1 балл). С ростом n молекула становится больше, а значит окутана большим количеством молекул растворителя. Т.е., чем больше n , тем больше молекул растворителя должны будут перестраиваться после трансфера электрона, значит λ растет по мере увеличения n (2 балла). Объяснить рост, а затем падение скорости реакции, можно если допустить, что при $n = 1$ мы находимся в *Marcus inverted region* (1 балл), при $n = 2$ мы находимся вблизи $\Delta G^\circ \approx -\lambda$ (1 балл), а при $n = 3$ возвращаемся в нормальный регион (1 балл).



Примечание: ученики заинтересовавшиеся теорией Маркуса могут ознакомиться с презентацией Valerie Shurteff, статьей Клосса и Миллера и статьей Оливера Венгера.

Задача №6. Кинетические модели

Автор: Мельниченко Д.

6.1 (1 балл)

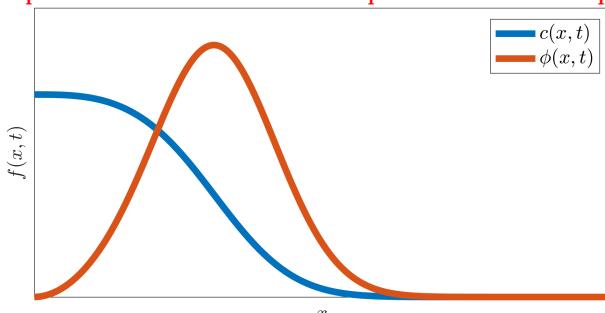
Отрицательный знак свидетельствует о том, что поток диффузии направлен в сторону наименьшей концентрации вещества.

6.2 (1 балл)

Если функция концентрации $C(x, t)$ не зависит от x , то $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = 0$. Следовательно, поток диффузии равен нулю и не может наблюдаться в растворе.

6.3 (1 балл)

Правильный ответ показан красной линией на рисунке ниже:



Значения графика по оси ординат не имеют значения. Участник должен лишь правильно изобразить форму функции $\phi(x, t)$ относительно исходной функции $C(x, t)$.

6.4 (5 баллов)

За интегральную запись зависимости концентрации от потока диффузии - 1 балл:

$$C(x) = C(0) - \frac{\phi}{D}x$$

$$\phi = \frac{D}{d} (C(0) - C(d))$$

При комбинации этих двух выражений, получаем следующее (1 балл):

$$C(x) = C(0) - (C(0) - C(d)) \left(\frac{x}{d} \right)$$

Подставляя выражение константы, получаем зависимость от концентраций снаружи мембранны (1 балл):

$$k = \frac{C(0)}{C^{in}} = \frac{C(d)}{C^{out}}$$

$$C(x) = kC^{in} - k(C^{in} - C^{out}) \left(\frac{x}{d} \right)$$

Подставляя этот результат в исходное выражение, получаем ответ (2 балла):

$$\phi = \frac{Dk}{d} (C^{in} - C^{out})$$

Полный балл (5 баллов) может выдаваться за получение верного ответа вне зависимости от пути вывода.

6.5 (8 баллов)

Совмешая уравнения 4, 5 и 6, получаем (1 балл):

$$\alpha[ES^{in}] - \beta[ES^{out}] = \beta[E^{out}] - \alpha[E^{in}]$$

Подставляя в выражение материального баланса 1 (1 балл):

$$\frac{\alpha}{\beta} ([ES^{in}] + [E^{in}]) = C_E^{total} - ([ES^{in}] + [E^{in}])$$

Это выражение можно упростить до выражения с двумя неизвестными $[ES^{in}]$ и $[E^{in}]$:

$$\left(\frac{\alpha}{\beta} + 1\right) ([ES^{in}] + [E^{in}]) = C_E^{total}$$

В следствии получаем уравнение выражающее отношение*(1 балл):

$$\frac{([ES^{in}] + [E^{in}])}{C_E^{total}} = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$$

Подставив выражение константы равновесия 5, получаем (1 балл):

$$\left(\frac{\alpha}{\beta} + 1\right) \left([ES^{in}] + \frac{K[ES^{in}]}{C_S^{in}}\right) = C_E^{total}$$

Выражаем $[ES^{in}]$ (1 балл):

$$[ES^{in}] = \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{C_S^{in}}{C_S^{in} + K}\right) C_E^{total}$$

Используя выражение отношения*, полученное выше, мы можем вывести уравнение для $[E^{in}]$ (1 балл):

$$[E^{in}] = \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{K}{C_S^{in} + K}\right) C_E^{total}$$

Аналогично можем получить выражение для $[ES^{out}]$ (1 балл):

$$[ES^{out}] = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{C_S^{out}}{C_S^{out} + K}\right) C_E^{total}$$

Или выражение для $[E^{out}]$:

$$[E^{out}] = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{K}{C_S^{out} + K}\right) C_E^{total}$$

Подставляя полученные выражения в уравнение 2, получаем ответ (1 балл):

$$\phi_S = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} C_E^{total} \left(\frac{C_S^{in}}{C_S^{in} + K} - \frac{C_S^{out}}{C_S^{out} + K} \right)$$

Полный балл (8 баллов) может выдаваться за получение верного ответа вне зависимости от пути вывода. Баллы, указанные в скобках в решении нужны для оценивания тех случаев, когда участник не дошел до финального ответа, но получил промежуточные результаты.

Задача №7. Титруй железо пока ...

Автор: Загрибельный Б.

7.1 (4 балла)

Надосадочные жидкости:

- (1) Fe, Mn, Ni, Cr, V
- (2) Ni, V
- (3) Cr

Осадки:

- 1 W
- 2 S
- 3 Mn, Fe, Cr
- 4 Mn, Fe
- 5 W

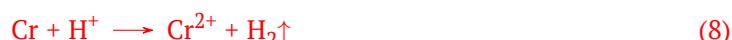
По 0.5 балла за каждый осадок и надосадочную жидкость, если это следует из реакций и пояснений в п.2. Итого 4 баллов.

7.2 (26 баллов)

На первый взгляд решение задачи может показаться тяжёлым и даже невыполнимым, но только на первый взгляд. Клубок можно начать распутывать с нескольких сторон. Во-первых, у нас есть качественные реакции, которые должны однозначно указывать на наличие конкретных элементов. Во-вторых, серьезные подсказки даны по ходу задачи, например, далеко не все элементы даны среди таблицы потенциалов. Итак, нам нужно определить шесть неизвестных элементов, которые входят в состав стали. Название задачи, равно как и упоминание стали, наводят на мысль что элемент X – это железо. По условию это основной компонент сплава, также наличие железа подтверждается качественной реакцией с роданидом аммония [3]. То есть один элемент уже определён и это немало! Идём дальше. В принципе, набор элементов, которые могут находиться в стали, не такой уж и большой, поэтому это тоже в каком-то роде может облегчить задачу. Довольно однозначной качественной реакцией из описанных в условии является реакция с диметилглиоксимом и это качественная реакция на ионы никеля (+2) [10]. Поэтому В – это никель. Вторая очень однозначная качественная реакция – это реакция ализарина на ионы алюминия с образованием красного лака, но в ходе проверки алюминий обнаружен не был. Зато посмотрим на контекст, в котором был проведен поиск алюминия – алюминий искали, наряду с G в растворе, который получился в результате щелочной обработки смеси гидроксидов [6], выпавших ранее в осадок [5]. То есть гидроксид G обладает амфотерными свойствами. В конце концов, переведенный в раствор гидроксокомплекс G окисляют перекисью водорода в щелочной среде, а затем добавляют ещё перекись водорода, но уже в кислой среде, что приводит в итоге к характерному для d-элементов образованию пероксокомплексов. Для хрома, гидроксид (+3) которого является амфотерным, образование фиолетовых, устойчивых в органическом растворителе (например, эфире), пероксокомплексов (+6) является качественной и высокоселективной реакцией [8]. Таким образом, мы определили третий элемент. Следующий элемент, который можно попробовать определить – это Y. По условию задачи, он не подвергается растворению в соляной кислоте. Таких металлов на самом деле немного – они должны быть правее водорода в ряду Бекетова. Круг рассматриваемых металлов сужается ещё тем, что далеко не все неактивные металлы используются в сталях – драгметаллы в сталях не используют. Также известно, что этот металл Y, переходит при действии на него азотной кислоты в нерастворимое вещество 5, что скорее указывает на то, что 5 – не нитрат, а окисел или гидратированный окисел. В заключение Вася проводит качественную реакцию на

образование, так называемой, «вольфрамовой сини», что укладывается в предположение о том, что Y – вольфрам – неактивный металл, не дающий нитратов с концентрированной азотной кислотой, а корродирующий с образованием вольфрамовой кислоты 5. Загадочный металл Z, который обнаружен вместе с никелем в надосадочной жидкости (2) и при этом не осевший в виде гидроксида в присутствии гидроксида аммония, но при этом не образует комплексов с аммиаком и не является кобальтом (потому что кобальт дал бы качественную реакцию с роданидом аммония), очевидно находится в растворе в высшей степени окисления, иначе бы осел в виде гидроксида. На переход в высшую степень окисления намекает предыдущая обработка раствора азотной кислотой. На самом деле не так много элементов могут переходить в высшие (+5, +6, +7) и при этом растворимые степени окисления при действие азотной кислоты. Один из таких элементов – ванадий, который тоже даёт качественную реакцию в кислой среде с образованием пероксокомплексов оранжевого цвета [11]. Итак, Z – ванадий. Последний металл, который осталось определить – это A. Известно, что гидроксид A – не амфотерный, а при обработке в азотнокислой среде ионов A в низкой степени окисления (+2 или +3?) сильнейшим окислителем, которым является висмутат, наблюдается малиновое окрашивание. Здесь можно предположить, что A переходит в высшую степень окисления и ион A в высшей степени окисления обладает малиновой окраской. Справедливо предположить, если не знать о качественной реакции на марганец, что малиновой окраской обладает перманганат-ион, что выводит нас на последний металл в списке, подтвержденном преподавателем. В заключении хочется сказать, что общая эрудиция о типах и элементом составе сталей также могла помочь в сужении круга возможных компонентов.

Момент [1]:



Момент [2]:



Момент [3] (красная окраска роданидных комплексов железа – качественная реакция):



Момент [4]:



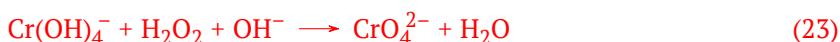
Момент [5]:



Момент [6]:



Момент [7]:



Момент [8] (L - эфир, пероксокомплекс хрома (VI) с эфиром даёт фиолетовую окраску – качественная реакция):



Момент [9] (MnO_4^- даёт малиновую окраску – качественная реакция):



Момент [10] (Диметилглиоксимат никеля (II) даёт ярко-малиновую окраску – качественная реакция):



Момент [11] (Пероксокомплекс ванадия (V) даёт оранжевую окраску – качественная реакция):



Момент [12] (Вольфрам корродирует в окислительных условиях в присутствии азотной кислоты и перекиси водорода и переходит в вольфрамовую кислоту белого цвета.):



Момент [13] (Качественная реакция на вольфрам – образование вольфрамовой сини в присутствии восстановителей из вольфрамовой кислоты):



По 2 балла за каждый из описанных моментов. Итого 26 баллов

7.3 (2 балла)

Al. 2 балла за упоминание алюминия

7.4 (3 балла)

- X – Fe
- Y – W
- Z – V
- G – Cr
- A – Mn
- B – Ni

По 0.5 балла за каждый верный ответ, если это следует из реакций и пояснений в п.2. Итого 3 балла.

7.5 (3 балла)

В описанной схеме в осадке 4 могла бы быть титановая кислота, это указывало бы на наличие титана в сплаве. 3 балла за верное предположение.

7.6 (3 балла)

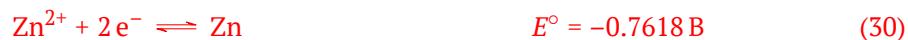
Наличие темного осадка, нерастворяющегося в азотной кислоте, могло бы указывать на возможное наличие сразу нескольких элементов, образующих нерастворимые сульфиды – CuS, MoS₃ и CdS (канарееочно-жёлтый). Этот факт значительно бы усложнил качественный анализ. 3 балла за верное объяснение с упоминанием хотя бы Mo.

7.7 (3 балла)

Вася пробовал найти Co (К), но не нашёл его. Co²⁺ мог бы дать сине-фиолетовую окраску с роданид-ионом. Раньше указанного момента Вася сделать этого бы не смог, потому что ему бы в определении мешал бы ион Fe³⁺. 2 балла за определение K, 1 балл за верное объяснение того, почему определение кобальта нельзя было сделать ранее. Итого 3 балла за подпункт.

7.8 (15 баллов)

Растворение железосодержащего сплава в концентрированной соляной, а затем серной кислотах приводит к тому, что большая часть из обнаруженных элементов кроме W переходит в раствор. Если использовать классические метод определения железа дихроматометрией или реже перманганатометрией, то это подразумевает восстановление железа цинком до степени окисления +2, что неизбежно приведёт к восстановлению до низких степеней окисления других сопутствующих ионов таких как Cr³⁺ до Cr²⁺ и VO₂⁺ до V²⁺, что неизбежно исказит определение железа в ходе дихроматометрического определения. В подтверждение этого воспользуемся табличными данными:



Видим, что и ионы хрома (III) и ионы ванадия в различных степенях окисления могут легко восстанавливаться поскольку их потенциалы восстановления выше, чем потенциал восстановления $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ По 5 баллов за обоснование по неселективному восстановлению цинком за каждый из двух элементов (хром и ванадий).

Потенциал пары $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232 \text{ В}$, что значительно выше, чем любой из потенциалов выше описанных пар, что неизбежно приведёт к тому, что и ванадий и хром будут окисляться до более высоких степеней окисления.

5 баллов за обоснование по неселективному окислению восстановленных форм железа, хрома и ванадия дихроматом калия. Итого 15 баллов за пункт.

7.9 (15 баллов)

Поскольку Вася упоминает, что железо в найденном им альтернативном методе должно быть окислителем. Значит оно должно быть окислителем по отношению к некоторой окислительно-восстановительной паре, которая в свою очередь не должна быть восстановителем по отношению к другим ионам в системе. То есть $E_\text{х}$ должен быть больше, чем у $E^\circ = (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+})$ и $E^\circ = (\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+})$, но меньше, чем у $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. Среди всех

окислительно-восстановительных потенциалов данных в таблице единственный такой потенциал – это у $E^\circ(I_3^-/I^-)$. Реакция йодид-иона пройдёт с Fe^{3+} селективно и не затронет ванадий и хром. Образовавшийся йод можно титровать в качестве заместителя железа стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Йодометрия – это надёжный титриметрический метод анализа.

10 баллов за выбор йодометрического метода и обоснование с точки зрения теории RedOx реакций.

Важно, что растворение навески будет проходить именно в смеси соляной и серной кислот, а не царской водке, потому что азотная кислота приводила бы к окислению ванадия до VO_2^+ , а он бы уже смог окислить йодид-ион и мешал бы определению железа.

$$E^\circ(VO_2^+/VO^{2+}) > E^\circ(I_3^-/I^-).$$

5 баллов за обоснование того, почему выбрана система $HCl-H_2SO_4$ для растворения навески. Итого 15 баллов за пункт.

7.10 (4 балла)

Вольфрамовая кислота в ходе прокаливания дегидратируется до оксида вольфрама (VI). Расчет содержания вольфрама:

$$\Delta m = m_{\text{тигеля с веществом}} - m_{\text{тигеля}} = 17.4783 - 17.4111 = 0.0782 \text{ г}$$

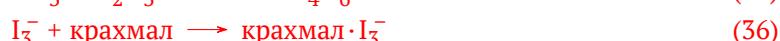
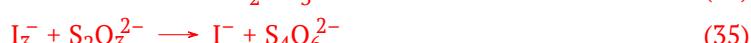
Гравиметрический фактор:

$$F = \frac{M(W)}{M(WO_3)} = \frac{183.84}{183.84 + 3 \cdot 15.9994} = 0.7929$$

$$\omega(W) = \frac{F \cdot \Delta m}{m_{\text{спл}}} \cdot 100\% = \frac{0.7929 \cdot 0.0782}{0.6998} \cdot 100\% = 8.86\%$$

4 балла за верный расчёт

7.11 (6 баллов)



По 0.5 балла за каждую реакцию. Итого 1.5 балла за подпункт. С – йодид (калия), Д – тиосульфат натрия, Е – крахмал. По 0.5 балла за каждое из веществ. Итого 1.5 балла за подпункт. Масса железа в сплаве:

$$m(Fe) = \frac{C_m V_m \times M_{Fe} \times V_{\text{общ}}}{V_{\text{ал}} \times 1000} = \frac{0.0453 \times 11.52 \times 55.85 \times 0.2000}{0.0100 \times 1000} = 0.5829 \text{ г}$$

Массовая доля железа в сплаве:

$$\omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m_{\text{сплава}}} \cdot 100\% = \frac{0.5829}{0.6998} \cdot 100\% = 83.30\%$$

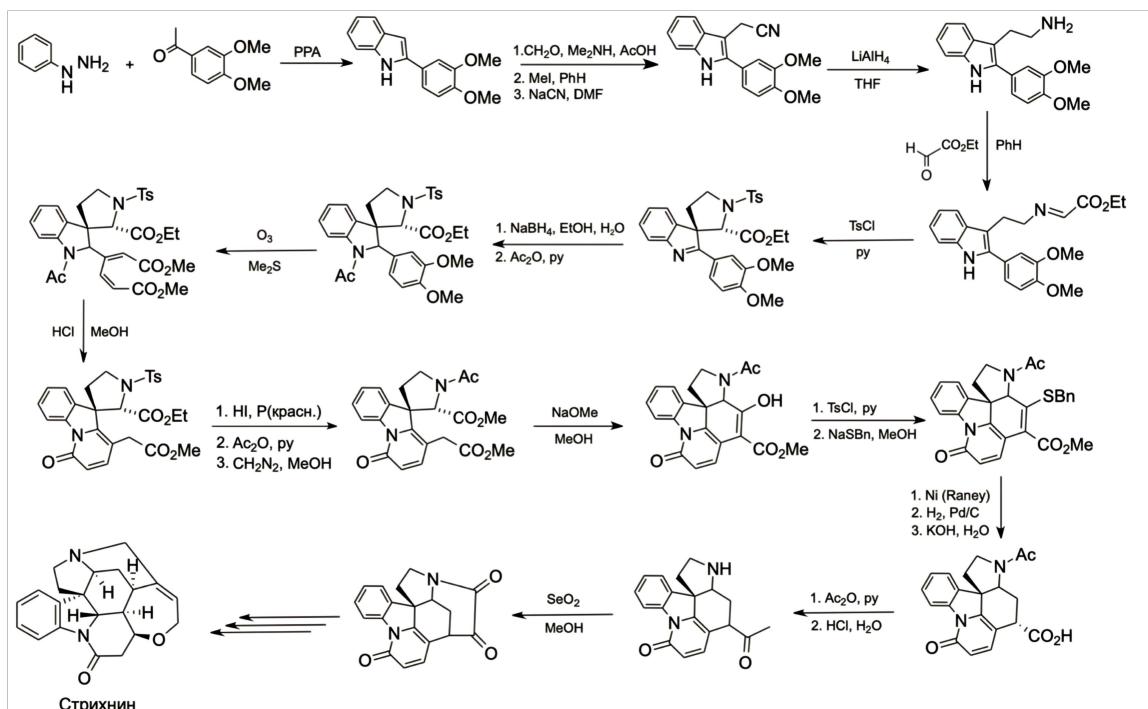
3 балла за верный расчёт. Итого 6 баллов за пункт.

Задача №8. Что убило Александра Македонского?

Автор: Тайшыбай А.

8.1 (13 балл)

Соединение A образуется в результате реакции синтеза индола по Фишеру в присутствии полифосфорной кислоты. Далее A подвергается реакции Манниха с последующим метилированием амино-группы и нуклеофильным замещением четвертичной аммонийной соли циано-группой в результате чего образуется соединение B. Восстановление циано-группы соединения B алюмогидридом лития приводит к образованию соединения C, который реагируя с этилглиоксилатом, дает основание Шиффа D. Депротонирование пиридином азота соединения D в индольном кольце вызывает нуклеофильную атаку по сопряженной цепи с образованием E. Имин E восстанавливается борогидридом натрия с последующей защитой амино-группы в соединение F. Озонолиз F приводит к образованию G. Снятие защитной группы в G дает возможность протекать реакции нуклеофильного замещения (амидная связь) с замыканием цикла в H. Соединение I образуется в результате конденсации Дикмана (внутримолекулярная конденсация Кляйзена), а перевод гидроксо-группы в хорошую уходящую группу с помощью тозилхлорида позволяет инициировать реакцию сопряженного нуклеофильного замещения, которая начинается с присоединения по Михаэлю, и получить соединение K. K, в свою очередь, подвергается снятию серосодержащего остатка, катализитическому гидрированию и основному гидролизу карбоксильной группы. Соединение L образуется в результате реакции Дакина-Веста и кислотного гидролиза. Реакция L с диоксидом селена является окислением по Райли.



За каждую правильную структуру 1 балл. Стереохимия не учитывается.

8.2 (1 балла)

1. Уменьшение финансовых затрат
2. Увеличение конечного выхода
3. Увеличение чистоты конечного соединения

4. Уменьшение отходов (растворители, побочные продукты, силикагель и т.д.)
5. Уменьшение количества используемых реагентов
6. Уменьшение риска образования токсичных побочных продуктов
7. Желание применить современные подходы (асимметричный гомогенный катализ, клик-химия и т.д.)

Две любые причины из списка или на усмотрение жюри, если другая предлагаемая причина валидна. За каждую причину 0.5 баллов.

8.3 (2 балла)

Сначала рассчитаем степень ненасыщенности соединения:

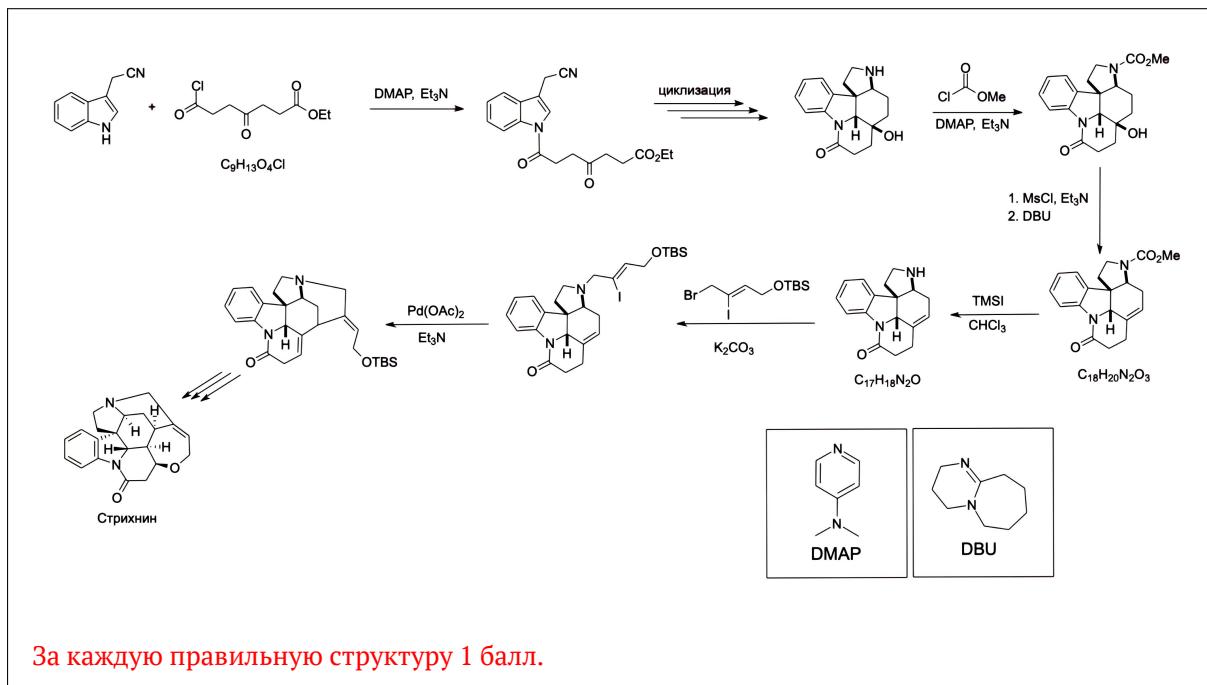
$$HDI = \frac{2 * C + 2 - H - Cl}{2} = \frac{2 * 9 + 2 - 13 - 1}{2} = 3$$

Значение 3 говорит о наличии трех двойных связей/тройной и двойной связей/ трех циклах/ тройной связи и цикле/ двух двойных связях и цикле.

Рассматривая 1Н ЯМР, можно заметить, что все протоны расположены в регионе насыщенных связей, то есть винильные протоны отсутствуют. Триплет при 1.15 ppm имеет интегральную интенсивность 3Н - (-CH₃) группа около (-CH₂-) группы. Квартет с интегральной интенсивностью 2Н имеет самое большое значение химического сдвига, значит эффект экранирования минимален -(-CH₂-) группа около (-CH₃) и кислорода (хлор образует лишь одну связь). О связи метиленовой группы и метильной группы также можно узнать из значения константы J = 7.1 Hz, так как значения одинаковы и значит взаимодействуют друг с другом. Отсюда несложно предположить, что фрагмент (-O-CH₂-CH₃) является частью сложноэфирной группы (-C(O)-O-CH₂-CH₃). В регионе 2.63-2.89 ppm можно заметить мультиплет с интегральной интенсивностью 8Н - особенность углеродных цепей из -CH₂- групп. Более того мы имеем 4 триплета с одинаковыми значениями константы J = 7.5 Hz, что указывает на одинаковые взаимодействия. Такое возможно лишь в случае двух изолированных фрагментов (-CH₂-CH₂-). Так как предположительно углеродная цепь состоит из двух изолированных диметиленовых фрагментов и сложноэфирной группы, оставшаяся часть молекулы может содержать лишь двойные связи с кислородом. Таким образом хлор является частью ацилхлоридной группы. Структура представлена в следующем пункте. За структуру 1 балл. За правильность рассуждений 1 балл.

8.4 (6 балла)

После нахождения N в предыдущем пункте, заметно, что соединение O является результатом реакции нуклеофильного замещения ацилхлоридной группы, где DMAP является катализатором такого типа реакций. Соединение P также образуется в результате реакции нуклеофильного замещения, и имеет защитную группу на атоме азота. Последовательный перевод гидроксо-группы в хорошую уходящую группу с помощью тозилхлорида и бимолекулярное элиминирование (E2), катализируемое диазобициклоундекеном, приводит к образованию Q. Снятие защитной группы с атома азота с помощью триметилсилил иодида, напоминая реакцию декарбоксилирования Крапчо, дает соединение R. Далее R реагирует по SN2 механизму, замещая атом брома, и превращается в соединение S. Наконец, S переходит в T в результате реакции Мизороки-Хека, где в качестве гомогенного катализатора выступает комплекс палладия.



За каждую правильную структуру 1 балл.